

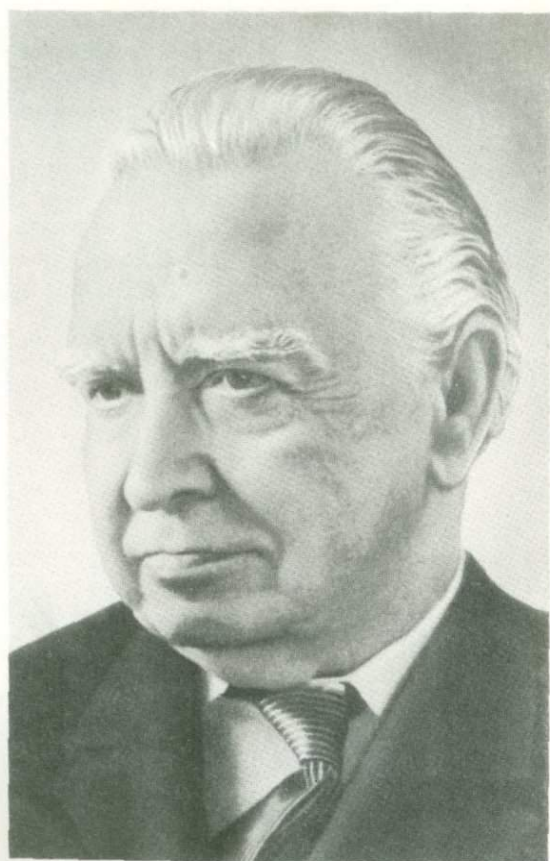
Академия наук
СССР



РАЗДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕМЕНТОВ
И ИЗОТОПОВ
В ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССАХ

Издательство · Наука ·

Академику
Александру Павловичу
ВИНОГРАДОВУ –
ученому и человеку





Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт геохимии
и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

18427



Издательство
«Наука»
Москва
1979



Сборник содержит статьи, посвященные важнейшим геохимическим аспектам. Рассмотрены общие закономерности эволюции земной коры, динамическая модель геохимического цикла, особенности разделения и геохимии изотопов отдельных элементов — азота, кислорода, серы, углерода, стронция — в эндогенных и экзогенных процессах, геохимические особенности биогенных комплексов металлов и общие закономерности фотосинтетических реакций в биосфере, методические вопросы масс-спектральных исследований. Ряд статей посвящен планетологическим проблемам — исследованию геохимии газов, истории формирования поверхности Луны.

Сборник рассчитан на специалистов, интересующихся исследованиями по геохимии, изотопии, космохимии.

Ответственный редактор

доктор геолого-минералогических наук

профессор **В.В. ЩЕРБИНА**

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

*Утверждено к печати Институтом геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского*

Редактор *Тарасов Л.С.* Редактор издательства *Клинцева И.А.*

Художественный редактор *С.А. Литвак* Технический редактор *И.И. Джиоева*

ИБ № 16060

Подписано к печати 29.08.79. Т - 11749. Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 1
Усл.печ.л. 14,5. Уч.-изд.л. 16,3. Тираж 700 экз. Тип, зак 213. Цена 2р. 80к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90;
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник "Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах" подготовлен к печати учениками крупнейшего советского геохимика академика Александра Павловича Виноградова, которые в разное время на протяжении последних двадцати лет были приобщены им к разработке интересовавших его геохимических проблем. Многогранность научных устремлений Александра Павловича Виноградова всегда была неотъемлемой чертой его характера, его деятельности. Не менее важным была его способность поиска нового — новых задач, новых направлений в науке — и умение акцентировать внимание на главных, ключевых вопросах. Становление Института геохимии и аналитической химии как крупнейшего академического учреждения, завоевавшего общемировую известность, произошло под непосредственным влиянием Александра Павловича как руководителя и научного организатора. Создание на основе Биогеохимической лаборатории АН СССР комплекса лабораторий, разрабатывавших важнейшие направления геохимической науки, обеспечило ведущее положение института в области геохимических знаний.

Черты Александра Павловича как ученого наиболее полно отражены в работах его лаборатории. История ее неразрывно связана с эволюцией его научных взглядов, научных устремлений. Под их непосредственным влиянием происходило формирование лаборатории. Поэтому, хотя ядром ее явилась изотопная ячейка, унаследованная еще от Биогеохимической лаборатории АН СССР, постепенно на протяжении более чем двадцати лет в состав ее включались группы, работавшие по разным геохимическим направлениям. Позднее ряд их них оформились в самостоятельные лаборатории, продолжавшие углублять разработку направлений, заложенных в лаборатории геохимии изотопов.

Зародившись еще в довоенные годы, изотопное направление работ особенно решительно было развито в лаборатории А.П. Виноградова в конце сороковых — начале пятидесятих годов. В это время в круг интересов Александра Павловича были включены геохимия изотопов серы, углерода, инертных газов, свинца. Им эти работы были впервые поставлены в Советском Союзе. Получили дальнейшее развитие работы по фотосинтезу и геохимии изотопов кислорода. Среди последних сформировалось два направления — одно собственно геохимическое и другое, связанное с изучением палеотемператур древних морских бассейнов. На основе изотопных работ и в тесной связи с ними были развиты исследования по геохронологии и радиоуглеродному датированию. Развивая все эти работы, Александр Павлович всегда ставил перед изотопными исследованиями генетические задачи. Он видел в этих методах важнейший геохимический инструмент, позволяющий осветить те стороны природных процессов, которые не могли быть познаны с помощью иных подходов. Другой стороной в этих исследованиях было решение задач об изотопных равновесиях, о физико-химическом обосновании изотопных методов в геохимии, о значимости этих равновесий в природе. Разработка основ геохимии изотопов в различных природных процессах, основ геохронологической шкалы докембрия и позднечетвертичного времени — важнейший итог этих работ.

Начав крупные геохимические исследования с изучения химического элементного состава морских организмов и геохимии редких и рассеянных элементов в почвах и водах, к середине пятидесятих годов Александр Павлович направляет свое внимание на закономерности распределения химических элементов в главных типах пород литосферы Земли и в различных ее оболочках. Вопросы химического строения нашей планеты, связи его с космосом, с метеоритами получают дальнейшее освещение в ряде его работ. Размышления над механизмами дифференциации земного вещества приводят его к весьма плодотворной идее о подобии такого процесса механизму зонного плавления, широко используемого в то время в технологии очистки металлов и полупроводников от примесей. Дальнейшая разработка этих идей вылилась в работы по химической эволюции Земли и ее оболочек. Большой комплекс изотопных, аналитических и экспериментальных методов был использован Александром Павловичем для обоснования геохимических особенностей формирования оболочечного строения Земли. Работы по изучению зонного плавления вещества мантии и распространению принципов этого механизма на иные геохимические процессы сформировались как одно из важных научных направлений и успешно развиваются в настоящее время.

Помимо исследований глобальных эндогенных процессов, под руководством Александра Павловича нашли весьма широкое развитие исследования геохимии изотопов в гидротермальных и магматических процессах, разнообразных процессах рудообразования, осадкообразования и метаморфизма, наконец, процессов, протекающих в гидросфере и атмосфере. Дегазация мантии, геохимия инертных газов, азота, газовый баланс Земли — все привлекало внимание ученого. Во всех этих процессах изотопные отношения являются хорошей меткой геохимической специфики, меткой направленности реакций, источников вещества, участвующего в природных геохимических преобразованиях. Ряд работ этого направления продолжают развиваться как наиболее актуальные и перспективные. Большое внимание уделялось Александром Павловичем разработке методик и повышению прецизионности исследований.

В конце шестидесятих годов Александром Павловичем было развито новое широкое направление научного поиска — исследование Луны и планет. Начиная с первых полетов автоматических станций, сначала орбитальных, а потом садившихся на Луну, Венеру, Марс, он пристально следит за этими работами и направляет их. Большая программа исследований лунного вещества выполнялась под его руководством на основе материала, доставленного советскими автоматическими станциями "Луна-16" и "Луна-20". Новые геохимические аспекты различия распространенности элементов на Луне и Земле привлекли внимание Александра Павловича к проблеме ранних этапов эволюции планет и условиям формирования протопланетного вещества. Серия станций, достигших Венеры, а потом и опустившихся на нее, дала возможность оценить состав венерианской атмосферы, представить температуру и давление на поверхности этой необычной планеты. Эти выводы имели исключительно важное значение, поскольку впервые были получены достоверные сведения, показывающие своеобразие условий геохимических процессов на поверхности Венеры. Химизм планетных тел Солнечной системы становится одним из основных направлений, разрабатываемых Александром Павловичем. Решение задач о дифференциации планетного масштаба с неизбежностью привело его к разработке проблем химического состава первичного вещества планет, а отсюда и, к рассмотрению геохимии допланетного вещества, к процессу аккреции и физико-химическим условиям его протекания. Многие последние работы Александра Павловича были посвящены этой серьезной научной проблеме.

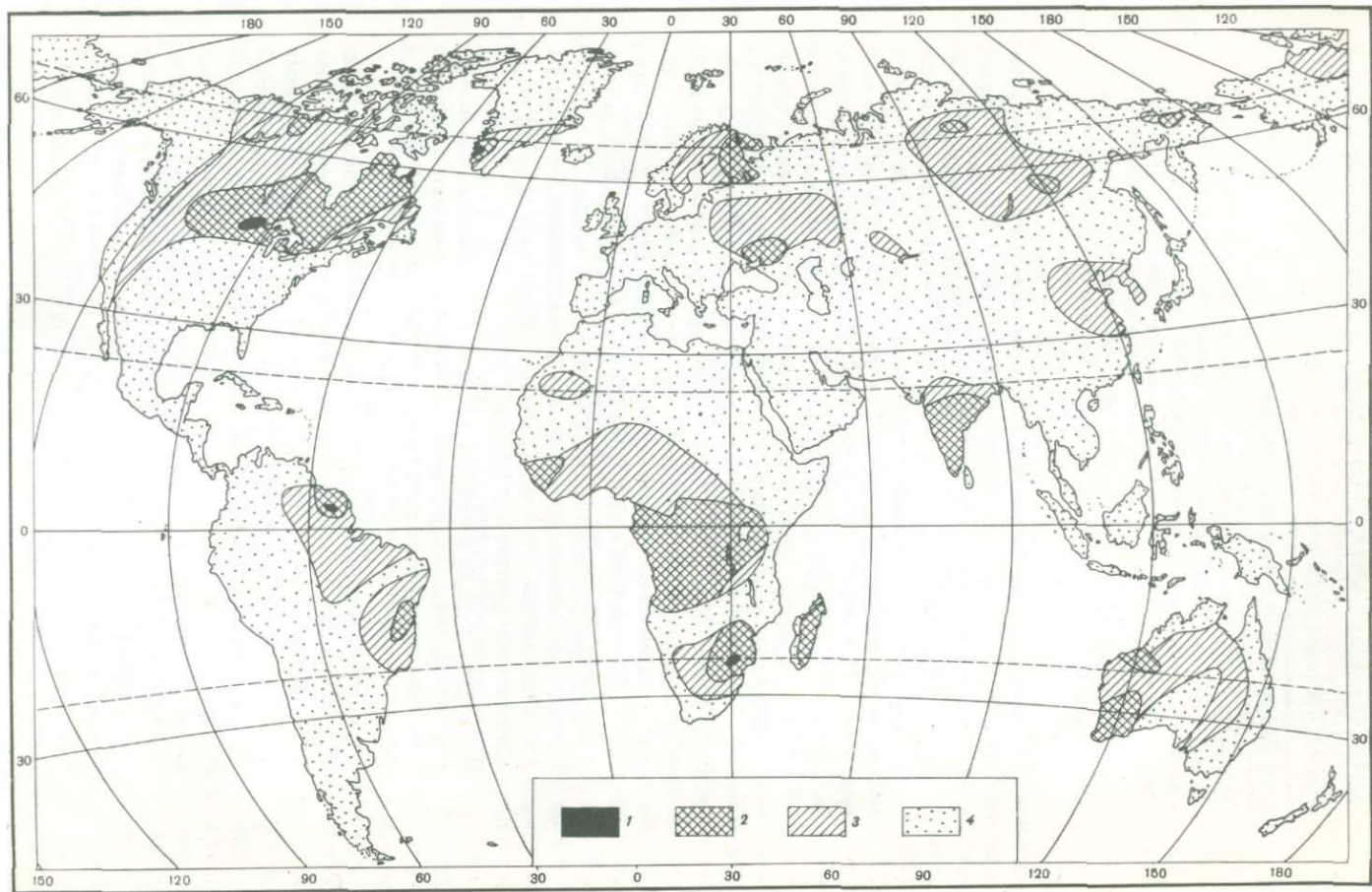
Отдавая должное памяти своего руководителя, составители сборника постарались отразить в нем главные направления работы в последние годы, желая тем самым еще раз подчеркнуть многосторонность научных поисков Александра Павловича и значимость его научного наследия.

ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗЕМНОЙ КОРЫ

А. И. ТУГАРИНОВ, Е. В. БИБИКОВА

Согласно современным представлениям сиалическая кора континентов возникла путем выплавления из мантии. Однако сам процесс выплавления рассматривается разными исследователями весьма различно. Прежде всего дискуссионным является состав мантии, из которой при частичном плавлении происходило выплавление первичной коры. По мнению Л.В. Дмитриева [4], подобная исходная для выплавления базальтов мантия отвечала по составу лерцолиту, а остаточными продуктами плавления являлись гарцбургиты. Шварцер и Роджерс [17] рассматривают в качестве исходной магмы щелочные оливиновые базальты, отличающиеся удивительным постоянством в различных частях земного шара. Большинство американских и южноафриканских исследователей придерживаются мнения о первоначальной толеитовой базальтовой магме, которая при дальнейшей дифференциации дала тоналитовые и трондjemитовые интрузии. Формирование современных континентов, отличающихся, согласно Р.М. Деменицкой [3], средней мощностью 35—40 км, происходило двустадийно: в результате первоначального выплавления базальтовой протокры и в ходе последующей геологической истории, заключающейся в дифференциации этой протокры при выветривании, осадконакоплении и гранитизации. Существует достаточно большое число работ А.П. Виноградова [2], А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского [6], А. Полдерварта [5], К. Хейера [14], Ф. Петтиджона [16], в которых подробно рассматриваются и обсуждаются геохимические модели земной коры, составы ее верхней и нижней частей.

В нашем сообщении мы предприняли весьма рискованную попытку, исходя из ранее сложившихся взглядов на образование земной коры, попытаться представить себе этот процесс во времени, пользуясь последними данными геохронологии, в частности геохронологии докембрия. Главный вопрос, который встал перед нами: был ли процесс выплавления земной коры одноактным или же он проходил многоэтапно? Как влияли геологические процессы, приводившие к дифференциации вещества коры, на ее состав в целом? Оставалась ли при этом земная кора закрытой системой или процессы дифференциации сопровождалась потерей части компонентов, опускавшихся в мантию (железо, магний, никель и др.), т.е. существовала в качестве системы открытой? Известно много работ, в частности Ю.А. Балашова [1], где с помощью такого чуткого индикатора, как редкие земли, доказывається, что баланс редких земель в различных породах



земной коры указывает в целом на ее толеитовый состав. Иными словами, при различных процессах миграции компонентов внутри земной коры, при преобразовании ее состава на различные мономинеральные породы — кварциты, известняки, железистые кварциты — в среднем она сохранила состав, отвечающий всем продуктам частичного плавления из мантийной магмы, которым она обязана своим существованием. Очевидно, ответ на вопрос об этапности формирования земной коры должна дать геохронология.

Согласно геохронологической шкале до недавнего времени выделялись следующие тектоно-магматические эпохи, имеющие более или менее доказанный глобальный характер:

- 1) родезийская 2600—2700 млн. лет назад,
- 2) беломорская 1900—2000 млн. лет назад,
- 3) гренвильская 1000—1100 млн. лет назад,
- 4) катангинская 600—650 млн. лет назад.

В последние годы в связи с ростом геохронологических знаний в ряде континентов — в Европе, Южной Африке, Гренландии, Северной Америке — установлены еще более древние образования, среди которых выделяются плутонические комплексы, дающие основание для продолжения вышеуказанной таблицы. Так, отчетливо намечается эпоха, датированная 3 млрд. лет назад: в пределах Украины это докриворожские плагииограниты — 3100 млн. лет, в Гренландии — гранодиориты, тоналиты, диориты и гнейсы серии Нёк — 3040 ± 90 млн. лет, в Южной Африке — добулаваинские гранитоиды — 3000 млн. лет, в Канаде — Йеллоунайфские гранодиориты — 3000 млн. лет. И наконец, самым существенным явилось обнаружение древнейших формаций, оцениваемых различного рода методами в 3700 млн. лет, обнаруженных в районе Миннесоты в Северной Америке — гнейсы Монтевидео и Мортон, затем в Гренландии — древний комплекс гнейсов Амитсок и формации Ишуа, в Балтийском щите — комплекс габбро-норитов Чуна-Волчьих тундр и в Южной Африке формации Онвервахт — Фиг — Три, в основании которых обнаружены также древние толщи аналогичного возраста. Пользуясь такой градацией происходивших событий, мы составили карту (см. рис. 1) с областями выходов докембрийских формаций и вычислили условно их площади. В первом приближении эта карта дает представление о характере возникавших первых континентов и последовательности их роста во времени. В соответствии с картой нами выполнен следующий грубый расчет, представленный в табл. 1.

В табл. 1 и на рис. 1 изображены последовательно нарастающие площади континентов от 3700 млн. лет назад до современного момента и нарастающая мощность континентов от минимальной в 10 км, существовавшей 3700 млн. лет назад, до современной в 40 км, которая, вероятно, установилась уже около 2000 млн. лет назад и с этого момента уже не увеличивалась. Хартом, Бруксом и др. [12, 13] отмечено, что протоко́ра представля-

Р и с. 1. Рост континентов по геохронологическим данным

1 — 3500 млн. лет назад; 2 — 3500—2600 млн. лет назад; 3 — 2600—2000 млн. лет назад; 4 — 2000—0 млн. лет назад

Т а б л и ц а 1

Характеристика континентов в различные эпохи

Этап	1	2	3	4	Всего
Возраст, млн. лет	3700	3700—2700	2700—2000	2000—0	
Площадь континента, млн., км ²	0,4	12,0	26,0	110,0	148,0
Мощность, км	10	20	40	40	
Состав					
$K = \frac{\text{гранит}}{\text{амфиболит}}$	0,1	1	2	4	

ла собой первичную пленку застывших лавовых базальтовых покровов, вероятно, подводного характера. В некоторых очагах их излияний в силу существовавшей асимметрии Земли эти покровы имели максимальную мощность по сравнению с окружающими пространствами. Именно в таких участках произошло зарождение первых континентов, выразившееся в концентрации радиогенного тепла непосредственно под покровами базальтов в силу повышенной их мощности, сопровождавшееся вторичным их расплавлением с образованием первых тоналитов, плагиогранитов, фиксированных в наиболее древних участках Земли. Состав этих формаций, представлявших собой результат как эффузивной подводной деятельности, так и специфического выветривания в условиях еще бескислородной атмосферы, отражают ныне изученные толщи Онвервахт (Южная Африка) и Ишуа (Гренландия).

По мнению Анхойзера [7], Бриджуотера [9], Гликсона [10] и многих других, эти наиболее ранние зеленокаменные формации представляют собой части океанической коры, обрамленной прорывающими их в более позднее время интрузиями тоналит-плагиогранитного состава, выплавленными при дифференциации базальтов, имеющими, как правило, возраст около 3000—2700 млн. лет. Сеттон и Уиндли [18] просто указывают, что древнеархейские толщи в Канаде, Лабрадоре и Южной Африке являются не чем иным, как захваченными участками океанической коры в процессе становления континентов. Харт [11], например, указывает на близость состава древних зеленокаменных образований и современных эффузивов океана, что, по его мнению, свидетельствует о сравнительно малых глубинах выплавления древних базальтов при становлении континентов.

В соответствии с реальными мощностями этих толщ, определяемыми несколькими тысячами метров, мы предположили, что эта первозданная кора к моменту начала расплавления собственно базальтов не превышала 10 км (этап 1, см. табл. 1). В то же время состав коры в целом определялся соотношением пород кислого и основного состава 1:10, как это следует из наличия в составе формаций этого времени пропластков фельзитов и появления первых интрузий субкислого состава. К моменту, характеризующему этап 2 в табл. 1, т.е. к 2700 млн. лет назад — к началу нижнего протерозоя, произошло существенное нарастание площади континентов до 12 млн. км², сопровождавшееся возрастанием мощности зем-



Р и с. 2. Региональное распространение кристаллических сланцев (черное) и гранитов (белое) в пределах одного из участков зеленокаменного пояса Канады (возраст 2700 млн. лет)

ной коры. Об этом можно судить по масштабам интрузивного процесса, продукты которого составили приблизительно 50% площади развития ранних зеленокаменных формаций более древнего возраста (см. рис. 2). Мы условно принимаем в этом случае мощность коры в 20 км, полагая, что размеры ее были промежуточными между ранней мощностью в 10 км и современной— 40 км. Каков был состав континентов в это время?

Принимая во внимание рис. 2, весьма типичный не только для района оз. Верхнего (Канада), но с явным успехом олицетворяющий то, что мы наблюдаем сегодня в Карелии, Южной Африке и других территориях архея, мы допускаем для архейских континентов средний состав, отвечающий соотношению граниты: амфиболиты = 1. Однако при этом с неизбежностью встает вопрос: как происходило выплавление кислых интрузий из базальтов? Где остальные продукты подобного выплавления? Если при исходном выплавлении базальтов из мантии лерцолитового состава мы полагали, что в мантии сохраняются реститы — гарцбургиты, то где же накапливались в земной коре сходные им остаточные продукты выплавления гранитоидов из базальтов и близких им по составу осадков? Мы считаем, что вправе предположить удаление части мафических компонентов — титана, железа, магния, в меньшей степени — кальция в глубинные части коры с фронтом базификации, сопровождающим такого рода процесс. Эта тенденция отчетливо прослеживается в табл. 2, в которой за лейкократовую составляющую в наших рассуждениях при рассмотрении данных табл. 1 мы приняли смесь ортогнейсов и парагнейсов докембрия, по Полдерварту [5], а за исходный состав протокоры — среднее между щелочными оливиновыми базальтами и толеитовыми базальтами,

Таблица 2

Характеристика состава континентов в разные эпохи (вес.%)

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Ортогнейсы и парагнейсы докембрия	70,5	0,5	14,6	1,8
Щелочные оливиновые базальты и толеитовые базальты	48,0	2,7	15,3	3,6
Состав континентальной коры на разных этапах развития Земли				
I	50,5	2,5	15,2	3,4
II	59,9	1,6	15,0	2,7
III	62,8	1,4	14,8	2,4
IV	66,0	1,0	14,8	2,2

по Шварцеру и Роджерсу [17]. Полученный состав континентов к концу архея (2700 млн. лет назад) достаточно близко отвечает составу земной коры в докембрии, опубликованному Холландом и Ламбертом [15], Тейлором и Полдервартом [5].

В дальнейшем полагая, что аналогичные рассуждения справедливы в грубом приближении и для эпохи рубежа между средним и нижним протерозоем (2000 млн. лет назад), а также и для последующего времени, когда глыбы континентов в основном были созданы и геологическая жизнь вступила в свое "нормальное" развитие, характеризовавшееся постепенным затуханием тектонических явлений, интенсивным развитием жизни, — мы приходим к выводу о том, что роль гранитных интрузий заметно возрастала. Это нашло отражение в характеристике этапов 3 и 4. Нарастающее участие гранитного магматизма и продуктов его выветривания в строении континентов в этапы 3 и 4 выразилось в нарастающем обогащении их лейкократовой составляющей. Состав континентов в целом в среднем оказался достаточно удовлетворительно сопоставимым с составом кристаллических пород, предложенным А.Б. Роновым и А.А. Ярошевским [6]. Вне всякого сомнения, если 1/4 часть современных континентов по площади сформировалась к 2000 млн. лет тому назад, 1/2 была сформирована к началу Гренвильского времени (1100 млн. лет назад), то около 3/4 площади современных континентов были созданы уже около 600 млн. лет назад к моменту Катангинской складчатости — началу фанерозоя. На последние 600 млн. лет падает развитие континентов главным образом в субширотной полосе, захватывающей южную часть Европы и среднюю часть Азии, а также обрамление Тихого океана. В целом, как это следует из табл. 1, в геологической истории Земли отчетливо наблюдаются две тенденции, свойственные химической эволюции ее континентов, по мере происходящего выплавления силикатической коры. Эти две тенденции заключаются в непрерывном возрастании содержаний SiO₂ и K₂O при уменьшении FeO, TiO₂, MgO, CaO при относительном постоянстве Al₂O₃.

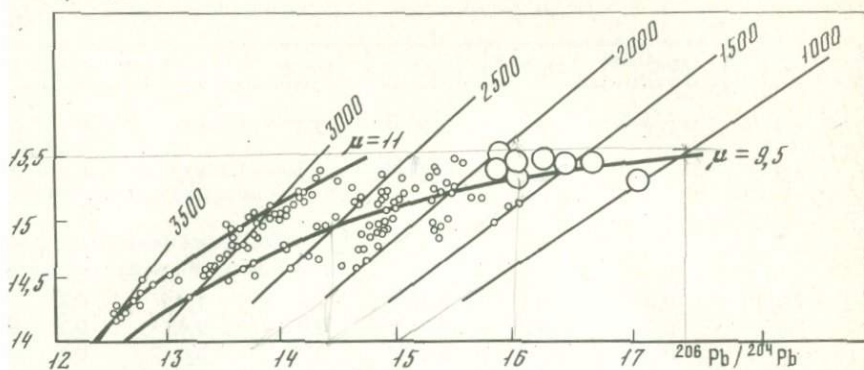
	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	2,0	0,1	1,2	2,0	3,3	4,0	0,1
	8,0	0,2	7,6	10,5	2,7	1,1	0,2
	7,5	0,2	7,0	9,7	2,8	1,4	0,2
	5,0	0,2	4,4	6,2	3,0	2,6	0,2
	4,0	0,1	3,3	5,0	3,1	3,0	0,1
	3,0	0,1	2,5	4,5	3,2	3,4	0,1

О том, что химический состав континентов не оставался неизменным, во всяком случае в своей верхней части, а видоизменялся достаточно направленно, говорят следующие данные. Согласно экспериментальным измерениям Харта [11], древняя мантия и ее производные отличаются высокими содержаниями цезия. Артом и Хенсоном [8], Ю.А. Балашовым [1] и др. суммированы огромные материалы, наглядно иллюстрирующие высокие обогащения тяжелыми редкими землями, в частности европием, наиболее древних эффузивов основного состава. Гликсон [10], Сеттон и Уиндли [18] подчеркивали, что архейские толеитовые базальты отличаются более высокими отношениями Fe/Mg, заметно более низким содержанием калия, чем современные. Аналогичным показателем древних вулканитов архейского возраста служило отношение Sr/Mg, отличавшееся большими значениями, указывающими на связь с мантией. Общеизвестно изотопное отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, низкие значения которого также отвечают значительной глубинности и древности образования эффузивов и изверженных пород основного состава.

Гликсон [10] обратил внимание на то, что падение отношений Na/K, K/Rb и Sr/Rb в гранитах со временем указывает на возрастание мощности коры и направленности ее развития.

И наконец, картину направленного развития собственно земной коры хорошо проследить по эволюции изотопного состава свинца, в первую очередь рудного, от первых рудопоявлений глубокого докембрия до многообразия свинцовых месторождений фанерозоя. На рис. 3 эволюция изотопного состава свинца рудных месторождений дана в координатах ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb — ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Наиболее древние рудопоявления свинца, не дающие еще промышленных месторождений, относятся к временному интервалу 3500—2600 млн. лет назад. Интересной особенностью этого этапа является то, что все свинцы принадлежат кривой накопления с $\mu = 11-12$, свидетельствуя тем самым о высоком отношении урана к свинцу в источнике свинца. Действительно, зеленокаменные толщи прото-

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



Время возникнове-
ния Земли

Эпохи:

Миннесотская

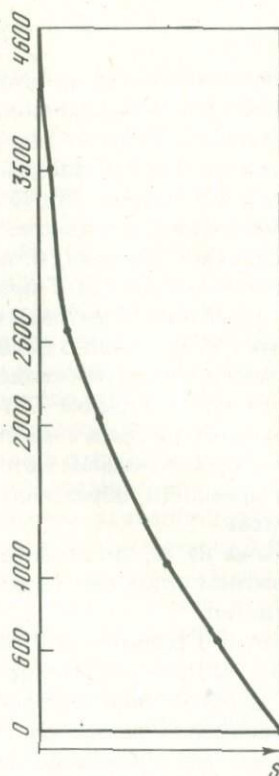
Родезийская

Беломорская

Гренвиллская

Катангцинская

Современный
момент



Р и с. 3. Диаграмма эволюции
изотопного состава свинца руд-
ных месторождений в координ-
атах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Большие кружки соответствую-
ют группам точек на графике

Р и с. 4. Кривая превраще-
ния океанической коры в кон-
тинентальную во времени

S — рост площади конти-
нентальной коры

континентов, к которым тяготеют данные рудопроявления, в силу специ-
фического механизма своего образования отличаются сравнительно слабой
дифференциацией и достаточно высоким содержанием редких и рас-
сеянных элементов. Однако начиная с 2500 млн. лет назад в силу резкого
изменения условий осадкообразования в древних континентах Земли
происходило усиленное накопление карбонатных толщ и связанное с

ними обособление значительных концентраций свинца. Это накопление свинца, происходившее при значительно меньшей концентрации урана, создало в дальнейшем крупнейшие промышленные месторождения стратиформного типа, такие, как Сулливан (Канада), Завар (Индия), Брокен Хилл, Мак Артур (Австралия), изотопный состав свинца которых отвечает кривой накопления с $\mu = 9$, т.е. говорит о достаточно низком содержании урана в источнике рудного вещества. Таким образом, с начала нижнего протерозоя началась не только интенсивная дифференциация состава континентов, но и возникновение геохимических провинций, усложнение которых происходило нарастающим темпом к современному моменту.

В заключение мы полагаем, что предложенный рядом исследователей двухступенчатый механизм образования земной коры — две стадии выплавления: одна — базальтов из мантии, вторая — интрузий гранитного состава из базальтов и продуктов их выветривания внутри земной коры — великолепно объясняют условия становления современной земной коры. Этот процесс, сводившийся к превращению океанической коры в континентальную, шел во времени в нарастающем темпе, как об этом наглядно свидетельствует кривая на рис. 4. Данный процесс развития, расширения континентов, сужения геосинклиналей, отражает постепенную утрату нашей планетой тектонической энергии, ей ранее свойственной, приводящей к разрастанию огромных инертных плит континентов. В геохимическом выражении этот рост континентов сопровождается перерождением их состава (пренебрегая местными локальными накоплениями осадков, обогащенными различными компонентами), приводящим к существенному обогащению верхней части земной коры SiO_2 , Na_2O , K_2O при стабильном поведении Al_2O_3 и заметном обеднении ее TiO_2 , $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, MgO по сравнению с древними их ядрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балашов Ю.А., Туранская Н.В., Братишко Р.Х. Зональность распределения редкоземельных элементов в океанах. — Геохимия, 1974, № 5.
2. Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
3. Деменицкая Р.М. Основные черты строения коры Земли по геофизическим данным. Л.: Гостоптехиздат, 1961.
4. Дмитриев Л.В., Уханов А.В., Шараськин А.Я. К вопросу о составе вещества верхней мантии. — Геохимия, 1972, № 10.
5. Пондерварт А. Химия земной коры. — В кн.: Земная кора. М.: ИЛ, 1957.
6. Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Химическое строение земной коры. — Геохимия, 1967, № 11.
7. Anhauser C.R. The geology and geochemistry of the archaean granites and gneiss of the Yohannesberg — Pretoria Dome. — Geol. Soc. S. Afr. Spec. Publ., 1973, 3.
8. Art J.G., Hanson G.N. Quartz diorites derived by partial melting of eclogites or amphibolite at mantle depths. — Contrib. Mineral Petrol., 1972, 37, N 1.
9. Bridgewater D., Escher A., Yackson G.D., Taylor F.C., Windley B.F. Development of the Precambrian shield in West Greenland, Labrador and Baffin island. — Amer. Ass. Petrol. Geol. Memoir., 1973, 19.
10. Glickson A.Y. Early Precambrian evidence of a primitive ocean crust and island nuclei of sodic granites. — Geol. Soc. Australia J., 1973, 20, pt 1.

11. *Hart S.R.* Sr-isotope and LIL element geochemistry of archean greenstone belts. Abstracts Inter. Conf. on Geology and Geochemistry of the oldest archean rocks, 1974.
12. *Hart S.R., Brooks C., Krogh T.E., Davis G.L.* Ancient and modern volcanic rocks. A trace element model. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970, **10**.
13. *Hart S.R., Erlank A.Y., Koble E.Y.D.* Sea floor basalt alteration: some chemical and Sr-isotopic effects. — *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1974, **44**.
14. *Heier K.S.* A model for the composition of the deep continental crust. — *Fortschritte der Mineralogie*, 1973, **50**.
15. *Holland Y.C., Lambert R.St.* Major element chemical composition of shields and the continental crust. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, **36**, N 2.
16. *Pettijohn A.Y.* The archean of the Canadian Shield. — In: *Studies in Mineralogy and Precambrian Geology*, 1972.
17. *Schwarzer R.R.* A worldwide comparison of alkaly olivine basalts and their differentiation trends. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1974, **23**.
18. *Sutton J., Windley B.F.* *Natural Science Progress*. Oxford, 1974.
19. *Windley B.F., Nerd R.K., Bowden A.A.* The Fiskenaasset Complex, West Greenland. — *Grönlands Geologiska Undersogase*, 1973, **16**, H. 12.

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА

А. А. ЯРОШЕВСКИЙ

Согласно широко распространенным представлениям, которые в особенности аргументированы работами А.П. Виноградова [8, 9, 11, 12 и др.], вещество земной коры является продуктом дифференциации мантии. Главнейшей формой поступления мантийного вещества в наружные оболочки планеты считается внедрение магматических масс (и сопровождающих продуктов) мантийного происхождения [9]. В дальнейшем ювенильное (исходное) вещество включается в мощный круговорот, сопровождающийся глубоким преобразованием его и формированием совершенно новых групп пород — осадочных и метаморфических, которые в этом смысле можно рассматривать как характерные именно для земной коры образования. Сам факт существования этих групп пород свидетельствует о неустойчивости первичной формы мантийного вещества в условиях земной коры, в особенности на ее поверхности, и о закономерном комплексе процессов, действующих собственно в пределах земной коры и формирующих наблюдаемую ее химическую структуру. Цикл преобразования вещества земной коры в последовательной совокупности процессов выветривания магматических, метаморфических и осадочных пород, переноса и отложения осадочного материала, его метаморфизма и отчасти последующего палингенеза и магматизма подчинен законам миграции элементов, сопровождающейся их разделением и глубокой дифференциацией, и поэтому его обычно отождествляют с геохимическим циклом [7]. Таким образом, общая картина химической эволюции Земли, по крайней мере ее оболочек, непосредственно доступных наблюдению, определяется законами двух фундаментальных процессов планетарного масштаба: во-первых, дифференциацией глубинного вещества и выносом продуктов к поверхности планеты, и, во-вторых, преобразованием (тоже сопровождающимся дифференциацией) этого вещества в условиях земной коры. В этой работе предпринята попытка исследовать общие законы круговорота вещества в геохимическом цикле земной коры.

Представление о земной коре в целом и ее отдельных частях различного происхождения (различных группах пород) как динамической системе сложилось главным образом благодаря работам В.И. Вернадского и А.П. Виноградова, особенно подчеркнувших огромную роль живого вещества в формировании характерных особенностей пород земной коры, которые прослеживаются вплоть до самых глубинных коровых образований. В частности, опираясь на данные по изотопному составу кислорода,

А.П. Виноградов [10] показал роль низкотемпературных (в условиях биосферы) обменных равновесий между кварцем (и другими силикатами) и водой в формировании обогащенного изотопом ^{18}O вещества гранитов. Законы жизни такой динамической системы должны однозначно отражаться в определенных ее особенностях. Как будет ясно из дальнейшего, непосредственную информацию об этих законах несут химические составы отдельных групп горных пород, а также возможная их эволюция в ходе геологического времени. Простейшим выражением этих взаимоотношений является идея о геохимическом балансе, к которой обращались многие геохимики и которая утверждает закономерные связи между средними составами различных групп пород земной коры, а также гидросферы (см. [16, 33]).

Идея геохимического баланса в ее классической (гольдшмидтовской) постановке не использует в явном виде представления о геохимическом цикле, рассматривая лишь часть его — *направленное преобразование первичных (магматических) пород в осадочные*. При такой постановке проблемы оказалось возможным связать геохимические особенности пород с рядом параметров, характеризующих процесс выветривания и осадкообразования. В частности, Мид [45], Кларк [30], Гольдшмидт [16] и их последователи, рассматривая распределение элементов в системе магматические породы — осадочные породы — океан, попытались рассчитать общее количество осадков, образовавшихся в ходе выветривания первичных кристаллических пород континентов, и относительные пропорции различных типов осадочных пород. Однако Барт в 1952 г. [2] и в более поздних работах [3, 4, 28], возвращаясь к мыслям В.И. Вернадского [7], показал, что вещества, участвующие в геохимическом цикле, многократно в течение истории Земли проходили через различные резервуары (океан, осадки, метаморфические и магматические породы) и расчет типа Мида—Кларка—Гольдшмидта может дать в лучшем случае только оценку минимального количества вещества, участвующего в геохимическом круговороте (см. [12]). И действительно, оценка реального количества осадков, образовавшихся в течение последних 1,5 млрд. лет и сохранившихся к настоящему времени, привела к цифре, более чем в три раза превышающей результат Гольдшмидта: около 1100 млн. км³ по данным измерений [23] и около 330 млн. км³ методом геохимического баланса [16]. С другой стороны, Барт обратил внимание на то, что закономерности распределения элементов в горных породах, несомненно связанные с общим балансом вещества, должны отражать законы динамики геохимического цикла.

УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА

Обычно принимаемая схема круговорота вещества в земной коре показана на рис. 1. Для каждого компонента в любом резервуаре можно написать уравнение баланса массы

$$\frac{dm_i^a}{dt} = \frac{dm_i^{a \text{ in}}}{dt} - \frac{dm_i^{a \text{ out}}}{dt}, \quad (1)$$

где dm_i^a/dt — изменение массы компонента a в резервуаре i , $dm_i^{a \text{ in}}$ /



Р и с. 1. Схема геохимического цикла

18481
 dm_i^a/dt и $dm_i^{a\text{out}}/dt$ — скорость поступления и ухода компонента a в резервуаре i соответственно. Это уравнение утверждает очевидное положение, что изменение массы компонента в резервуаре возможно только, если поступление и уход его не равны друг другу. Дальнейшим шагом является предположение (см. [51, 26, 27, 43]), что скорость перехода компонента a из резервуара i в резервуар j пропорциональна его массе в первом резервуаре, т.е.

$$\frac{dm_{ij}^a}{dt} = \lambda_{ij}^a m_i^a, \quad (2)$$

причем $dm_i^{a\text{out}}/dt = \sum_j dm_{ij}^a/dt$. Это предположение, вероятно, недостаточно очевидно, но для некоторых случаев можно привести разумные соображения в его пользу. Например, логично считать, что чем больше (относительно) масса данного типа породы, тем обычно больше ее обнажающаяся на поверхности суши площадь и тем больше вклад этой породы в общий снос в океан. Также логично полагать, что чем больше масса осадков, накопившихся в геосинклинальных прогибах, тем больше затем сформировалось за их счет метаморфических пород, т.е. скорость образования последних была относительно выше. Можно также привести физико-химические соображения [26, 27] в пользу аналогичной связи между концентрацией (массой) элемента в океанической воде и скоростью его перехода в осадок. По крайней мере представляется, что предположение (2) в первом приближении является достаточно приемлемым. Параметр λ_{ij}^a в уравнении (2) имеет ясный физический смысл, указывая, какая доля массы компонента в резервуаре покидает его в единицу времени:

$$\frac{dm_{ij}^a/dt}{m_i^a} = \lambda_{ij}^a$$

Используя связи типа (2), можно теперь написать систему уравнений (1) для каждого компонента во всех резервуарах:

$$\begin{aligned} \frac{dm_1^a}{dt} &= -\lambda_{12}^a m_1^a + \lambda_{21}^a m_2^a + \lambda_{31}^a m_3^a + \lambda_{41}^a m_4^a + \lambda_{m1}^a m_m^a \\ \frac{dm_2^a}{dt} &= \lambda_{12}^a m_1^a - \lambda_{21}^a m_2^a - \lambda_{23}^a m_2^a \\ \frac{dm_3^a}{dt} &= \lambda_{23}^a m_2^a - \lambda_{31}^a m_3^a - \lambda_{34}^a m_3^a + \lambda_{43}^a m_4^a + (\lambda_{m3}^a m_m^a) \\ \frac{dm_4^a}{dt} &= \lambda_{34}^a m_3^a - \lambda_{43}^a m_4^a - \lambda_{41}^a m_4^a + \lambda_{m4}^a m_m^a \end{aligned} \quad (3)$$

(все обозначения понятны из рис. 1).

Уравнения (3) позволяют проанализировать закономерности динамики такой системы в целом, учитывая открытый характер цикла и поступление материала в систему из мантии. Однако законы поступления вещества определяются природой мантийных процессов и не связаны непосредственно с законами круговорота вещества в пределах земной коры. Поэтому целесообразно исследовать законы динамики геохимического цикла отдельно и рассматривать поступление мантийного вещества как внешнее "возмущение". Имея в виду именно задачу исследования собственных законов круговорота вещества в земной коре, в дальнейшем рассмотрим только случай с отсутствием поступления вещества из мантии, т.е. будем анализировать систему уравнений (3) при условии равенства нулю $\lambda_{m1}^a m_m^a$, $\lambda_{m3}^a m_m^a$ и $\lambda_{m4}^a m_m^a$. Анализ такой упрощенной системы уравнений показывает, что она обладает свойствами замкнутой марковской цепи и оказывается аналогичной описаниям целого ряда циклических физических процессов. Основной особенностью такой системы уравнений является стремление при достаточно больших значениях времени к стационарному решению, не зависящему от времени. На численном примере это свойство системы уравнений, описывающих круговорот вещества в геохимическом цикле, показал Шимазу [51]; аналогичное свойство уравнений, описывающих динамику осадочного цикла, отмечено автором [26, 27].

В стационарном режиме масса любого компонента в каждом резервуаре (и тем самым масса самих резервуаров) становится неизменной во времени, и скорость поступления вещества — равной скорости ухода. Если же отличаются от нуля члены, учитывающие поступление вещества из мантии, то массы компонентов и резервуаров асимптотически стремятся к функции поступления мантийного вещества во времени. Скорость приближения системы к стационарному (или асимптотическому) состоянию пропорциональна величине λ_{ij}^a , т.е. связана с темпом обмена вещества в резервуарах. И, как показано численными примерами Шимазу [51], а также при анализе аналогичных уравнений динамики осадочного цикла [26, 27], стационарное состояние практически достигается через интервал времени, равный 2—3 значениям $1/\lambda_{ij}^a$.

ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Рассмотрим теперь закономерности геохимического круговорота вещества, приняв предположение, что скорость перехода компонента из одного резервуара в другой (из осадочных пород в зоны выветривания и метаморфизма, из метаморфических пород в зоны выветривания и палингенеза, из магматических пород в зоны выветривания и метаморфизма¹) пропорциональна общей скорости процесса и концентрации компонента в первом резервуаре, т.е. приняв соотношение

$$\frac{dm_{ij}^a}{dt} = c_i^a \frac{dm_{ij}}{dt} \quad (4)$$

Подставляя вместо c_i^a (концентрации) величину m_i^a/m_i , получаем

$$\frac{dm_{ij}^a/dt}{m_i^a} = \frac{dm_{ij}/dt}{m_i} = \lambda_{ij}^a = \lambda_{ij} \quad (5)$$

Иными словами, динамические постоянные перехода всех компонентов из резервуара i в резервуар j — λ_{ij}^a одинаковы и равны параметру, характеризующему геологический процесс в целом. Отсюда, в частности, следует, что состав (соотношение компонентов) резервуара i и потока, его покидающего, одинаковы, переход из резервуара i в резервуар j осуществляется без химической дифференциации. Назовем такую модель геохимического цикла простейшей.

Принимая современное состояние вещества земной коры стационарным и полагая, что поступления из мантии нет, а точнее, предполагая, что скорость обращения вещества в коровом цикле высока по сравнению с темпом поступления вещества из мантии (см. [51]), можно, опираясь на геохимические данные, рассчитать параметры реального природного процесса. В стационарном состоянии из соотношений типа (3) получаем:

$$\begin{aligned} 0 &= -\lambda_{12} m_1 + \lambda_{21} m_2 + \lambda_{31} m_3 + \lambda_{41} m_4 \\ 0 &= \lambda_{12} m_1 - \lambda_{21} m_2 - \lambda_{23} m_2 \quad (6) \\ 0 &= \lambda_{23} m_2 - \lambda_{31} m_3 - \lambda_{34} m_3 + \lambda_{43} m_4 \\ 0 &= \lambda_{34} m_3 - \lambda_{41} m_4 - \lambda_{43} m_4 \end{aligned}$$

Из них только три являются независимыми, так как четвертое получается из трех остальных и условия постоянства массы всей системы. В эти уравнения входит 11 параметров, поэтому необходимы дополнительные сведения

¹ Для упрощения модели и однозначного выявления ее законов припишем такие же свойства и процессам перехода вещества из океана в осадки, что, естественно, заведомо не отвечает действительности, но не искажает существа модели.

ния, чтобы их можно было решить. Будем считать, что нам известны массы резервуаров. Для их оценки используем скорректированные новыми данными результаты измерений объемов осадочных, метаморфических и магматических пород осадочной оболочки в целом и гранитной оболочки континентов [22, 47, 23], полагая, что в круговороте вещества в земной коре прежде всего участвует вещество именно этих оболочек. В качестве массы океанического резервуара возьмем массу растворенных солей. Таким образом:

$$m_1 = 0,05 \cdot 10^{24} \text{ г,}$$

$$m_2 = 2,25 \cdot 10^{24} \text{ г,}$$

$$m_3 = 4,97 \cdot 10^{24} \text{ г,}$$

$$m_4 = 5,25 \cdot 10^{24} \text{ г.}$$

Примем далее во внимание, что результирующий поток вещества из метаморфического резервуара в магматический равен разности

$$\lambda_{34} m_3 - \lambda_{43} m_4 = \lambda_{34}^* m_3,$$

что позволяет опустить соответствующие члены в уравнениях (6), заменив их на произведение $\lambda_{34}^* m_3$. Примем также, что скорость поступления в океан вещества разрушающихся осадочных, метаморфических и магматических пород континентов пропорциональна обнажающимся их площадям, т.е. будем считать, что

$$\lambda_{21} m_2 : \lambda_{31} m_3 : \lambda_{41} m_4 = a : b : c, \quad (7)$$

где $a : b : c$ равно современным соотношениям площадей, которые приблизительно оценены в работе [21]:

$$a : b : c = 0,75 : 0,08 : 0,17.$$

Таким образом, теперь мы имеем 6 неизвестных ($\lambda_{12}, \lambda_{21}, \lambda_{23}, \lambda_{31}, \lambda_{34}^*, \lambda_{41}$) и пять независимых уравнений (6) — (7). Для решения этой системы используем оценку современной скорости денудации континентов (механической и химической): $175 \cdot 10^{14}$ г/год по данным Лопатина, 1950 [17], $33 \cdot 10^{14}$ г/год по данным Алекина, 1966 [1], $93 \cdot 10^{14}$ г/год по данным Джадсона, 1968 [39], $61 \cdot 10^{14}$ г/год по данным Гаррелса и Маккензи, 1972 [31].

Примем, что скорость сноса вещества в океан

$$\lambda_{21} m_2 + \lambda_{31} m_3 + \lambda_{41} m_4 = \lambda_{12} m_1 \approx 10^{16} \text{ г/год.}$$

Нет сомнения, что использованные оценки носят крайне приблизительный характер; с другой стороны, вряд ли можно полагать, что они отличаются от истинных более чем в 10 раз. Действительно, увеличение принимаемой массы метаморфических или магматических пород на порядок приведет к абсурдным цифрам, превышающим массу всей земной коры; нереально и уменьшение их на порядок. Точно так же пропорция магматических и метаморфических пород, оцененная по картам кристаллического фундамента платформы, может и не отвечать строго соотношениям

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов λ_{ij} и τ_i

Динамическая постоянная		Среднее время пребывания	
λ_{12}	$2,0 \cdot 10^{-7} \text{ год}^{-1}$	τ_1	$5,0 \cdot 10^6 \text{ лет}$
λ_{21}	$3,4 \cdot 10^{-9} \text{ год}^{-1}$	τ_2	$2,25 \cdot 10^8 \text{ лет}$
λ_{23}	$1,0 \cdot 10^{-9} \text{ год}^{-1}$		
λ_{31}	$1,7 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$	τ_3	$2,0 \cdot 10^9 \text{ лет}$
λ_{34}	$3,4 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$		
λ_{41}	$3,2 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$	τ_4	$3,0 \cdot 10^9 \text{ лет}$

этих пород в объеме гранитной оболочки, но нет никаких оснований увеличивать долю метаморфических (или магматических) пород в ней до 90–95%, что только в два раза выше или в 5–10 раз ниже принимаемых цифр. Учитывая эти соображения, можно считать, что приводимые ниже оценки динамических параметров геохимического цикла в пределах порядка величины отвечают истинным. Результаты основанных на всех этих данных расчетов показаны в табл. 1.

Анализ стационарных уравнений и результатов расчетов позволяет сделать два важных вывода.

1. Для характеристики стационарного состояния можно ввести величину τ_i — среднее время пребывания вещества в отдельных резервуарах [2, 28]. По определению это — величина, равная массе резервуара, деленной на количество ежегодно поступающего в него вещества (или ежегодно покидающего его, поскольку эти величины равны). Легко видеть, как эта величина связана с λ_{ij} :

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{1}{\lambda_{12}}, \\ \tau_2 &= \frac{1}{\lambda_{21} + \lambda_{23}}, \\ \tau_3 &= \frac{1}{\lambda_{31} + \lambda_{34}}, \\ \tau_4 &= \frac{1}{\lambda_{41}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Сопоставляя между собой уравнения в системе (6) и заменяя λ_{ij} на τ_i , можно получить соотношения:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\lambda_{21} + \lambda_{23}}{\lambda_{12}} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{\lambda_{31} + \lambda_{34}}{\lambda_{23}} = \frac{\tau_2}{\tau_3} \left(\frac{\lambda_{21}}{\lambda_{23}} + 1 \right),$$

$$\frac{m_3}{m_4} = \frac{\lambda_{41}}{\lambda_{34}} = \frac{\tau_3}{\tau_4} \left(\frac{\lambda_{31}}{\lambda_{34}} + 1 \right).$$

Или в общей форме:

$$\frac{m_i}{m_j} = \frac{\lambda_j}{\lambda_{ij}} = \frac{\lambda_j}{\lambda_i} \frac{1}{\lambda_{ij}/\lambda_i} = \frac{\tau_i}{\tau_j} \frac{1}{\mu_{ij}}, \quad (9)$$

где $\lambda_i = \sum_j \lambda_{ij}$ и $\mu_{ij} = \lambda_{ij}/\lambda_i$ — весовая доля потока из резервуара i в резервуар j в общем потоке вещества, покидающего резервуар i . Появление коэффициента $1/\mu_{ij}$ связано с разветвлением цепи обмена между резервуарами. Здесь надо заметить, что такая простая форма соотношений (9) связана с одной конкретной особенностью геохимического цикла (см. рис. 1): питание всех резервуаров, кроме океанического, происходит за счет только одного потока. В случае более сложной системы уравнения (9) значительно усложняются. Таким образом, относительная масса каждого резервуара пропорциональна среднему времени пребывания вещества в нем или обратно пропорциональна темпу прохождения вещества через данный резервуар. Тем самым соотношение масс резервуаров несет непосредственную информацию о скоростях природного процесса. Это основная особенность таких динамических систем, и она была использована для оценки величин λ_{ij} и τ_i .

Полученные значения τ_i (см. табл.1) показывают, что время пребывания вещества земной коры в резервуарах метаморфических и магматических пород приближается к возрасту Земли в противоположность времени пребывания в осадочной оболочке и океане. Это указывает на то, что вещество в глубинных резервуарах коры не достигло стационарного состояния и массу их нельзя принимать постоянной. Поэтому величины λ_{31} , λ_{34} и λ_{41} , рассчитанные при допущении стационарности, не отвечают истинным и могут быть использованы только для грубого сопоставления. С другой стороны, осадки и океан практически всегда должны были находиться в стационарном состоянии (см. [26, 27, 14]).

Интересно отметить, что величина времени пребывания вещества в магматических и метаморфических породах, близкая к возрасту Земли (2—3 млрд. лет), указывает, что их вещество в целом всего 1—2 раза прошло через цикл выветривания и осадкообразования. Если же в расчет включить еще и породы базальтовой оболочки материков, то это заключение усилится. Иными словами, можно сказать, что при современной скорости эрозии все вещество континентальной коры "еле успело" за всю историю Земли пройти стадию переработки в поверхностных условиях. Можно обратить внимание и еще на ряд заключений, вытекающих из сопоставления цифр табл. 1. Например, что скорость поступления осадков в зону метаморфизма в 3—3,5 раза меньше, чем в зону выветривания и переотложения; что разрушение метаморфических пород за счет их переработки в породы маг-

матические идет интенсивнее в два раза, чем разрушение их при выветривании и т.п. Однако, как бы ни были заманчивы эти оценки, которые, вероятно, никаким иным путем получить невозможно, было бы преждевременным на них настаивать, поскольку они в высшей степени зависят от численных значений исходных параметров, существенная неопределенность которых подчеркивалась выше.

2. Уравнения типа (9) можно написать и для каждого компонента в отдельности. Разделив такое соотношение на уравнение, связывающее массы резервуаров в целом, получим

$$\frac{m_i^a/m_j^a}{m_i/m_j} = \frac{\lambda_j^a/\lambda_{ij}^a}{\lambda_j/\lambda_{ij}} \quad (10)$$

Учитывая, что $m_i^a/m_j^a = c_j^a$ и $m_j^a/m_j = c_j^a$ и что в соответствии с (5) $\lambda_j^a = \lambda_{ij}$ и $\lambda_j = \lambda_{ij}$, имеем

$$c_i^a = c_j^a = \dots \quad (11)$$

и в соответствии с (4)

$$c_{ij}^a = c_{jk}^a = \dots \quad (12)$$

Отсюда следует, что составы всех твердых резервуаров земной коры (осадочных пород, метаморфических пород и магматических пород) должны быть одинаковыми и равными, в том числе составу потоков вещества, перетекающего из одного резервуара в другой. Эта особенность простейшей модели геохимического цикла, являющаяся также важнейшим ее свойством, позволяет сформулировать основной закон геохимического баланса (в рамках простейшей модели геохимического цикла): средние составы осадочных, метаморфических и магматических пород должны быть одинаковыми. Заметим, что именно в такой формулировке идея геохимического баланса трактуется в работах Ф. Кларка, В. Гольдшмидта и их последователей. Таким образом, в геохимии до сих пор фактически всегда использовалась простейшая модель геохимического цикла, хотя основные закономерности этой модели миграции элементов в земной коре никогда специально не исследовались и не обосновывались; они представлялись, вероятно, очевидными. Вывод об идентичности состава должен касаться всех компонентов, в том числе и натрия, поскольку океан в силу малой его емкости (малой массы) и быстрого темпа обновления его состава, как отмечал еще Барт [2], давно находится в стационарном состоянии и не влияет на средний состав формирующихся осадков [26, 27]. Очевидно, что и земная кора в целом должна иметь состав, равный составу главных групп горных пород (твердых резервуаров); более того, таким же средним составом должно обладать и вещество, формирующее земную кору и являющееся продуктом дифференциации мантии. Отсюда, в частности, вытекает, что несмотря на то, что стационарное состояние не могло быть достигнуто в целом в земной коре, составы различных резервуаров все равно должны быть идентичными.

Таблица 2

Средние химические составы главных групп пород земной коры (в вес.%)

Компонент	Все осадки (без эффузивов)	Осадки геосинклиналей (без эффузивов)	Осадочная толща геосинклиналей (включая эффузивы)
	[23]		
SiO ₂	44,18	47,30	48,93
TiO ₂	0,53	0,54	0,70
Al ₂ O ₃	10,71	11,92	12,88
Fe ₂ O ₃	2,83	2,35	2,51
FeO	1,90	2,29	3,06
	4,45*	4,40	5,32
MnO	0,24	0,10	0,11
MgO	2,80	2,64	3,11
CaO	15,97	14,11	12,72
Na ₂ O	1,51	1,26	1,65
K ₂ O	1,92	2,02	1,92
P ₂ O ₅	0,13	0,13	0,16
C _{орг}	0,62	0,61	0,47
CO ₂	12,42	11,08	8,68
S	0,37	0,26	0,22
Cl	0,27	0,15	0,12
H ₂ O	3,60	3,24	2,76
Сумма	100,00	100,00	100,00

* Общее содержание железа, рассчитанное на FeO.

2* Рассчитан средний состав магматических пород гранитной оболочки (щитов) и

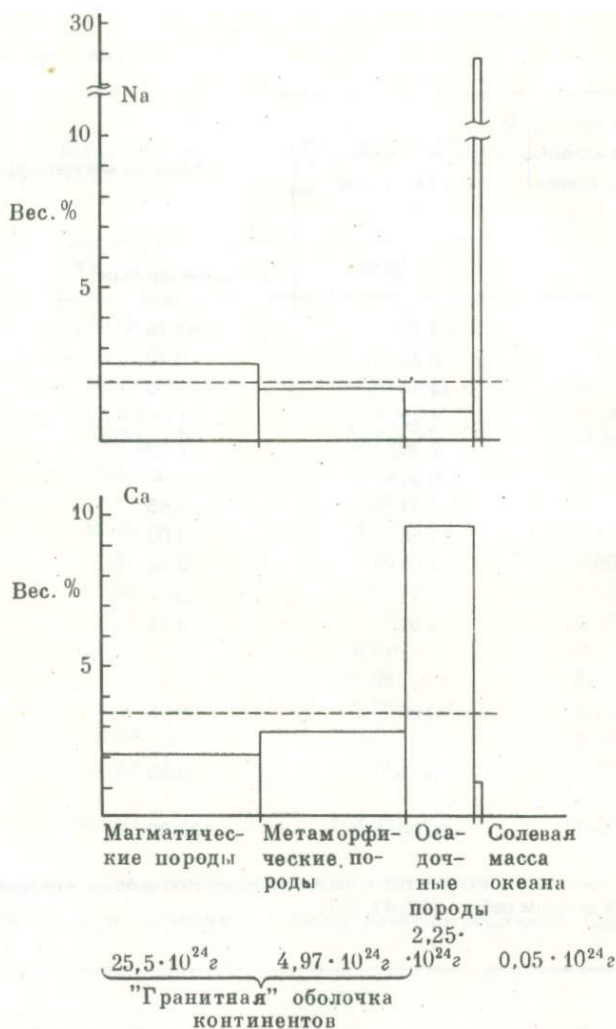
Однако сопоставление среднего состава главных групп горных пород земной коры (табл. 2) свидетельствует о (давно известном) систематическом различии их. Особенно это различие выявляется при сопоставлении состава осадочных и магматических пород, более других изученных и для которых имеются достаточно достоверные данные. Главное отличие — избыток в осадках кальция и недостаток натрия (рис. 2), что неоднократно отмечалось (см., например, [18, 2, 4, 22, 23]) и служило главной причиной расхождения оценок относительной распространенности карбонатных пород, полученных методом геохимического баланса и путем измерений реальных соотношений (табл. 3). Попытки свести как-то концы с концами путем различных пересчетов, предпринятых Хорном и Адамсом [38] и Ли [43], не могут быть приняты, так как они достаточно произвольно оперируют исходными данными: Хорн и Адамс приняли нереально низкую расп-

Метаморфические паралоруды щитов	Магматические поруды щитов	Средний состав магматических поруд	
		[20]	по нашим данным ^{2*} [53]
61,87	68,29	67,25	66,4
0,58	0,35	0,40	0,7
14,65	14,90	15,00	14,9
2,65	1,72	1,91	1,5
4,82	2,36	2,55	3,0
0,10	0,05	0,06	0,08
3,47	1,41	1,65	2,2
3,96	2,68	3,03	3,88
2,33	3,51	3,49	3,6
2,28	3,71	3,57	3,3
0,13	0,09	0,11	0,18
0,10	—	—	—
0,77	—	—	—
0,15	0,08	0,08	—
—	—	—	—
2,14	0,85	0,90	0,6
100,00	100,00	100,00	100,00

осадочной оболочки континентов с использованием объемных отношений и средних составов по данным работ [22, 47, 23].

ространенность карбонатов в складчатых поясах; Ли в качестве исходной поруды при формировании осадков принял не магматические поруды, что должно делать в соответствии с концепцией геохимического баланса, а средний состав земной коры, по Полдверарту [18]. Может быть два выхода из создавшегося положения: либо признать существующие данные не отражающими истинной картины распределения химических элементов в главных группах поруд земной коры, либо считать неверной теоретическую модель.

Трудно сомневаться в том, что за многие годы накопленные, неоднократно повторенные фактические данные отвечают действительности, хотя относительная пропорция поруд гранитной оболочки земной коры, конечно, до сих пор недостаточно хорошо известна (см. [22, 23]). Но ведь нужно либо уменьшить распространенность известняков (вообще карбона-



Р и с. 2. Распределение содержаний и масс натрия и кальция в главных группах пород земной коры и солевой массе океана. Штриховой линией показана средняя концентрация элементов в системе в целом

тов) в осадочной оболочке приблизительно в 3–4 раза, либо увеличить во много раз (!) относительную распространенность богатых кальцием магматических пород (базальтов), что приведет к резким противоречиям в балансе железа и магния. Поэтому приходится принять, что что-то неверное заключено в теоретической модели динамики геохимического цикла.

Таблица 3

Оценки относительной распространенности осадочных пород (в %)

Глины и сланцы	Пески и песчаники	Карбонаты (и эвапориты)	Автор и год	Ссылка
Метод геохимического баланса				
82	12	6	Мид (1907)	[45]
80	15	5	Кларк (1924)	[30]
91		9	Гольдшмидт (1933)	[16]
70	16	14	Холмс (1937)	[37]
83	8	9	Викман (1954)	[54]
95		5	Голдберг, Аррениус (1958)	[32]
83	10	7	Бротцен (1966)	[29]
71	12	15	Ли (1972)	[43]
Непосредственные измерения				
46	32	22	Лис, Мид (1915)	[42]
44	37	19	Шухерт (1931)	[48]
56	14	29	Кюнен (1941)	[41]
42	40	18	Крынин (1948)	[40]
60	20	20	Ронов (1948)	[19]
41*	43*	16*	Полдверт (1955)	[18]
60 ^{2*}	15 ^{2*}	25 ^{2*}	"	
33*	20*	47*	Виноградов, Ронов (1956)	[13]
53*	28*	19*	Хорн, Адамс (1956)	[38]
59 ^{2*}	36 ^{2*}	5 ^{2*}	"	
48,4*	23,1*	28,5*	Ронов, Ярошевский (1976)	[23]
48,7 ^{2*}	23,0 ^{2*}	28,3 ^{2*}	"	
48,46 ^{3*}	23,0 ^{3*}	28,4 ^{3*}	"	

* Платформы.
^{2*} Складчатые области.
^{3*} Осадочная оболочка континентов в целом.

СЛОЖНАЯ МОДЕЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Проблема, таким образом, заключается в том, что фактические данные свидетельствуют о химической дифференциации вещества земной коры с формированием резервуаров (главных групп горных пород) различного среднего химического состава, тогда как описанная модель не приводит к такой дифференциации.

Должно быть ясно, что учет реальной структуры различных резервуаров (их внутренней дифференцированности), так же как и признание более сложной связи между скоростями переноса в системе и массами резервуаров, но сохранение в силе соотношения (4), не ре-

шает проблемы. Единственная гипотеза [55], которая формально позволяет дать удовлетворительное решение, заключается в признании возможности разделения компонентов при переходе их из одного резервуара в другой. Математически это означает, что не выполняется соотношение (4), и вместо него мы должны написать

$$\frac{dm_{ij}^a}{dt} = \alpha_{ij}^a c_i^a \frac{dm_{ij}^a}{dt}, \quad (13)$$

где α_{ij}^a имеет смысл коэффициента фракционирования компонента при переходе из резервуара i в резервуар j :

$$\alpha_{ij}^a = \frac{c_{ij}^a}{c_i^a} \quad (14)$$

(c_{ij}^a — концентрация компонента a в потоке вещества из i в j). Примем величины α_{ij}^a не зависящими от времени. Такой подход фактически означает, что все компоненты ведут себя независимо на всех этапах цикла и каждый характеризуется своим средним временем пребывания в том или ином резервуаре. Иными словами, переход вещества из океана в осадок, из осадков — в зону выветривания (см. [14]) и в зону метаморфизма, из зоны метаморфизма — в зону палинггеза и магмообразования сопровождается каждый раз химической дифференциацией. Это свойство модели заставляет считать ее сложной моделью геохимического цикла. Мы должны теперь для каждого компонента записать свое уравнение типа (2):

$$\frac{dm_{ij}^a}{dt} = \lambda_{ij}^a m_i^a,$$

которое вместе с (13) приводит к связи

$$\lambda_{ij}^a = \frac{\alpha_{ij}^a c_i^a dm_{ij}^a / dt}{m_i^a} = \alpha_{ij}^a \frac{dm_{ij}^a / dt}{m_i} = \alpha_{ij}^a \lambda_{ij}^a. \quad (15)$$

Именно такой подход использован при анализе динамики осадочного цикла [26, 27], поскольку очевидное различие состава солевой массы океана и состава формирующихся осадков сразу потребовало введения коэффициента фракционирования (k_j в обозначениях, использованных в докладе на Геохимическом конгрессе); легко видеть, что выражение (8) в работе [27] тождественно уравнению (15) здесь.

В сложной модели геохимического цикла полностью сохраняет физический смысл величина λ_{ij}^a (и τ_i), которая связывает полный поток из резервуара (как сумму потоков компонентов) с полной массой резервуара (как суммой масс компонентов) и, как и прежде, вводится соотношением

$$\frac{dm_{ij}^a}{dt} = \lambda_{ij}^a m_i^a.$$

Выведем еще некоторые соотношения, важные для характеристики модели. Суммируя по всем потокам компонента a из резервуара i , можно записать

$$\sum_j \frac{dm_{ij}^a}{dt} = \sum_j \lambda_{ij}^a m_i^a = m_i^a \sum_j \lambda_{ij}^a = \lambda_i^a m_i^a$$

где $\lambda_i^a = \sum_j \lambda_{ij}^a$. Вводя величину α_i^a соотношением

$$\lambda_i^a = \lambda_i^a \lambda_j, \quad (16)$$

получаем с учетом (15):

$$\alpha_i^a = \frac{\lambda_i^a}{\lambda_j} = \frac{\sum_j \lambda_{ij}^a}{\sum_j \lambda_{ij}^a} = \frac{\sum_j \alpha_{ij}^a \lambda_{ij}^a}{\sum_j \lambda_{ij}^a} = \sum_j \alpha_{ij}^a \frac{\lambda_{ij}^a}{\sum_j \lambda_{ij}^a} = \sum_j \alpha_{ij}^a \frac{dm_{ij}^a/dt}{\sum_j dm_{ij}^a/dt}. \quad (17)$$

Или, иными словами, α_i^a представляет средневзвешенный по потокам коэффициент фракционирования компонента a , покидающего резервуар i .

Учитывая связь λ_{ij} и τ_j , вместо (16) можно записать

$$\tau_i^a = \frac{1}{\alpha_i^a} \tau_j. \quad (18)$$

Далее при анализе модели мы можем использовать уравнения типа (3) и (6), имея в виду только, что для каждого компонента и всего вещества резервуаров динамический параметр λ имеет разное значение.

Основные свойства такой динамической системы: стремление ее к стационарному состоянию и взаимосвязь между массой вещества (компонента) в резервуаре и средним временем пребывания его там — остаются прежними. Но в рамках сложной модели мы приходим к новым соотношениям, связывающим в стационарном режиме средние распространенности химических элементов в разных резервуарах. Действительно, на основании уравнений (10) и (16) можно написать

$$\frac{c_i^a}{c_j^a} = \frac{\alpha_j^a}{\alpha_i^a} \quad (19)$$

или конкретно:

$$\frac{c_1^a}{c_2^a} = \frac{\alpha_2^a}{\alpha_{12}^a}; \quad \frac{c_2^a}{c_3^a} = \frac{\alpha_3^a}{\alpha_{23}^a}; \quad \frac{c_3^a}{c_4^a} = \frac{\alpha_4^a}{\alpha_{34}^a} \quad \text{и т. п.}$$

Иными словами, мы приходим к выводу, что в этом случае средние содержания элемента в резервуарах не идентичны и отличаются друг от друга на коэффициенты, учитывающие фракционирование элементов при переходе из одного резервуара в другой. Уравнение (19) является основным уравнением геохимического баланса в сложной модели геохимического цикла. Отличие его от уравнения (11) — основного уравнения геохимического баланса в простейшей модели — очевидно. Опираясь на уравнение (19), можно в качестве общей тенденции указать на правило, что компо-

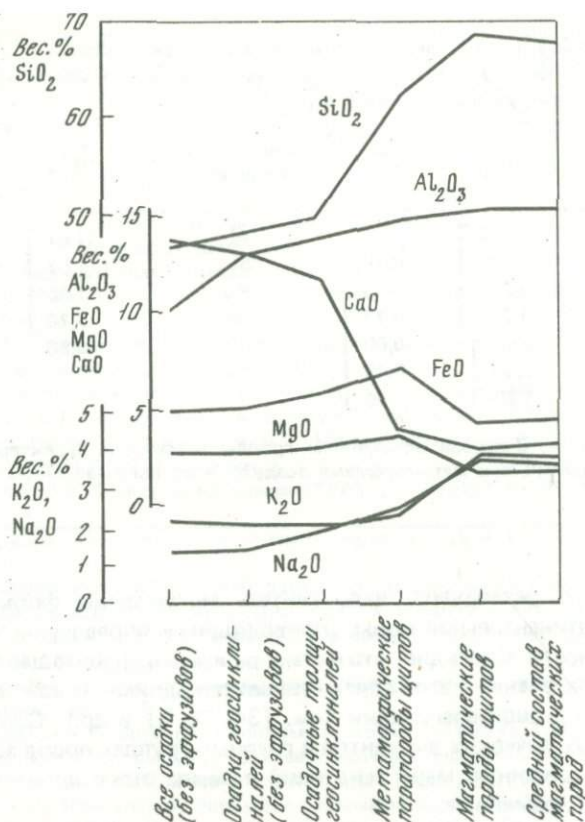
нент относительно накапливается в тех резервуарах, коэффициент фракционирования для которых меньше 1, и, соответственно, обедняет те, для которых он больше 1. Однако это правило, вообще говоря, может иметь исключения.

В сложной модели геохимического цикла составы потоков вещества между различными резервуарами также оказываются неидентичными друг другу и отличаются от состава резервуаров. Концентрация элементов в потоках, покидающих резервуар, связана с концентрацией в самом резервуаре простым соотношением (14). Но стационарное состояние цикла накладывает одно ограничение: должны быть тождественными средние составы потоков, поступающих в данный резервуар и покидающих его. Это условие непосредственно вытекает из уравнения (19), которое может быть переписано в виде

$$a_{ij}^a c_j^a = a_j^a c_j^a . \quad (20)$$

В этом уравнении справа написана средневзвешенная концентрация компонента a во всех потоках, покидающих резервуар j , а слева концентрация компонентов в потоке, поступающем в этот резервуар. Здесь снова надо отметить простую форму связи концентраций, как и в случае уравнения (9), которая обусловлена тем, что питание каждого резервуара горных пород происходит за счет только одного потока. Сформулированное выше качественное правило относительного накопления элементов в резервуарах позволяет, используя данные о среднем химическом составе главных групп пород земной коры (см. табл. 2), оценить относительные величины коэффициентов фракционирования различных элементов. Непосредственно сравнивая цифры табл. 2 (см. также рис. 2 и 3), можно прийти к заключению, что при переходе осадочных толщ в зону метаморфизма кальций (карбонат кальция) "задерживается" и концентрируется в осадочном резервуаре над "фильтром". Эта тенденция продолжается и при палингенезе. Наоборот, щелочные металлы, в особенности натрий, а также кремний, "обгоняют" другие компоненты на этапах метаморфизма и палингенеза, обогащая в результате (в среднем) магматические породы. Метаморфические породы характеризуются некоторым максимумом содержаний основных компонентов — железа и магния.

Можно привести некоторые результаты расчетов по уравнениям типа (6) коэффициентов фракционирования при переходе элементов из осадочных пород в метаморфические (α_{23}^a) и из метаморфических в магматические (α_{34}^a) (табл. 4). Эти расчеты выполнены в предположении, что разрушение осадочных, метаморфических и магматических пород в зоне выветривания и сноса в бассейны седиментации происходит без фракционирования, что позволяет приравнять величины динамических параметров λ_{ij}^a для всех элементов в этом процессе к общим параметрам λ_{ij} , оценка которых приведена в табл. 1. Использовались средние составы осадочных, метаморфических и магматических пород по данным табл. 2. Эти цифры позволяют численно иллюстрировать отмеченные выше общие свойства модели. Однако они носят совершенно предварительный характер, и на детальном их анализе останавливаться преждевременно. Можно отметить только, что эти закономерности, связывающие составы различных резер-



Р и с. 3. Распределение содержаний главных породообразующих элементов в осадочных, метаморфических и магматических породах. Построено по данным табл. 2.

вуаров, должны отражать существо процессов преобразования вещества в земной коре, о котором пока можно лишь догадываться. В связи с этим важны указания на некоторые тенденции перераспределения элементов при метаморфизме осадочных толщ [49, 50, 34–36, 46, 44, 6, 52 и др.], хотя в целом вопрос о неизохимическом характере регионального метаморфизма остается в высшей степени спорным (см. [15, 24, 25]). Полученные нами выводы являются аргументом в пользу закономерного изменения состава пород земной коры в процессе их метаморфизма и последующего палингенеза.

Признание относительной независимости поведения химических элементов в круговороте вещества земной коры в той форме, как это сделано в сложной модели геохимического цикла, предполагает возможность (и реальность) процессов перераспределения компонентов отдельных резервуаров, некоторого "перемешивания" их со стремлением к определенному устойчивому (стационарному) состоянию. В этом смысле геохимический круговорот вещества, совместно с процессами дифференциации

Таблица 4

Результаты расчетов коэффициентов фракционирования некоторых химических элементов и соединений при переходе из осадочных пород в метаморфические (α_{23}^a) и из метаморфических в магматические (α_{34}^a)

Элемент или соединение	α_{23}^a	α_{34}^a	Элемент или соединение	α_{23}^a	α_{34}^a
CO ₂	0,025	—	Al	1,61	1,02
H ₂ O	0,39	0,42	Si	1,57	1,09
SO ₃	0,22	0,53	K	1,68	1,57
Ca ³	0,27	0,77	Na	2,70	1,50
Mn	0,46	0,60	Ti	0,83	0,69
Mg	0,93	0,48			
Fe	1,20	0,59			

Примечание. Скобкой объединены группы элементов, характеризующиеся общностью поведения при метаморфизме осадков и палингенезе метаморфических пород.

внутри каждого резервуара, надо считать механизмом формирования структуры континентальной коры, приводящим к определенной ее химической зональности. Очевидно, что метаморфизм и последующее палингенное магмообразование в этой связи становится одним из важнейших коровых процессов дифференциации (см. [34, 35, 5] и др.). Соотношение концентраций химических элементов в главных группах пород земной коры дает количественную меру тенденций и темпа этого процесса в ходе геологического времени.

В рамках сложной модели геохимического цикла проблема геохимического баланса в ее классической постановке (уравнение (11) теряет смысл, и средний состав земной коры можно получить, только усредняя с учетом реальных объемных пропорций средние составы главных групп горных пород [18, 22, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, признание реальности различий среднего химического состава главных групп горных пород земной коры и анализ динамики геохимического цикла позволяют предположить сложный характер процессов преобразования вещества земной коры, отчасти независимое поведение (дифференциальную цикличность) различных химических элементов в геохимическом круговороте и постулировать химическое фракционирование вещества при метаморфизме осадков и палингенезе метаморфических толщ. Это заключение является главным выводом выполненного анализа. Оно приводит к ряду дальнейших следствий (например, важных для решения вопроса об источнике щелочей и кремния в процессах гранитизации, для проблемы низкой распространенности карбонатов в докембрийских метаморфических толщах, для проблемы баланса изотопов кислоро-

да в земной коре и др.) и позволяет обосновать идею о метаморфически-палингенной дифференциации вещества коры как главном механизме формирования ее структуры. Но здесь нет возможности эти сложнейшие вопросы рассматривать по существу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алекин О.А.* Сток растворенных веществ в Мировой океан. — В кн.: Тезисы докладов II Международного океанографического конгр., М.: Наука, 1966.
2. *Барт Т.* Теоретическая петрология. М.: ИЛ, 1956.
3. *Барт Т.* Идея о взаимоотношении осадочных и изверженных пород. — *Геохимия*, 1962, № 4.
4. *Барт Т.* Соотношение натрия в изверженных и осадочных породах. — В кн.: *Проблемы геохимии*. М.: Наука, 1965.
5. *Белоусов В.В.* Земная кора и верхняя мантия континентов. М.: Наука, 1966.
6. *Ведеполь К.Г.* Накопление легколетучих элементов в осадках; дегазация при метаморфизме. — В кн.: Труды I Международного геохимического конгресса. М.: ВИНТИ, 1973, т. IV, кн. 1.
7. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии (1934 г.) — Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1954, т. 1.
8. *Виноградов А.П.* Метеориты и земная кора. — *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 1959, № 10.
9. *Виноградов А.П.* Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
10. *Виноградов А.П.* Изотопные отношения в магматических горных породах. — В кн.: *Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса*. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
11. *Виноградов А.П.* О происхождении вещества земной коры. Сообщение 1. — *Геохимия*, 1961, № 1.
12. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967.
13. *Виноградов А.П., Ронов А.Б.* Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. — *Геохимия*, 1956, № 6.
14. *Гаррелс Р., Маккензи Ф.* Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1974.
15. *Глебовицкий В.А., Савельев А.А., Масковченко Н.А., Прияткина Л.А.* Проблема сохранения и изменения состава осадочных пород при метаморфизме и масштабы миграции вещества. — В кн.: Тезисы докладов, X Всесоюзного литологического совещания. М., 1973.
16. *Гольдшмидт В.М.* Основы количественной геохимии. — *Усп. химии*, 1934, 111, № 3.
17. *Лопатин Г.В.* Эрозия и сток наносов. — *Природа*, 1950, № 7.
18. *Полдерварт А.* Химия земной коры. — В кн.: *Земная кора*. М.: ИЛ, 1957.
19. *Ронов А.Б.* К вопросу о распространенности карбонатных пород. — *Докл. АН СССР*, 1948, 61, № 3.
20. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А.* Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ. — *Геохимия*, 1970, № 4.
21. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Ярошевский А.А.* К геохимической истории внешних оболочек Земли. — В кн.: *Очерки современной геохимии и аналитической химии*. М.: Наука, 1972.
22. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Химическое строение земной коры. — *Геохимия*, 1967, № 11.
23. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Новая модель химического строения земной коры. — *Геохимия*, 1976, № 12.
24. *Хильтова В.Я., Шулешко И.К., Савельев А.А.* Поведение петрогенных окислов и малых элементов при прогрессивном региональном метаморфизме осадочных пород. — Труды I Международного геохимического конгресса. М.: ВИНТИ, 1972, т. III, кн. 1.

25. Хильтова В.Я., Лобач-Жученко С.Б., Петров Б.В., Крылов И.Н., Шулешко И.К. Проблема сохранности первичного химического состава пород при региональном метаморфизме. — В кн.: Тезисы докладов X Всесоюзного литологического совещания. М., 1973.
26. Ярошевский А.А. Динамика осадочного цикла. — В кн.: Тезисы докл. I Международного геохимического конгресса. М., 1971, т. II.
27. Ярошевский А.А. Динамическая модель осадочного цикла. — В кн.: Труды I Международного геохимического конгресса. М.: ВИНТИ, 1973, т. IV, кн. 1.
28. Barth T.F.W. The geochemical evolution of continental rocks. A model. — In: Origin and distribution of the elements. Oxford: Pergamon Press, 1968.
29. Brotzen O. The average igneous rock and the geochemical balance — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, **30**, N 9.
30. Clarke F.W. The data of geochemistry. — U.S. Geol. Surv. Bull., 770, 1924.
31. Garrels R.M., Mackenzie F.T. A quantitative model for the sedimentary rock cycle. — *Marine Chemistry*, 1972, **1**, N 1.
32. Goldberg E.D., Arrhenius G.O.S. Chemistry of Pacific pelagic sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1958, **13**, N 2/3.
33. Goldschmidt V.M. *Geochemistry*. Oxford, Clarendon Press, 1954.
34. Heier K.S. Metamorphism and the chemical differentiation of the crust. — *Geol. Förh. Stockh. Förh.*, 1965, **87**, H. 2.
35. Heier K.S. A model for the composition of the deep continental crust. — *Forschr. Mineralogie*, 1973, **50**, H. 2.
36. Heier K.S., Adams J.A.S. Concentration of radioactive elements in deep crustal material. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, **29**, N 1.
37. Holmes A. *The age of the Earth*, London, 1937.
38. Horn M.K., Adams J.A.S. Computer-derived geochemical balances and element abundances. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, **30**, N 3.
39. Jadson S. Erosion of land — or what's happening to our continents? — *Amer. J. Sci.*, 1968, **56**, N 5.
40. Krynin P.D. The megascopic study and field classification of sedimentary rocks. — *J. Geol.*, 1948, **56**, N. 2.
41. Kuenen P.H. Geochemical calculations concerning the total mass of sediments in the Earth. — *Amer. J. Sci.*, 1941, **239**, N. 2.
42. Leith C.K., Mead W.J. *Metamorphic geology*. New York, 1915.
43. Li Y.H. Geochemical mass balance among lithosphere, hydrosphere and atmosphere. — *Amer. J. Sci.*, 1972, **272**, N 2.
44. Marowsky G., Wedepohl K.H. General trends in the behavior of Cd, Hg, Tl and Bi in some major rock forming processes. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, **35**, N 12.
45. Mead W.J. Redistribution of elements in the formation of sedimentary rocks. — *J. Geol.*, 1907, **15**, N. 2.
46. Mehnert K.B. Composition and abundance of common metamorphic rock types. — In: *Handbook of geochemistry*. V. i. Berlin: Springer-Verlag, 1969.
47. Ronov A.B., Yaroshevsky A.A. Chemical composition of the Earth's crust. — In: *Amer. Geophys. Union Geophys. Monograph* 13, 1969.
48. Schuchert Ch. The age of the Earth. — *Bull. Nat. Res. Council*, 1931, N 80.
49. Shaw D.M. Trace elements in pelitic rocks. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, **65**, N 12.
50. Shaw D.M. Geochemistry of pelitic rocks. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1956, **67**, N 7.
51. Shimazu Y. On the dynamic model of the geochemical cycle. — *Icarus*, 1967, **6**, N 1.
52. Sighinolfi G.R. Investigations into deep crustal levels: fractionating effects and geochemical trends related to high-grade metamorphism. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, **35**, N 10.
53. Wedepohl K.H. Composition and abundance of common igneous rocks. — In: *Handbook of geochemistry*. V. I. Berlin: Springer-Verlag, 1969.
54. Wickman F.E. The "total" amount of sediment and the composition of the "average igneous rock". — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1954, **5**, N 3.
55. Yaroshevsky A.A. Dynamics of the geochemical cycle. — *Abstracts Intern. Geol. Congress. XXIV session, Montreal, 1972*, 238.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЦИКЛ АЗОТА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В. Ф. ВОЛЫНЕЦ

Несмотря на небольшие запасы азота в биосфере ($\sim 10^{10}$ т) по сравнению с атмосферой ($3,86 \cdot 10^{15}$ т) и осадочными породами ($\sim 10^{15}$ т), именно взаимодействие живого вещества с N_2 играет главную роль в процессе круговорота поверхностного азота в пределах земной коры. Существование больших резервуаров азота в атмосфере и литосфере целиком определяется процессами, протекающими в биосфере. В тридцатых годах В. И. Вернадским было высказано предположение, что история азота в биосфере и в окружающих ее геологических оболочках может быть представлена в виде динамического равновесия, непрерывно существующего и выражающего отношение живого вещества к азоту в разрезе биосферы. Сейчас мы уже можем не только подтвердить эту идею, но и попытаться обосновать ее количественными расчетами. С этой точки зрения мы рассмотрим геохимическое поведение различных форм азота, вовлеченных в основные циклические процессы: цикл молекулярного атмосферного азота в биосфере; цикл в атмосфере химически связанного азота, возникающего в результате жизнедеятельности биосферы, и круговорот захороненного с органическим веществом поверхностного азота в литосфере с возвратом его обратно в атмосферу.

ЦИКЛ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА В БИОСФЕРЕ

Азот — элемент, без которого невозможно существование живого вещества на нашей планете. Запас растительной (и живой) пищи для ее обитателей зависит в основном от имеющихся ресурсов химически связанного азота. Несмотря на то, что за время существования Земли выделились огромные (по сравнению с массой биосферы) количества азота, образовавшие атмосферу, биосфера в своем развитии постоянно ощущает недостаток в азотном питании. Это заставило живые организмы биосферы бережно относиться к уже накопленным органическим веществам запасам связанного азота. Поэтому основным процессом движения азота в биосфере является его переход от одной химической формы к другой в замкнутом цикле. Постоянная смена химических форм азота является источником энергии для многих организмов, начиная от микроорганизмов и кончая высокоорганизованными формами жизни. Накопленные в почве запасы связанного азота являются источником питания высших растений, откуда связанный азот может поступать и в организ-

мы животных. Растения и животные, отмирая, дают начало погребенному с органическим веществом азоту, находящемуся главным образом в аминокислотах. В процессе аммонификации органических остатков азот органических соединений переходит в аммонийную (аммиачную) форму. Последняя с помощью микроорганизмов из рода *Nitromonas* переходит в нитритную форму. Другая группа микроорганизмов, представителем которой является *Nitrobacter*, завершает окисление аммиака до нитрата. Полученный в процессе нитрификации нитрат усваивается растениями и цикл движения азота в биосфере замыкается. Главными соединениями неорганического азота в почвах являются нитрат, аммоний (и в редко встречающихся условиях нитрит). Поведение этих двух компонентов в почве совершенно различно. Если нитрат является легко подвижным соединением, не сорбируется минералами почвы и остается в растворе в воде состоянии, то аммоний легко хемосорбируется глинистыми минералами, хотя это не мешает ему в определенной обстановке легко окисляться до нитрата. Часть аммония в почвах ведет себя подобно калию, может изоморфно замещать ионы щелочей в глинистых минералах и находится в прочно связанном состоянии, входя в структуру минерала. Распределение этого связанного азота зависит от количества и типа глинистых минералов. По степени захвата аммония минералы можно распределить в следующий ряд: вермикулит > иллит > монтмориллонит > каолинит [72]. Прочно связанного аммония может содержаться от 1 до 10% от общего азота в почвах и до 50% в субпочвах [72]. Такое различие в подвижности нитрата и аммония предопределяет источники азотного питания растений. С энергетических позиций аммонийная форма азота является предпочтительной, так как валентность азота в ней одинакова с валентностью азота в аминокислотах. Тем не менее нитратная форма является основным источником азотного питания растительности, в силу своей подвижности, несмотря на необходимость траты дополнительной энергии, связанной с восстановлением нитрата растением.

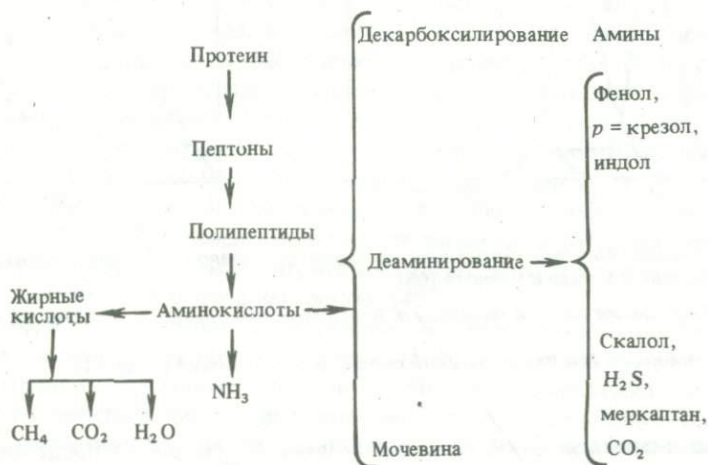
Несколько по-иному протекает этот цикл в океане. Так же как и в почвах, азот в океане находится в нескольких формах: органической, нитратной, аммонийной и молекулярной. Следует отметить, что океан в отношении источников азотного питания является закрытым резервуаром. Количество различных азотсодержащих соединений в океанической воде составляет [67]:

	Азот, 10^9 т
Молекулярный азот в виде N_2	22000
Химически связанный в виде	
нитрата	570
аммиака и нитрита	10
Растворенный органический	340
Сумма химически связанного азота	920

С другой стороны, годовая потребность в азотном питании составляет $10 \cdot 10^9$ т, что примерно в 100 раз меньше общей массы химически связанного азота в океане [4, 6]. Содержание азота, приносимого в океан со стоками рек и осадками, достигает $3 \cdot 10^7$ т [13, 69]. Это примерно в 300 раз меньше годовой потребности в азоте.

Органический азот обязан своим происхождением разложению органического вещества отмершего фитопланктона и органического детрита, а точнее — разложению протеинов, входящих в состав органических остатков. Средний химический состав протеинов следующий (вес. %): 50–55 С, 6–7 Н, 20–23 О и 12–19 N.

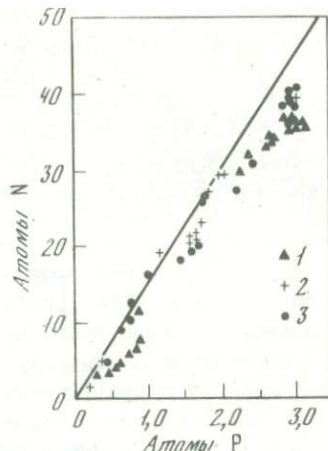
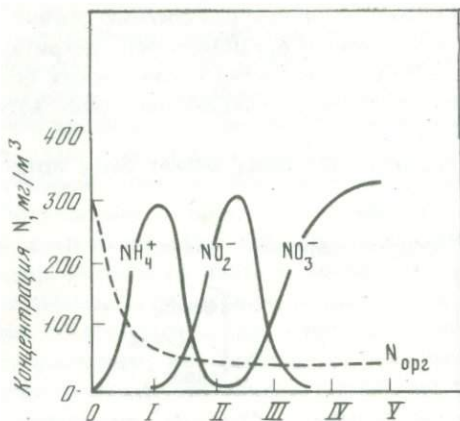
Схема распада протеинов в природных условиях может быть представлена в следующем виде [37]:



Парк и др. [61] исследовали концентрацию 17 растворенных аминокислот в глубинных водах, пользуясь методами хроматографии на ионообменных смолах. В морской воде наиболее распространены следующие аминокислоты: глутаминовая и аспарагиновая, лизин, серин, аланин, лейцин и валин, которые распределены в большом интервале глубин сравнительно равномерно, и в достаточно заметных количествах. Наряду с другим растворенным органическим веществом они также могут быть адсорбированы и войти в состав глубоководных морских осадков.

В отличие от других аминокислот у аспарагиновой кислоты деаминирование протекает обратимо. Для существования аспарагиновой кислоты равновесная концентрация иона аммония не должна снижаться ниже $2,7 \cdot 10^{-3}$ М. При концентрации аммония выше этой величины будет происходить образование аспарагиновой кислоты из продуктов разложения органического вещества (температура 25°). Таким образом, наличие в океане аспарагиновой кислоты определяет нижнюю границу концентрации аммония [41]. Подобная равновесная концентрация аммония в океане примерно на порядок превышает наблюдаемые содержания NH_4 . Таким образом, аминокислоты в океане являются неустойчивыми соединениями азота, и их существование непрерывно поддерживается процессами разложения органического вещества.

Источником неорганических форм азота являются как разложение органического вещества, так и привнос в океан за счет речного стока и осадков. При разложении органического вещества в океанах азот освобождается в основном в форме аммиака, который затем окисляется



Р и с. 1. Выделение азотсодержащих веществ при разложении фитопланктона в аэрируемой морской воде и темноте [68]

Р и с. 2. Отношение азота к фосфору в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах

1 — Тихий океан; 2 — Атлантический океан; 3 — Индийский океан [35]

сначала до нитрита и затем до нитрата (рис. 1). На рис. 1 представлена схема химических форм азота при разложении фитопланктона в аэрируемой морской воде в условиях контролируемого эксперимента [70]. В дополнение к процессам разложения, азотистый материал поступает в океаническую воду из выделений живых организмов, в основном виде полипептидов и в меньших количествах в виде амидов. Можно представить себе цикл азота в океане следующим образом [49]:



Соотношение между различными неорганическими формами азота определяется целым рядом причин. Это и изменение концентрации аммония, нитрита, нитрата, в морской воде в зависимости от глубины, места и сезона. Это — и потребление их фитопланктоном, следствием чего, в частности, является факт удивительного постоянства отношения азота к фосфору, который также поглощается живым веществом. Это отношение

равняется 15:1 и остается постоянным для Атлантического, Тихого и Индийского океанов (рис. 2) [67]. Это — и деятельность микроорганизмов, которые не только окисляют аммиак до нитрата, фиксируют молекулярный азот, восстанавливают нитрат до аммиака и, в некоторых случаях до молекулярного азота, но и используют газообразный азот, аммиак, мочевины, нитрит и нитрат для построения бактериальных клеток.

Морские бактерии в процессе своей жизнедеятельности подвергают превращениям растительные и животные остатки и выделяют простые химические компоненты, такие, как CO_2 , H_2S и NH_3 . Благодаря этому остаточные концентрации растворенного органического углерода поддерживаются на относительно низком и постоянном уровне. Содержание органического связанного азота и углерода редко превосходит 3 г/м^3 в открытом океане. Среди продуктов жизнедеятельности зоопланктона также содержатся аммиак и фосфаты. При изучении роли фотохимических процессов в небактериальном окислении аммиака установлено, что фотохимическое окисление не имеет значения, в то время как фотохимическое восстановление нитрита возможно, хотя его вклад в морской цикл неорганического азота неизвестен [48].

Основной флуктуаций в содержании нитратного азота являются сезонные изменения, особенно в зоне шельфа. Как правило, уменьшение концентрации неорганического азота является результатом активности фитопланктона, но она восстанавливается при разложении органического вещества и при вертикальном перемешивании, при котором на поверхность транспортируются дополнительные количества азота. Обычно максимальные летние концентрации нитрата устанавливаются в непосредственной близости от осадков на дне и составляют от 70 до 210 мг/л. Зимой концентрации выравниваются и могут превышать 140 мг/л. Иное распределение нитрата на участках восходящих глубинных вод в прибрежных зонах с узкими континентальными шельфами. Здесь летом концентрация $\text{NO}_3^- - \text{N}$ может превышать 210 мг/л, достигая 350 мг/л [70].

В поверхностных водах концентрация аммиачного азота достигает 28 мг/л. По данным Харриса, приведенным в работе [70], аммиачный азот, половина которого относится к продуктам жизнедеятельности планктона, обеспечивает приблизительно 75% ежедневной потребности в азоте для фитопланктона. В приповерхностной зоне океана летом концентрация аммиачного азота равняется и даже превосходит содержание нитратного и нитритного азота. Но с глубиной содержание нитрата становится преобладающим. Зимой роль $\text{NH}_3 - \text{N}$ как источника азотного питания в океане сводится к минимуму. Концентрация нитрита является незначительной по сравнению с нитратом и меньшей, чем содержание $\text{NH}_3 - \text{N}$. С увеличением глубины концентрации $\text{NO}_3^- - \text{N}$ и $\text{NO}_2^- - \text{N}$ растут, достигая для нитрита максимума на глубинах 75–125 м. С дальнейшим увеличением глубины содержание NO_3^- остается тем же самым. С целью сопоставления концентраций различных форм азота для различных глубин океана был составлен материальный баланс (табл. 1) [5, 7].

Для этого океан условно делится на три слоя.

1. Поверхностный, или эфотический, слой, простирающийся от 0 до 50 м, где имеет место фотосинтез.

Таблица 1

Концентрация соединений азота в различных слоях океана (в г-ат/т)

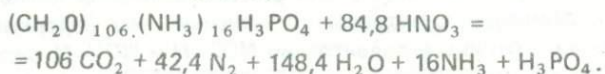
Соединения азота	Глубина океана, м		
	0—50	50—1000	1000—4000.0
Орг. — N •	10	9	1,8
NH_4^+ — N	3,5	1,3	0,4
NO_2^- — N	0,1	0,05	0,01
NO_3^- — N	0,5	22	36

2. Промежуточный слой от 50 до 1000 м, где происходит окислительное разложение органического вещества.

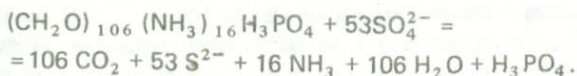
3. Глубинный слой от 1000 до 4000 м, в котором нитрат является самым распространенным среди других азотных соединений и его концентрация остается приблизительно постоянной.

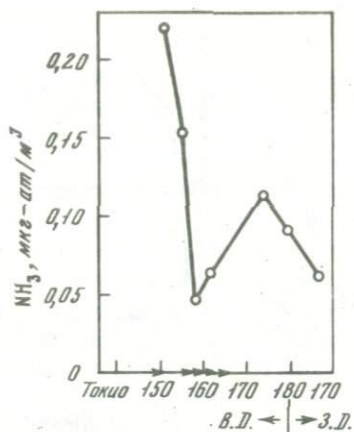
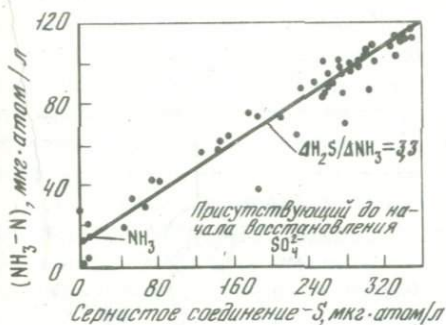
Предполагается также, что океан находится в стационарном состоянии, и концентрация каждой формы азота приблизительно постоянна в каждом слое. В поверхностном слое неорганический азот поглощается организмами и превращается в аммиак, нитрит и, наконец, снова в нитрат. Ниже зоны фотосинтеза в анаэробных условиях соотношение между неорганическими формами азота определяется процессами денитрификации и бактериальной сульфат-редукции. В бескислородных бассейнах регенерация азота протекает несколько необычным путем и приводит к образованию NH_3 , N_2 , N_2O и H_2 . Ни нитрат, ни нитрит не обнаружены в анаэробных слоях Черного моря. Неорганический азот там представлен аммиаком и молекулярным азотом, концентрации которого превосходят равновесные. Эффективность использования кислорода в океане уменьшается в ряду $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ [70]. Восстановление нитрата, как и в почвах, осуществляется в два этапа. В качестве промежуточного продукта появляется нитрит, о чем свидетельствует вторичный максимум нитрита в океане. Подобная картина наблюдается также для осадков в анаэробных водах фиордов в западной части Британской Колумбии [60].

При отсутствии свободного кислорода бактерии начинают использовать для окисления органического вещества энергию, заключенную в нитратном ионе по уравнению



Дополнительно к этому может окисляться и аммиак. После полной переработки имеющегося запаса нитратного и нитритного азота происходит бактериальная сульфат-редукция:





Р и с. 3. Отношение между содержанием аммиака и сернистых соединений в водах оз. Нитинат [35]

Р и с. 4. Изменение концентрации атмосферного аммиака в направлении от Токио на запад [67]

Получающиеся по этой реакции содержания аммиака и сероводорода четко коррелируют между собой (рис. 3) [37]. Неиспользованные живым веществом запасы химически связанного азота действием микроорганизмов непрерывно преобразовываются в формы, доступные для азотного питания растений. Так, фиксированный глинистыми минералами аммоний окисляется до нитрата. В определенных условиях при отсутствии свободного кислорода и наличии неиспользованного живым веществом нитрата может происходить обусловленное процессом денитрификации восстановление азота до молекулярного, с уходом последнего в атмосферу.

Количества азота, выделенные денитрифицирующими бактериями из биосферы, компенсируются процессами фиксации N_2 из атмосферы азотфиксирующими бактериями. Последние подразделяются на две группы: живущие самостоятельно и живущие в симбиозе с высшими растениями или с насекомыми [42]. Первая группа бактерий фиксирует азот порядка 10 кг/га [37]. Симбионты высших растений фиксируют значительно большие количества азота. Так, симбионты бобовых культур фиксируют до 350 кг/га [13]. С осадками выпадает азота порядка нескольких килограммов на гектар. По наблюдениям 13 метеорологических пунктов Польши за 1965–1966 гг. выпало с осадками в год в среднем $NH_4 - N$ и $NO_3 - N$ 10,6 и 2,1 кг/га соответственно [44]. Здесь соотношение между аммонийной и нитратной формами несколько сдвинуто в сторону $NH_4 - N$. Обычно в осадках отношение этих форм близко к 2 [68]. Фиксация азота происходит также и в океане. Синезеленые водоросли фиксируют от 1 до 20 кг/га в месяц. В среднем скорость фиксации азота в море ниже, чем на рисовых полях Индии или в почве черноземных районов, но выше, чем в аридных почвах Австралии [66]. Таким образом, завершается цикл движения молекулярного азота через биосферу. В этом геохимическом цикле само существование азотной атмосферы Земли

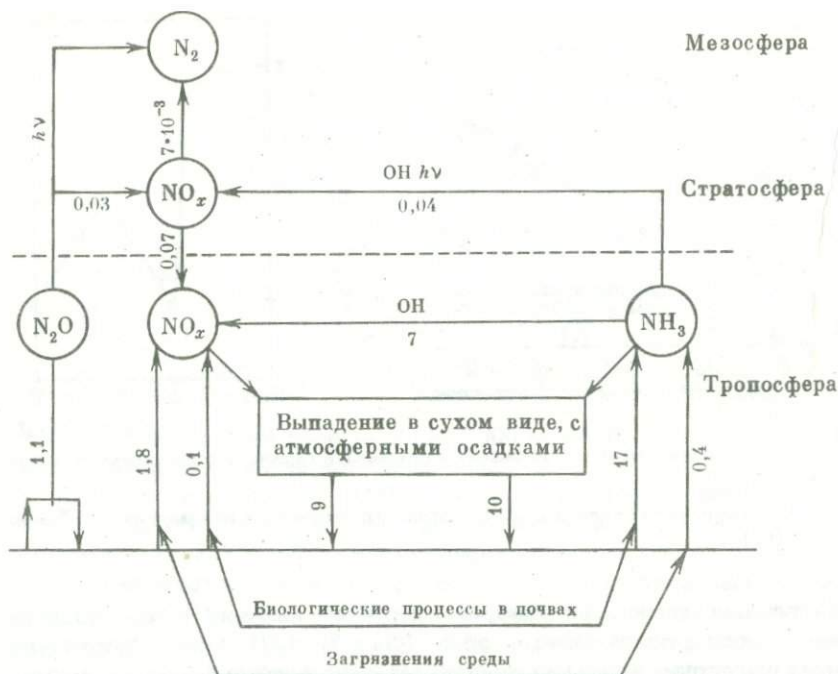


Рис. 5. Цикл атмосферных аммиака и окислов азота. Все цифры приведены в единицах, умноженных на 10^{13} г/год [54]

определяется скоростями процессов фиксации азота и денитрификации. При резком дисбалансе этих скоростей, как будет видно ниже, азотная атмосфера Земли исчезнет всего за несколько десятков миллионов лет.

На рис. 4 представлены дифференцированные оценки различных источников поступления и ухода азота в биосфере [13]. Следует отметить, что в балансе фиксируемого азота все большее значение приобретает искусственно синтезируемый аммиак. Причем его количество удваивается каждые 6 лет. Уже в ближайшее время это может вызвать дисбаланс между процессами фиксации и денитрификации в биосфере.

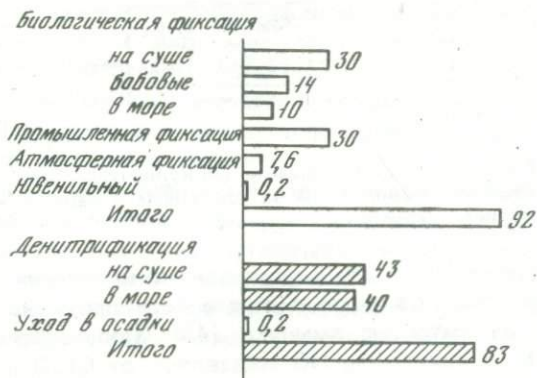
В настоящее время можно оценить (хотя и достаточно условно) скорости обмена азота между рассматриваемыми резервуарами: атмосферой, биосферой и земной корой (рис. 5). Скорость обмена атмосферы с биосферой принята в 10^8 т/год [13]. Снос с материков в океан совместно с атмосферными осадками над океаном дают для азота $3 \cdot 10^7$ т/год [13, 69].

Уход азота из биосферы в осадки принят равным 10^6 т/год, что является средним из имеющихся значений $2 \cdot 10^5$ т [13], $8 \cdot 10^5$ т [69] и $5 \cdot 10^6$ т [74]. Он превышает поступление азота из вулканических систем оцененное в $3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$ т/год [74]. Сейчас не имеется возможности определить, является ли эта разница значимой. Если же принять ее значимой, тогда поступления из вулканов составят 10% от потока поверхностного азота в земной коре.

ЦИКЛ NH_3 И NO_x В АТМОСФЕРЕ

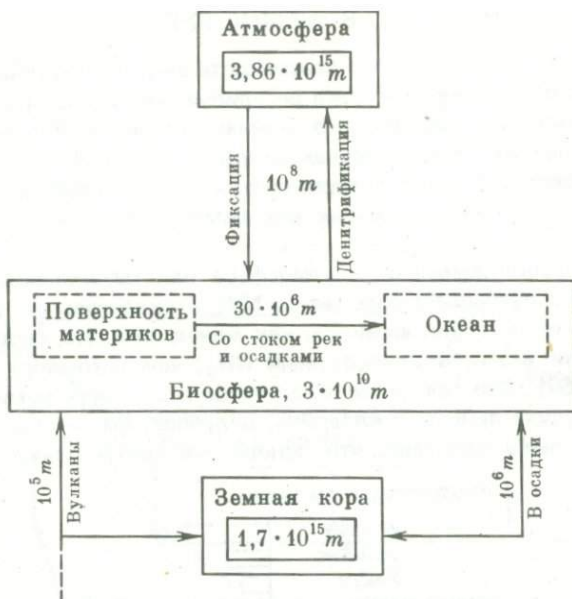
Имеет смысл более подробно рассмотреть цикл аммиака и окислов азота в атмосфере, так как этот цикл регулирует масштабы развития биосферы. Источниками атмосферного аммиака являются биохимические процессы в почве, и в первую очередь аммонификация. Опытами установлено, что в почвенном воздухе чернозема и подзолистой почвы постоянно содержится в заметных количествах аммиак (в среднем около $1 \cdot 10^{-3} \%$ объема).

Концентрация аммиака в атмосфере над материками примерно на два порядка превышает содержание NH_3 в океаническом воздухе [69]. Океанический источник аммиака, как можно ожидать, вносит существенно меньший вклад в атмосферный NH_3 , чем источники на материках (рис. 6) [69]. Это говорит о том, что большая часть аммиака в океаническом воздухе пришла с материка. В лабораторных опытах с применением ^{15}N было показано, что основными газообразными продуктами



Р и с. 6. Поступление и потеря азота в биосфере (млн.т) [13].

денитрификации в почве являются молекулярный азот и его закись, а также в небольших количествах окись азота и аммиак. Интенсивность выделения N_2O примерно на порядок больше, чем NO . При пересчете на месячный срок потери азота в виде этих окислов составляли в черноземе около 200 г/га, в подзолистой почве — около 90 г/га [4]. По данным наблюдений установлена прямая связь между выделением окислов азота и содержанием минеральных форм азота в почве, особенно обменного аммония. Коэффициенты корреляции между интенсивностью выделения N_2O , NO , с одной стороны, и содержанием обменного аммония в почве для чернозема и подзолистой почвы — с другой, равнялись 0,6—0,7 и 0,7—0,8 соответственно [4]. N_2O получается также и в процессе нитрификации [40]. Приведенные оценки показывают, что биологические процессы в почвах являются основным источником поступления атмосферного N_2O , вероятно, на два порядка большим, чем за счет окисления аммиака в атмосфере [45]. Содержание окислов азота в стратосфере, по-видимому, целиком определяется процессом окисления аммиака с



Р и с. 7. Количество азота, циркулирующее между резервуарами земной коры за год (числа в рамках — общее количество азота)

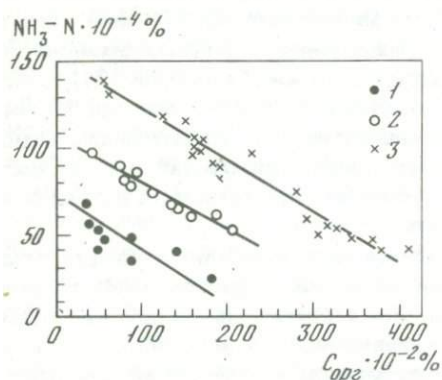
участием радикала OH^- [56]. Проведенные измерения показывают, что концентрация окислов азота в стратосфере примерно на 1,5 порядка превышает концентрацию аммиака [43]. Получающиеся в результате окисления N_2O количества NO составляют от 0,026 до $0,12 \cdot 10^{13}$ г/год [53]. Получающиеся окислы азота каталитически разрушают озон, являющийся защитой живого вещества биосферы от губительного действия жесткого ультрафиолетового излучения. Таким образом, устанавливаются разумные пределы развития биосферы. На этот процесс оказывают влияние загрязнения окружающей среды. Так, вычисления показали, что выделение NO при полетах сверхзвуковых самолетов будет равняться $0,037 \cdot 10^{13}$ г/год, последняя цифра сравнима с поступлением NO из природных источников.

На рис. 7 приведен в схематическом виде подцикл движения аммиачной и нитратных форм азота через атмосферу [56]. Цифры, приведенные на рис. 7, носят достаточно приближенный характер (в пределах фактора 3), хотя и сбалансированы между собой. Поступление аммиака в атмосферу оценивается здесь в $17 \cdot 10^{13}$ г/год, по другим оценкам эта величина равняется $7 \cdot 10^{13}$ г/год [69]. Вывод аммиака и окислов азота из атмосферы осуществляется в основном за счет двух процессов: выпадения с атмосферными осадками ($3 \cdot$ и $2 \cdot 10^{13}$ г/год соответственно) и осаждения в сухом коллоидальном виде (по $7 \cdot 10^{13}$ г/год) для каждой формы азота. Суммарный сток для аммиака и окислов азота составляет по $\sim 10^{14}$ г/год для каждой формы. Генерация окислов азота при биохи-

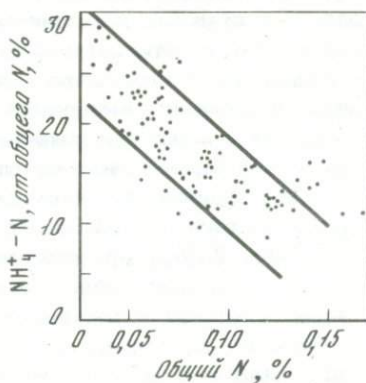
мических процессах в почвах принята нами равной 1/10 от соответствующего поступления N_2O ($0,1 \cdot 10^{13}$ г/год). Это согласуется с данными работы [20], в которой показано, что выделение NO_2 из почвы в суточном цикле составляет $\sim 5\%$ от дегазации аммиака.

ЦИКЛ АЗОТА В ЛИТОСФЕРЕ

Несмотря на то, что процессы в биосфере направлены на сохранение запасов накопленного химически связанного азота, небольшая его часть вместе с осадками увлекается в глубь земной коры. При этом происходит смена химических форм азота. В резко восстановительных условиях осадочных пород исчезает нитратная форма азота. Происходит дальнейшее разложение органического азота. Изучение распределения азота в современных морских осадках показало, что $N_{орг}$ составляет только 1/3 от общего содержания азота, 2/3 составляют аммоний и аминокислоты, фиксированные глинистыми минералами [65]. Причем уже на этой стадии преобразования органического вещества между фиксированным и общим азотом наблюдается также закономерность, обнаруженная нами (рис. 8) [22, 23] для метаморфизованных осадков: чем меньше в осадках остается органического азота, тем больше содержание химически связанного азота (рис. 9) [65]. Диагенетические процессы органических соединений в осадках отличаются от таковых в окаменелостях в двух отношениях: протеин в осадках подвергается активному бактериальному разложению, особенно в окислительных условиях; образующиеся гидролизаты (аминокислоты) полимеризуются с другими органическими соединениями, такими, как углеводы, лигнинны или жиры, формируя гумусовые кислоты или кероген в осадках. Большая часть сохранившихся аминокислот в древних осадках образовалась из керогена или гумусовых кислот [39].



Р и с. 8. Зависимость содержания органического углерода от содержания связанного азота в графитистых кварцитах разных метаморфических серий Мугоджар [22]
1 — верхняя метаморфическая серия; 2 — средняя метаморфическая серия;
3 — нижняя метаморфическая серия



Р и с. 9. Соотношение между содержаниями общего азота и фиксированного аммония [63]

Таблица 2

Количество различных металлов (в мг), выделенных аминокислотами из их нерас-

Металл	Аминокислоты			
	аспарагиновая		глицин	
	карбонат	сульфид	карбонат	сульфид
Кобальт	236,8	155,0	213,3	198,0
Медь	188,0	19,5	300,0	68,0
Марганец	3,7	18,8	3,1	Н.р.
Никель	285,7	58,6	440,0	98,6
Цинк	75,0	Н.р.	46,6	Н.р.

Примечание: Н.р. — нерастворим.

Абельсон [1] на основе термической устойчивости растворов при температурах порядка 200–250° выделил три группы аминокислот.

1. Сравнительно устойчивые — аланин, глицин, глютаминовая кислота, лейцины, пролин, валин (энергия активации разложения 44 ккал/моль).
2. Умеренно устойчивые — аспарагиновая кислота, лизин, фенилаланин.
3. Сравнительно неустойчивые — серин, треонин, аргенин, тирозин.

Подобное деление находится в хорошем соответствии с нахождением аминокислот в древних осадках. Так, серин и треонин не были обнаружены в органических остатках уже позднекрейцбергских отложений. С другой стороны, аланин, глицин, глютаминовая кислота, семейство лейцинов, валин — обычные компоненты осадков возраста 40–360 млн. лет. Из данных по кинетике термального разложения отдельных аминокислот в водных растворах вычислены константы скорости распада [71]. В процессе разложения аминокислоты оказывают в свою очередь влияние на диагенез и метаморфизм известкового осадочного материала. Основные и нейтральные аминокислоты ускоряют перекристаллизацию арагонита до кальцита [52]. Аминокислоты способны связывать и переносить при своем движении целый ряд элементов.

В табл. 2 [62] представлены данные о количествах кобальта, меди, никеля, марганца и цинка, выделенных из них нерастворимых карбонатов и сульфатов в результате реакции с различными аминокислотами. Количество металлов, которые выщелачивались в холостых опытах, составляли меньше чем 1 мг для карбонатов и 0,03–7,9 мг для различных сульфидов. Результаты холостого опыта учитывались при вычислении данных таблицы. В зависимости от природы аминокислоты и вида соли металла количество растворенных металлов на 1 г органического вещества колеблется от 0 до 682 мг. На основании экспериментальных данных можно представить следующую последовательность растворимости солей металлов для карбонатов — Ni > Co > Cu > Zn > Mn, для

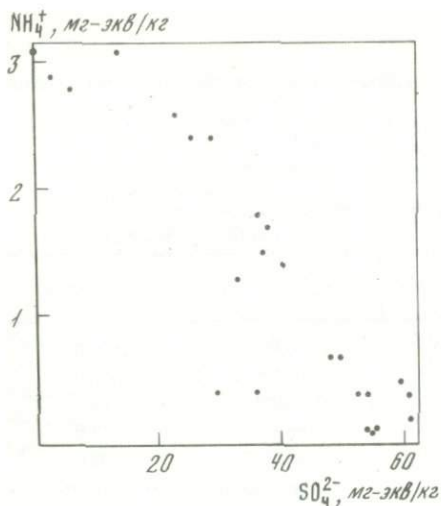
творимых карбонатов и сульфидов на каждый грамм соответствующей кислоты

	Аминокислоты			
	фенилаланин		НА-гидролизат, содержащий 1 г различных кислот	
	карбонат	сульфид	карбонат	сульфид
	31,5	Н.р.	280,0	217,5
	151,5	8,7	80,0	682,0
	1,6	12,1	Не опр.	Н.р.
	41,0	Н.р.	355,0	67,5
	11,4	Н.р.	66,0	6,0

сульфидов — Cu > Co > Mn > Ni > Zn. Помимо аминокислот, при разложении органического вещества могут выделяться амины. Они обнаружены при исследовании распределения органических соединений в газовых и жидких включениях пегматитового тела (Хагендорф [54]). В органическом веществе из образцов эвтектической зоны, трифилина и кварца внешней аплитовой зоны идентифицированы пиррол, пирролидин и производные пиридина. Известно также, что амины могут давать комплексы с кобальтом, никелем, медью, железом [31] и четырехвалентным ураном [36].

Разложение органического вещества в осадках с выделением аммиака происходит и в процессе сульфатредукции. Было изучено распределение концентраций ионов аммония и сульфата в иловых водах донных отложений впадины Тинро. Здесь в силу застойного характера морских вод создаются благоприятные условия для осаждения органических остатков, что приводит к повышенному содержанию органического вещества в осадках этого района [38]. На рис. 10 представлены полученные автором данные. Получается обратная зависимость — содержание аммония растет с уменьшением концентрации сульфата. Таким образом, первоначально захороненные в осадках морские воды превращаются в бессульфатные хлоридно-щелочные воды. Последние, образовавшись в процессе диагенеза в морских осадках, и по своему основному составу и накоплению в них аммония, иода, бора и присутствию сероводорода имеют сходство с пластовыми хлоридно-щелочными водами нефтяных месторождений.

Разрушению подвергаются и скопления захороненного органического вещества. В силу большого концентрирования органическим веществом азота (пределы содержания азота в углях и нефти составляют 0,3–3% и 0,05–2% соответственно) создается перепад между содержаниями в органическом веществе и вмещающих породах, достигающий 2–3 по-



Р и с. 10. Содержание ионов аммония и сульфата иловых вод в осадках Охотского, Берингова и Арктического морей

рядков. Это и определяет существование больших ореолов рассеяния азотсодержащих продуктов разложения органического вещества вокруг угольных и нефтяных месторождений.

При изменении физико-химических условий происходит выделение азота из органического вещества. При исследовании образцов газа и вод из пор осадочных пород третичных и четвер-

тичных отложений было показано [59], что в первой стадии образования газа в образцах преобладают N_2 и NH_4 , во второй — CO_2 , HCO_3^- и CO_3 и в последней — увеличивается содержание CH_4 . Отношение C/N в продуктах превращения органического вещества изменяется с глубиной в пределах 11,7—7,0 для осадочных образований и 15—20 для образцов газа. Эти данные свидетельствуют о том, что относительная скорость разложения органического азота достигает максимума в первой стадии, а относительная скорость разложения органического углерода растет непрерывно [59]. Например, отношение C/N уменьшается с увеличением возраста образований Каспийско-Кубинской области [21] и нижнемеловых и среднеюрских отложений Дагестана [27]. Несмотря на то, что величина отношения C/N в погребенных осадках зависит от гранулометрического состава пород, биохимического состава органического вещества, окислительно-восстановительной обстановки захоронения и дальнейшего его преобразования, количества органического углерода пород, ясно намечается тенденция его изменения в зависимости от степени метаморфизма.

Переход органического азота в молекулярную и связанные формы может осуществляться различными способами. Это — утилизация азотных соединений нефти микроорганизмами в анаэробных условиях с выделением молекулярного азота [3], использование бактериями пиридина и триэтиламина в качестве источника азотистого питания с образованием нитритов [2]. Можно также разрушить органическое вещество и окислением. В модельных опытах [50] по окислению угля щелочным перманганатом показано, что органический азот переходит в аммиачную или нитратную форму в зависимости от типа химических группировок, существовавших в исходном органическом веществе. Нагревание также приводит к разрушению органического вещества. При коксовании угля, как правило, ~50% азота остается в коксе, 15—20% выделяется в виде NH_3 и 25—30% — в виде N_2 [47]. Первоначальное содержание азота в угле

1,4%. Характерно, что даже при 1200°C в коксе еще сохраняется около 26% первоначального азота, что указывает на большую устойчивость некоторых азотистых органических соединений при нагреве. Образование различных продуктов коксования указывает на существование в угле нескольких структур. И наконец, гидролиз аминокислот приводит к появлению аммония.

Аналогичным образом в результате всех этих причин происходит разрушение и азоторганических соединений нефти таким образом, что, с одной стороны, в нефти накапливаются наиболее устойчивые соединения азота. Так, при содержании общего азота в нефтях южной части Центральной Азии от 0,36 до 0,48% аминосоединения составляли 30–60% от всех соединений азота [24]. С другой стороны, наблюдаются повышенные содержания аммония в пластовых водах нефтяных месторождений [28, 33], причем концентрация NH_4^+ возрастает с глубиной [12]. В пластовых водах Куйбышевского Поволжья и смежных территорий установлены следующие средние концентрации аммония [16] (мг/л):

	Продуктивные нефтеносные горизонты	Непродуктивные горизонты
Воды перми	259	173,7
Воды среднего карбона	128,5	127,7
Воды нижнего карбона	117	112,6
Воды девона	137,4	130,4

Концентрация аммония в водах повышается при приближении к контуру нефтяной залежи. Причем переход аммония в воду происходит не только в стадию диагенеза осадков, а и в более поздний период из вполне сформировавшейся нефти [17]. Известны также повышенные содержания аммония в водах нефтяных месторождений Калифорнии (93 мг/л) и Румынии (135 мг/л). В то же время в заведомо нефтеносных районах содержание аммония в водах невелико и составляет в некоторых случаях 0,6–1,2 мг/л. Последние цифры хорошо согласуются с данными Индольса и Наварре [61], которые показали, что воды, протекающие через гранитный массив, выщелачивают до 1,5–2 мг/л аммония.

При изучении распределения аммония в его ореолах рассеяния необходимо учитывать возможность его окисления до молекулярного или нитратного азота. Окисление аммония объясняется, по-видимому, наличием больших концентраций иона NO_3^- в подземных водах Туркмении [32]:

Ион, мг/л	Номер проб									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NH_4^+	75	80	36	60	0,1	0,1	0,2	Не обн.	Не обн.	Не обн.
NO_3^-	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	34	14	45	21	68	103

Таблица 3

Среднее содержание связанного и молекулярного азота в нефти и нефтяном газе Волго-Уральской области (в %) [35]

Геологический возраст вмещающих пород	Нефть	Газ
	связанный азот	молекулярный азот
Пермь	0,21	10,4
Карбон	0,28	20,1
Девон	0,20	13,2

Наглядно видно, как с убыванием концентрации аммония возрастает содержание нитратного иона. Обнаружение высоких концентраций нитратного азота в глубинных водах представляет большой интерес еще потому, что изверженные и метаморфические породы, как видно было ранее, не содержат NO_3^- и, по-видимому, не существует иного источника нитратного азота, чем метаморфизм органического вещества.

При разложении органического вещества выделяется и молекулярный азот. Так, нефти обогащены азотом по сравнению с пластовой водой. В нефтях Татарии содержание азота составляет $2,9-4,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$, в то время как в пластовой воде $0,11-0,14 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Постоянство отношений концентраций азота в нефтях и пластовых водах и газах пластовых вод и содержаний азота в нефтях и пластовых водах указывает на несомненную связь N_2 пластовых вод с нефтями [15]. Наблюдается соответствие между содержанием органического азота в нефтях и молекулярного в газах Волго-Уральской области. В табл. 3 даны осредненные величины концентрации

Таблица 4

Характеристика концентраций и упругости азота в природных флюидах Русской

Вид флюида	Число		Единица измерения	Минимальное значение
	исследованных залежей	анализов		
Свободный газ, включая газовые шапки	384	2200	%	0,1
Попутный газ	313	1700	$\text{м}^3/\text{м}^3$	0,4
Воднорастворенный газ	297	700	$\text{м}^3/\text{м}^3$	0,002
Свободный газ	270	—	ат	0,2
Попутный газ	290	—	ат	2,4
Воднорастворенный газ	535	—	ат	0,5

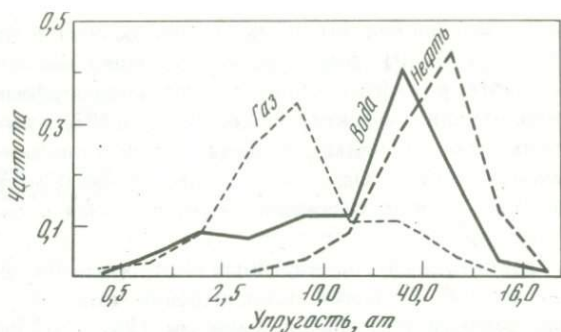
азота в нефтях и газах для нефтегазовых залежей разного возраста Волго-Уральской области [35]. Несомненно, что повышенные концентрации молекулярного азота в нефтях определяются метаморфизмом нефти, так как при пиролизе органического вещества N_2 и NH_3 являются основными химическими соединениями, в виде которых органический азот переходит в газовую форму. Однако генетическая связь молекулярного азота в ореолах рассеяния с залежами нефти является сложным и еще малоизученным вопросом.

В отличие от законтурных вод нефтяных месторождений, для которых характерно присутствие больших концентраций аммония, воды массивных газовых залежей обогащены аминами [26]. Это не исключает наличие в водах газовых месторождений и повышенных содержаний аммония. Концентрация аммония в подземных водах Степного Крыма находится в прямой зависимости от степени закрытости недр и наличия в них углеводородных залежей. Содержание аммония в подземных водах возрастает по мере приближения к контуру газоносности структур и в его пределах достигает максимальных значений [34].

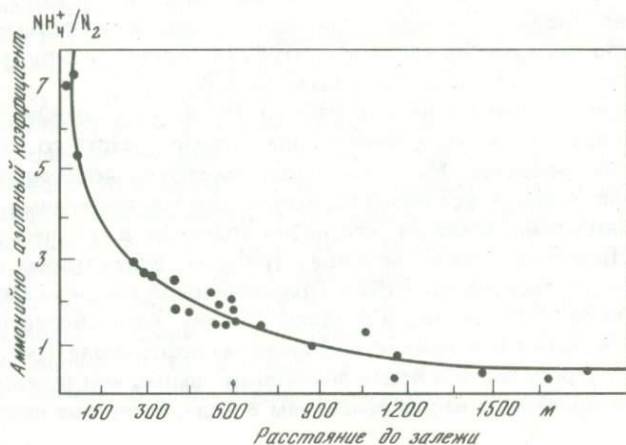
В последнее время появились работы [5, 9, 11], проливающие свет на связь повышенных содержаний молекулярного азота со скоплением органического вещества. Математическая обработка 4600 анализов свободного, попутного и воднорастворимого азота в подземных флюидах Русской платформы показала, что нефть содержит в среднем в 54 раза больше растворенного азота, чем вода (табл. 4). В некоторых нефтяных залежах Предуральяского прогиба и Прикаспийской впадины азота содержится в 200 раз больше, чем в среднем в водах. Азот обладает большой упругостью в нефти и в конкретных системах нефть-вода (рис. 11) [9]. Величина упругости азота в водах значительно выше, чем в газовых залежах, но, как правило, в нефти выше, чем в воде. В системе нефть — вода

платформы [9]

Максимальное значение	Среднее значение \bar{x}	Величина колебаний фона ($\pm\sigma$)		Относительная ошибка определения среднего значения, %
		$\bar{x} - \sigma$	$\bar{x} + \sigma$	
100,0	8,1	2,5	25,0	5
48,5	4,7	2,3	9,5	4
0,860	0,087	0,035	0,213	5
100,0	6,9	2,3	20,5	7
333,0	40,7	19,5	85,1	5
166,0	19,0	8,3	43,6	5



Р и с. 11. Распределение величин упругости азота в газе, воде и нефти [9]



Р и с. 12. График зависимости аммонийно-азотного коэффициента от расстояния до нефтяной залежи [10]

в 10% случаев наблюдаются в отношении азота равновесные или близкие к таковым системы, в 46% случаев величина упругости азота в нефти выше, чем в воде, и лишь в 14% случаев упругость его в нефти ниже, чем в воде. При миграции нефти и ее разгазировании возможен переход значительных количеств азота из нефти в воду. При этом следует учитывать инертность азота, что способствует постоянному накоплению его в воде вплоть до полного насыщения. В пользу этого предположения говорят и факты высокой упругости азота в районах нефтяных месторождений и низкой — в районах развития газовых месторождений, факты общего увеличения количества азота в нефтеносных областях, повышение концентраций азота в газовых шапках, отсутствие корреляций между концентрацией азота, с одной стороны, возрастом пород и глубиной залегания коллектора — с другой. Все это позволяет полагать, что азот в основной своей массе связан с нефтью. Аналогичным образом обстоит дело и с угольными месторождениями. Ясно видна зависимость состава

Таблица 5

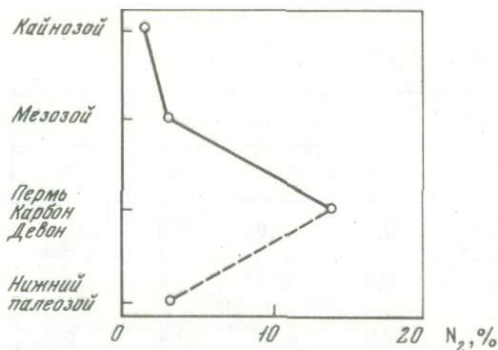
Средний состав газа по зонам (об.%)

Зона	Уголь			Вмещающие породы		
	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂
Углекисло-азотных газов	19,7	0,9	79,3	15,8	2,1	82,1
Азотно-метановых газов	5,9	50,7	42,4	10,5	32,8	56,7
Метановых газов	2,8	89,8	7,4	5,6	68,3	26,1

газа вмещающих пород от соотношения летучих компонентов углей (табл. 5) [19].

В распределении газов угольного генезиса характерна четкая зональность, возникающая за счет изменения с глубиной содержания азота, углекислого газа и метана. В Челябинском бассейне газовая зональность образована тремя зонами: углекисло-азотной, азотно-метановой и метановой, которые выявлены на шести угленосных участках [19]. Таким образом, при разрушении больших скоплений органического вещества намечается следующая последовательность форм азота: $N_{\text{орг}}$ — NH_4^+ — N_2 . Только такая последовательность может служить основой найденного поискового критерия для прогноза нефтеносности локальных структур. Для подземных вод Татарской АССР показано, что концентрация аммония падает по мере удаления от контура месторождения и, наоборот, содержание молекулярного азота возрастает [10]. Их соотношение оказалось очень хорошим показателем удаленности от нефтяной залежи (рис. 12).

Помимо нефти и угля, источником азота в газах может служить органическое вещество пород и химически связанный азот, входящий в состав минералов этих пород [14]. Согласно проведенным расчетам для исследованного района достаточно высвободиться 1% азота органического вещества пород или 0,1% химически связанного азота из метаморфических пород, чтобы обеспечить содержание азота в свободных газах рассматриваемого газового месторождения (4 млрд.м³). Воздушный азот, имеющий упругость не более 2,5 ат, по-видимому, не может служить источником большого количества азота, находящегося в недрах. Почти совершенно отсутствуют данные об участии глубинного азота в данном процессе. Правда, сделана попытка [55] объяснить происхождение "избыточного" азота (по отношению N_2/Ar атмосферы) в природных газах дегазацией глубинного газа. Выделение избыточного азота связывается с расширением морского дна и разрушением осадков. Изучение генезиса некоторых азотных газов в СССР и США приводит к выводу об отсутствии факторов, указывающих на магматическое происхождение азота газов в артезианских бассейнах, в том числе нефтегазоносных артезианских



Р и с. 13. Среднее содержание азота в углеводородных газах осадочных пород различного возраста [61]

бассейнах [11]. Наоборот, имеющиеся факты указывают на то, что эти газы являются воздушными, биохимическими или смешанного воздушно-биохимического происхождения, но они ни в коей мере не связаны с процессами глубинной дегазации.

Изучение состава газов нефтяных и газовых залежей позволило представить распределение азота в этих газах по разрезу осадочной толщи. На рис. 13 [30, 63] показано среднее содержание азота в газах нефтяных и газовых залежей, приуроченных к породам различного возраста. Здесь использованы данные, полученные как в Советском Союзе, так и в других странах. В углеводородных газах кайнозойских пород среднее содержание азота невелико. В газах мезозоя оно несколько больше. Наиболее значительным является содержание азота в породах перми, карбона и девона, достигая здесь в среднем 14%. В ряде месторождений оно значительно выше. В месторождениях, приуроченных к пермским и каменноугольным отложениям Волго-Уральской области СССР, содержание азота достигает 30—40%, а в некоторых случаях и выше. Здесь встречен также ряд газовых залежей, состоящих почти исключительно из азота. По содержанию аргона видно, что этот азот не является атмосферным. Высокое содержание азота наблюдается также в природных газах ГДР, приуроченных к пермским отложениям [58]. Повышенное содержание азота в газах верхнепалеозойских отложений, по-видимому, обусловлено разложением органических азотистых веществ и связано с образованием углеводородного газа и нефти. Возможно, что содержание этих азотистых веществ в породах верхнего палеозоя являлось более значительным и играло роль то длительное время, за которое происходило разложение этих веществ. Для газов нижнего палеозоя имеется очень мало данных. Те ограниченные сведения, которые можно найти в литературе, говорят о том, что содержание азота в газах этих древних пород понижается.

Накопленный за последнее время материал по составу природных газов дает возможность получить представление о распределении свобод-

ного азота в газах оболочек Земли [63]. Среднее содержание азота в составе природных газов имеет следующие значения:

Содержание N_2 , %

Атмосфера	78
Газы осадочных пород	39
Газы магматических пород	7
Газы верхней мантии (вулканические газы)	2

На протяжении всей истории Земли происходило накопление свободного азота в атмосфере вследствие его миграции из мантии в результате вулканической деятельности и проникновения по глубинным разломам. Этому накоплению азота в атмосфере способствовала его химическая инертность при невысоких температурах. Из мантии мигрировали также азотистые соединения — аммонийные соли и другие.

В процессах прогрессивного метаморфизма осадочных пород все формы органического азота полностью исчезают. На примере зонально-метаморфизованных комплексов Патомского нагорья показано, что содержание $C_{орг}$ систематически уменьшается с повышением степени метаморфизма. Это связано с "выгоранием" углерода по реакции $C + 2Fe_2O_3 \rightarrow CO_2 + 4FeO$. Структура углерода в процессе метаморфизма меняется от разупорядоченной в зеленосланцевой фации до трехмерноупорядоченной в амфиболитовой фации [25].

Разложение органического вещества с выделением неорганических форм азота происходит необратимым способом. Термодинамические расчеты показывают [18], что образование сложных углеводов при температурах выше $300-500^\circ$ является нереальным. Приложение к системе давления (вплоть до 1000 атм) не приводит к существенному сдвигу равновесия в нужном направлении. Основной формой азота в силикатах остается ион аммония, входящий в решетку минералов. Но уже на стадии амфиболитовой фации подавляющая часть этого азота разрушается и выделяется обратно в атмосферу. Цикл поверхностного азота через земную кору завершается. Более подробно эта стадия цикла рассмотрена автором ранее [22, 23].

Концентрация азота в породах на высших ступенях метаморфизма приближается к содержанию азота в изверженных породах. Разнообразие форм движения азота в биосфере сводится здесь к единственной, которая для пород мантии может быть выражена, по-видимому, как N^{3-} .

В табл. 6 приведены данные по распределению химически связанного азота в основных резервуарах литосферы. Из нее видно две тенденции в распределении азота. С одной стороны, это уменьшение массы связанного азота с увеличением степени метаморфизма осадочных пород, с другой — поступление в кору больших масс азота с изверженными породами, главным образом с базальтами. Последнее, по-видимому, указывает на существование еще одного циклического процесса — обмен веществом между верхней мантией и литосферой, в котором участвует и азот. На

Таблица 6

Баланс связанного азота в земной коре

Порода	Число анализов	Среднее содержание азота, 10^{-4} вес. %	Масса* породы, 10^{24} г	Масса азота, 10^{20} г
Осадочные породы				
Пески	36	135	0,43	0,58
Карбонаты	17	70	0,51	0,36
Глины и глинистые сланцы	36	545	1,07	5,83
				6,77
Метаморфические породы				
Кристаллические сланцы	5	114	1,41	1,61
Гнейсы	36	40	5,96	2,38
Мраморы	6	12	0,24	0,03
				4,02
Изверженные породы				
Граниты	47	27	2,95	0,80
Гранодиориты, диориты и андезиты	17	19	3,11	0,59
Базальты и диабазы	34	35	12,70	4,45
Дуниты и перидотиты	10	10	0,06	0,01
Нефелиновые сиениты	32	10	0,11	0,01
				5,86
*[29].				

основании приведенных выше оценок скоростей обмена азотом между основными резервуарами земной коры можно рассчитать время установления стационарного равновесия в рассмотренных циклах. Если между атмосферой и биосферой оно устанавливается за 10^7 – 10^8 лет, то в системе атмосфера – биосфера – литосфера это время составляет 1 млрд лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абельсон Ф.Х. Геохимия органического вещества. – В кн.: Геохимические исследования, М.: ИЛ, 1961.
2. Богданова В.М. О методике изучения генезиса биогенного азота в нефтях. – Новости нефт.техн, Геология, 1959, № 8, с. 28–30.
3. Богданова В.М. Утилизация азотных соединений нефти микроорганизмами при анаэробных условиях. – Микробиология, 1961, 30, с.299–380.

4. *Борисова Н.И., Бурцева С.Н., Радионов В.Н., Курпанева О.Л.* Определение потерь азота из почвы в виде различных окислов и аммиака в полевых условиях. — Почвоведение, 1972, № 9, с. 76–82.
5. *Ботнева Т.А., Панкина Р.Г., Соколов В.А.* Геохимия нефтяных и попутных газов. М.: Недра, 1966.
6. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965.
7. *Виноградов А.П., Флоренский К.П., Волинец В.Ф.* Аммиак в метеоритах и изверженных породах. — Геохимия, 1963, № 10.
8. *Волинец В.Ф.* Содержания, формы нахождения и изотопный состав азота в породах и минералах: Автореф. канд. дис. ГЕОХИ АН СССР. М., 1972.
9. *Воронов А.Н., Вишнякова Г.И.* Закономерности распределения азота в подземных флюидах Русской платформы. — Сов. геология, 1970, № 2, с. 50–59.
10. *Герасимов В.Г., Доронкин К.Н.* Использование аммоний-азотного коэффициента как показателя нефтеносности локальных структур. — Труды Татарского НИИПинефть, 1971, вып. XX, с. 29–34.
11. *Гуревич М.С.* О генезисе природного газа. — Труды ВСЕГЕИ. Нов. сер., 1968, № 134.
12. *Гуцало Л.К.* Ион аммония в водах газ-нефтьсодержащих горизонтов. — Изв. АН УССР, 1964, 5.
13. *Дельвич К.* Круговорот азота. — В кн.: Биосфера. М.: Мир, 1972, с. 103–119.
14. *Еременко Н.А., Волинец В.Ф., Левшунова С.П., Шмелев И.А.* О происхождении азота в газах некоторых южных районов СССР. — Геология нефти и газа, 1972, № 7, с. 64–68.
15. *Шелонкин А.И.* Об азоте из пластовых вод нефтяных месторождений востока Татари и запада Башкирии. — Труды Татарск. нефт. науч.-исслед. ин-та, 1959, вып. 1, с. 157–160.
16. *Зайдельсон М.И.* Аммоний в пластовых водах как прямой нефтепоисковый показатель. — В кн.: Геология, геохимия, геофизика, 1963. (Труды Куйбышев. НИИ НП; Вып. 20).
17. *Казмина М.И.* Девонские воды Русской платформы. — Труды ВНИГРИ. Нов. сер. Геохимический сб., 1951, 2, вып. 57.
18. *Капченко Л.Н.* Существуют ли нефтяные углеводороды в магматических расплавах. — Изв. АН СССР, Серия геол., 1972, № 11, с. 136.
19. *Ласточкин В.А.* К изменению состава газа угленосной толщи Челябинского бассейна с глубиной. — Изв. вузов, Геол. и разведка, 1972, № 6, с. 107–110.
20. *Макаров Б.Н., Патрикеева Т.А.* Суточный ход выделения аммиака и двуокиси азота из почвы. — Агрохимия, 1973, № 2, с. 441–443.
21. *Мехтиев Т.В., Алиев А.А.* Геохимия органических веществ в четвертичных образованиях Каспийско-Кубанской области. — Ученые зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-геофиз. наук, 1963, № 3, с. 3–17.
22. *Миловский А.В., Волинец В.Ф.* Вопросы геохимии азота. — Вестн. МГУ. Сер. геол., 1967, № 2.
23. *Миловский В.А., Волинец В.Ф.* Азот в метаморфических породах. — Геохимия, 1966, № 8, с. 936–942.
24. *Нуманов И.У., Шешилова Т.В., Овчинникова Т.С.* Азоторганические соединения в нефти южной части Центральной Азии. — Докл. АН ТаджССР, 1962, 5, № 3, с. 8–11.
25. *Петров Б.В., Белых Л.А., Липидес И.Л., Развозжаева Э.Р.* Углерод в метаморфических породах Патомского нагорья. — Докл. АН СССР, 1973, 213, № 1, с. 190–193.
26. *Петюха Ю.А., Козлова Д.Ф.* О распределении аминного азота в водах продуктивного и непродуктивного горизонтов Волгоградского Поволжья. — В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение при нефтяной геологии. М., 1965, с. 104–110.
27. *Пирбудагов В.М.* Распределение азота и величины C/N в нижнемеловых отложениях Южного Дагестана. — Труды Ин-та геологии Дагестанского фил. АН СССР, 1962, 3, № 2, с. 63–71.

28. *Равикович Х.А.* Определение иона аммония в водах нефтяных полей в общем комплексе геохимических исследований. — Геология нефти и газа, 1962, № 1.
29. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Химическое строение земной коры. — Геохимия, 1967, № 11, с. 1285—1309.
30. *Соколов В.А.* Геохимия газов земной коры и атмосферы. М.: Недра, 1966.
31. *Сидоренко В.М.* Экстракция аминных комплексов кобальта, никеля, меди и железа энантовой кислотой: Автореф. канд. дис. Киев, 1972.
32. *Тарасов В.М.* Некоторые данные нефтепоискового изучения подземных вод Юго-Восточной Туркмении. — Труды ВНИГРИ, 1961, 46.
33. *Тверье Ф.М., Шестов И.Н., Сухаревич Е.Л.* Содержание аммония в пластовых водах палеозойских отложений Пермской области. — Геол. нефти и газа, 1966, № 3, с. 52—55.
34. *Тердовидов А.С., Чупис Н.Е.* Гидрохимический разрез Майкопских отложений гидроносных площадей Степного Крыма. — Геология нефти и газа, 1969, № 5.
35. *Трещина Н.И.* Исследование нефтяных газов каменноугольных, пермских и девонских отложений некоторых районов Волго-Уральской нефтяной области. — Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геологоразвед. ин-та, 1958, вып. 123, с. 116—134.
36. *Хамраев Т.А.* Исследование комплексобразования солей урана (IV) с некоторыми азот- и кислородсодержащими аддентами в воде и полярных растворах: Автореф. канд. дис. Ташкент, 1972.
37. *Хорн Р.* Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М.: Мир, 1972, с. 207.
38. *Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972, с. 91—95.
39. *Akiyama M.* Chikyū Kagaku. — Earth Sci., 1972, 26, N 3, p. 120—131.
40. *Arnold P.* Losses of nitrous oxide from the soil. — J. Soil. Sci., 1954, 5, p. 116—128.
41. *Bada J., Miller S.L.* Ammonium ion concentration in the primitive ocean. — Science, 1968, 159, N 3813, p. 423—425.
42. *Benemann I.R.* Nitrogen fixation in termites. — Science, 1973, 181, N 4095, p. 164.
43. *Calde K.D.* Composition of the stratospheric "sulfate" layer. — Trans. Am. Geophys. Union, 1972, 153, N 9, p. 812—819.
44. *Chojnacki A.* Wyniki badan skladu chemicznego wed opadowych. — W. Polsce, 1964, Cz. I.
45. *Craig H., Gordon L.I.* Nitrous oxide in the ocean and the marine atmosphere. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, 27, N 9.
46. *Emery K.O., Orr W.L., Kittenberg S.C.* Nutrient budgets in the ocean. — Univ. Southern Calif. Press, Los Angeles, USA, 1955, p. 299.
47. Fixed nitrogen. The chemical catalog. Company, N 4, 1932.
48. *Hamilton R.D.* Photochemical processes in the inorganic nitrogen cycle of the sea. — Limnol. oceanogr., 1963, 9, p. 17.
49. *Harvey H.W.* The chemistry and fertility of sea water. Cambridge; England, 1966.
50. *Kinney C.R., Eckerd G.W., Rexford P., Charmbury H.B.* Distribution of nitrogen in the oxidation products of coal and selected nitrogen compounds. — J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, p. 392.
51. *Indols R.S., Navarra A.T.* Polluted water from the leaching of igneous rocks. — Science, 1952, 116, p. 92.
52. *Jackson T.A., Bischoff J.L.* The influence amino acids on the kinetics of the recrystallization of aragonite to calcite. — J. Geol., 1971, 79, p. 493.
53. *Johnston H.* Newly recognized vital nitrogen cycle. — Proc. Nat. Acad. Sci., 1972, 69, N 9, p. 2369.
54. *Kranz R.* Organic-geochemical studies of pegmatite from southern Hagendorf. — Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 1970, 50, N 1, p. 173.
55. *Leventhal J.S.* Nitrogen in gas wells as an indicator of the geochemistry of nitrogen, atmospheric evolution and sea floor spreading. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1971, 52, N 11, p. 928.
56. *McConnell J.C.* Atmospheric ammonia. — J. Geophys. Res., 1973, 33, p. 7812.

57. *Miyake Y., Wada E.* The abundance ratio of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in marine environments. — *Rec. Oceanogr. Works Japan*, 1967, **9**, N 1, p. 37.
58. *Müller E.P., Maas I., Hübner H.* Zur Geochemie des Porenhaltes der Sedimente der Kohlenwasserstofflagerstätten in Thüringer Becken. — *Vorträge der IV Internationalen Konferenz Brno*, 1964, **1**, Geochemie.
59. *Makai N.* — *J.Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.*, 1960, **81**, N 7, p. 1067. (*РЖХим.*, 10Г83, 1961).
60. *Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R.* Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. I. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, **36**, N 9, p. 1007.
61. *Park K., Williams W.T., Prescott J.M., Hood D.W.* Amino acid in deep-sea water. — *Science*, 1962, **138**, p. 531.
62. *Rashid M.A.* Amino acids associated with marine sediments and humic compounds and their role in solubility and complexing of metals. — In: *Proc. XXIV Intern. Geolog. Congress*, sect. 10, 1972, p. 346.
63. *Sokolov V.A., Volynets V.F.* Zur geochemischen Bedeutung der verschiedenen Formen des Stickstoffs, die bei der Metamorphose organischer Stoffe entstehen. — *Vorträge zu geochem. chemisch-physikal. Problemen der Erdöl-Erdgas-Erkundung and -Förderung*, 1968, Leipzig, B.1, p. 357.
64. *Stevenson F.J.* Chemical state of the nitrogen in rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962, **26**, p. 707.
65. *Stevenson F.J., Cheng C.N.* Organic geochemistry of the Argentine basin sediments. Carbon-nitrogen relations and quaternary correlations. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, **36**, p. 653.
66. *Stewart W.D.P.* Nitrogen turnover in marine and brackish habitats. I. Nitrogen fixation. — *Ann. Botanic*, 1963, **29**, 114, p. 229.
67. *Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H.* The oceans. Their physics, chemistry and general biology. N.Y.: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, p. 1957.
68. *Syers J.K.* The relationship between the concentration of nitrate- and ammonia-nitrogen in precipitation. — *Tellus*, 1966, **18**, N 1, p. 146.
69. *Tsunogai S.* Ammonia in the oceanic atmosphere and cycle of nitrogen compound through the atmosphere and hydrosphere. — *Geochemical J.*, 1971, **5**, N 2, p. 57.
70. *Vadcaro R.F.* Inorganic nitrogen in the sea. — In: *Chemical Oceanography*, Vol. 1, Chap. 9, London: Acad. Press, 1965.
71. *Vallentyne J.R.* Biogeochemistry of organic. 2. Thermal reaction kinetics and transformation products of amino compounds. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, **28**, p. 157.
72. *Williams C.H.* Nitrogen, sulphur and phosphorus, their interaction and availability. — *Soil Chem. Fertil. Int. Soc. Soil Sci.*, Aberdeen, 1967, **93**.
73. *Wlotzka F.* Untersuchung zur Geochemie des Stickstoffs. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, **24**, N 3/2.
74. *Wlotzka F.* Nitrogen. — In: *Handbook of geochemistry*, Springer-Verlag, 1972.

ЗНАЧЕНИЕ БИОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ

Е. А. БОЙЧЕНКО, Л. Н. ГРЫЖАНКОВА, Т. М. УДЕЛЬНОВА

Эволюция организмов в биосфере проходила в окружении неорганической среды. Эта среда оказывала на организмы разнообразные влияния, многие металлы поглощались клетками и принимали участие в изменениях их геохимических функций [15, 20, 41]. В настоящее время известно свыше 36 металлов, относящихся к разным группам периодической системы и обнаруженных в различных организмах. В клетках одни из них бывают в виде ионов, другие же образуют комплексные соединения с клеточными веществами. Комплексные соединения металлов широко распространены в организмах и оказывают большое влияние на их геохимические функции в биосфере: концентрационные, восстановительные, окислительные [7]. Однако при этом наблюдаются большие различия в способности отдельных металлов образовывать стойкие комплексы с разнообразными группами веществ [2]. С этой способностью находится в тесной связи характер участия металлов в природных процессах. Так, щелочные металлы, наименее склонные к образованию комплексов, почти не могут специфично участвовать в геохимических функциях организмов. Возрастание способности образовывать стойкие комплексы у щелочноземельных и еще в большей степени у ряда переходных металлов увеличивает их возможности быть специфическими катализаторами важнейших жизненных процессов, таких, например, как фотосинтез и дыхание, вызывающих в огромных масштабах миграции атомов в земной коре [10, 12]. Изучение биогенных комплексов металлов началось значительно позднее, чем других металлосодержащих соединений, в связи с методическими затруднениями выделения их из клеток. В табл. 1 приводятся 12 металлов, для которых к настоящему времени известны сравнительно стойкие комплексные соединения с клеточными веществами (табл. 1). Это Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Mo.

При помощи комплексообразования организмы могут концентрировать из окружающей среды одни металлы в большей степени, чем другие [28, 33]. Такое концентрирование из гидросферы особенно велико для переходных металлов, оно достигает для некоторых из них, как, например, для железа и марганца, сотен тысяч раз [3, 10, 26, 46]. Среди биогенных факторов миграции элементов в истории Земли наибольшие эволюционные изменения вызваны участием фотосинтезирующих растений. Они намного превосходят все другие организмы по маш-

Таблица 1

Металлы в комплексных соединениях организмов

Период	Группа периодической системы									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1										
2										
3		Mg	Al							
4				Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	Cu	Zn								
5						Mo				

Таблица 2

Содержание металлов-комплексообразователей в растениях

Металл	Среднее содержание в растениях, % сухого веса	Ежегодное концентрирование, т	Металл	Среднее содержание в растениях, % сухого веса	Ежегодное концентрирование, т
Mg	$3 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^9$	Fe	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^8$
Al	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^8$	Co	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^5$
Ti	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^6$	Ni	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^6$
V	$2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^5$	Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^6$
Cr	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^5$	Zn	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^7$
Mn	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^7$	Mo	$7 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^5$

табам участия в миграциях атомов в биосфере. Общая биомасса растений Земли около 10^{13} т, а содержание в ней упомянутых выше 12 металлов-комплексообразователей близко к 10^{10} т [14, 15, 45]. Эти количества в 100 раз превышают количества, известные для всех других организмов — бактерий, грибов и животных — по весу как биомассы, так и входящих в ее состав металлов. При этом многие комплексные соединения металлов впервые образуются в растениях в результате процесса фотосинтеза, а затем уже переходят в состав других организмов вместе с такими веществами, как белки, липиды, углеводы и др. Поэтому изучение биогенных комплексных соединений металлов и их участия в изменениях процессов в эволюции биосферы интересно в первую очередь

проводить на примерах комплексов, входящих в состав растительных клеток.

А.П. Виноградовым и его школой в течение многих лет изучалось содержание металлов в разных отделах низших и высших растений [16, 17, 58]. Им была обнаружена взаимосвязь между систематическим положением того или иного вида и порядком содержания в нем отдельных металлов. В результате этих исследований создана гипотеза о химическом элементарном составе как систематическом признаке. Эта гипотеза А.П. Виноградова открывала пути выяснения закономерностей в изменениях как содержания разных металлов, так и их соотношений в растениях, различных по эволюционному положению. "Химический элементарный состав различных видов развивается закономерным образом, путем изменения в содержании ряда элементов" и "эти отношения металлов интересны для геохимической и физиологической функции" [21]. Последующее изучение количеств металлов в растениях, проводившееся многими авторами в разных странах, подтвердило основные положения данной гипотезы. Кроме того, большой фактический материал, полученный в отношении элементарного состава отдельных групп растений, явился исходным для всех дальнейших работ. В итоге этих исследований выработаны значения для среднего содержания элементов, в том числе и металлов, в растениях биосферы [18, 46, 55]. С расширением круга изученных растений разных отделов, а также с усовершенствованием методов анализа и статистической обработки данных эти значения несколько изменялись. В табл. 2 приведено среднее содержание 12 металлов-комплексообразователей в растениях (табл. 2).

Исходя из данных о среднем содержании отдельных металлов в растениях и зная общее количество углерода, усваиваемого ежегодно при фотосинтезе, можно рассчитать количество образуемой биомассы и поглощаемых при этом металлов. Усвоение растениями $1,35 \cdot 10^{11}$ т углерода, исходя из среднего содержания в них данного элемента, соответствует образованию $3,57 \cdot 10^{11}$ т биомассы [46]. Следовательно, например, для магния, при среднем содержании его в растениях $3 \cdot 10^{-1}\%$ ежегодное концентрирование будет равно $1,1 \cdot 10^9$ т. Всего растениями поглощается в год около $1,4 \cdot 10^9$ т упомянутых выше металлов. Большой интерес представляет сопоставление ежегодного концентрирования металлов растительными клетками с их разведанными мировыми запасами в отложениях различных геологических эпох [13]. Если бы концентрирование металлов растениями Земли было единственным источником возникновения всех запасов, то они могли бы образоваться за следующее число лет: для железа — 910, меди — 38, никеля — 32, кобальта — 16, марганца — 10, молибдена — 5, а для цинка за 1,5 года. В.А. Успенский, изучавший баланс углерода в эволюции земной коры, обнаружил, что если принимать коэффициент фоссилизации равным 0,8%, то количество углерода всех фотосинтезировавших организмов прошлых эпох равно $1,4 \cdot 10^{18}$ т [40]. При этом содержание металлов-комплексообразователей, концентрировавшихся растениями пропорционально такому количеству углерода, исходя из данных для современных растений,

Т а б л и ц а 3

Повышенные содержания металлов в ходе эволюции растений

Растение	Время появления в биосфере	Повышенное содержание металлов
Синезеленые водоросли (<i>Cyanophyta</i>)	Конец архея — протерозой	Fe, Co, Ni, Zn
Красные водоросли (<i>Rhodophyta</i>)	Конец протерозоя	Mg, Fe, Co, Ni
Зеленые водоросли (<i>Chlorophyta</i>)	Конец протерозоя — палеозой	Ti, V, Cr, Cu
Бурые водоросли (<i>Phaeophyta</i>)	Палеозой	Ti, V, Ni, Zn
Моховидные (<i>Bryophyta</i>)	Палеозой	Al
Папоротниковидные (<i>Pteridophyta</i>)	Палеозой	Al
Голосеменные (<i>Gymnospermae</i>)	Конец палеозоя — мезозой	Mn
Покрывосеменные (<i>Angiospermae</i>)	Конец мезозоя — кайнозой	Mn, Mo

составит около $n \cdot 10^{16}$ т. Оно близко всему количеству данных металлов в осадочных породах [19, 22].

Ископаемые фотосинтезирующие растения в последние годы обнаружены в осадочных породах всех эпох, начиная с архея [29, 36, 43, 56]. Отдельные группы водорослей и высших растений, принимавшие участие в эволюции биосферы на разных этапах ее, характеризуются различиями в элементарном составе, главным образом в содержании металлов. Изменения в содержании металлов-комплексобразователей в разных группах растений были более значительны, чем для других металлов. Так, для содержания железа они достигают сотен раз, а для марганца даже тысяч [6, 11, 46]. Согласно исследованиям А.П. Виноградова, химический элементарный состав дает представление о геохимической функции, с которой связаны организмы [21, 23]. Поэтому представляет интерес выяснение, с какой стадией эволюции биосферы связано самое высокое концентрирование того или иного металла. Среди растений наиболее древними и примитивными по строению клеток являются синезеленые водоросли [29, 56]. Они появились в биосфере еще в архее и достигли массового развития в протерозое. Для современных представителей этих водорослей характерно повышенное содержание железа, цинка, кобальта и никеля [37, 38]. По содержанию железа, достигающему у некоторых видов 1% сухого веса, эти водоросли превосходят все растительные организмы. Количество цинка в них также более высокое, чем в других отделах водорослей, оно иногда даже превышает 0,1%. В отличие от большинства растений, у синезеленых содержание кобальта выше, чем никеля (табл. 3).

Среди поливалентных металлов растений железо в течение всех последующих эпох оставалось важнейшим. Но в дальнейшей эволюции в разных группах водорослей и высших растений одновременно с умень-

шением содержания железа происходило возрастание содержания других поливалентных металлов [8, 11]. Наиболее близкими к синезеленым водорослям, как по времени появления в биосфере, так и по составу, являются красные водоросли. В них также обнаруживается повышенное содержание железа, кобальта и никеля [25, 26]. Содержание железа, хотя в среднем и более низкое, чем у синезеленых, все же часто превышает $1 \cdot 10^{-1}$ вес.%. Содержание кобальта также выше, чем никеля. Как и у синезеленых, у красных водорослей этих металлов в клетках больше, чем $1 \cdot 10^{-3}$ %. Многие зеленые и бурые водоросли отличаются более сложным строением, представители этих отделов появились в гидросфере в конце протерозоя и в течение палеозоя [29, 43]. Для них характерно повышенное содержание титана, ванадия, хрома [25, 26, 50, 59, 60]. Количество никеля в клетках этих водорослей обычно выше, чем кобальта [52]. Для зеленых водорослей имеются данные о сравнительно высоком содержании меди, выше чем $2 \cdot 10^{-3}$ % веса [6, 51]. Повышенное содержание алюминия найдено в моховидных растениях и папоротниках [16, 46, 55]. Особенно много этого металла в плаунообразных, представители которых были одними из первых высших растений, вышедших из гидросферы на сушу. Для эволюционно более молодых голосеменных и покрытосеменных растений наиболее характерно повышенное содержание марганца, часто выше $3 \cdot 10^{-2}$ % веса [6, 39]. При этом особенно высокий процент марганца находится в иглах хвойных и листьях цветковых. В корнях же, особенно у бобовых растений, бывает повышенное содержание молибдена [11].

Между повышением содержания отдельных металлов в растениях, характерным для данной эпохи, и обогащением ими осадочных пород существует определенная зависимость. Например, массовое распространение в гидросфере докембрия синезеленых водорослей с высоким содержанием железа, кобальта и никеля совпадает по времени с образованием наиболее мощных осадочных руд этих элементов [13]. В конце протерозоя — начале палеозоя повышение содержания в разных отделах водорослей ванадия, меди и некоторых других металлов сопровождается увеличением их количеств в осадочных морских породах того времени [31, 34]. И наконец, с относительно высоким содержанием марганца и молибдена в покрытосеменных растениях конца мезозоя — начала кайнозоя связано биогенное происхождение ряда третичных осадочных руд данных металлов [14]. При рассмотрении участия металлов-комплексобразователей в образовании осадочных пород следует помнить, что величины концентрирования их из морской воды глинами и другими неорганическими адсорбентами составляют лишь от 1:10 до 1:100, органическими веществами отмерших водорослей — того же порядка, а живыми растительными клетками от 1:1000 до 1:1 000 000 раз [1, 3]. В современной биосфере ежегодное концентрирование растениями $1,4 \cdot 10^9$ т этих металлов оказывает большое влияние на их миграцию как в гидросфере, так и на континентах. В таких процессах металлы участвуют главным образом в форме комплексных соединений, образуемых в растительных клетках. Комплексные соединения металлов являются широко распрост-

раненной формой их переноса в зоне гипергенеза и оказывают влияние на условия осаждения [42]. В этом переносе важное значение имеют комплексы металлов с разными группами органических веществ на отдельных стадиях их превращения и перехода в осадочные породы.

Большинство металлов, участвующих в геохимических функциях организмов, в клетках находится в комплексах с различными электронодонорными группами [44]. В случае, если вещество, соединяющееся с металлом, имеет две или более электронодонорных групп, образуются так называемые хелаты [49]. В образовании этих клешнеобразных соединений (с одним или несколькими кольцами в молекулах) кроме металлов принимают участие элементы V и VI групп периодической системы, такие, как сера, азот, кислород [2]. У отдельных металлов наблюдаются тенденции к предпочтительному соединению с теми или иными группами биологических веществ. В табл. 4 приводятся данные для 12 металлов, принимающих участие в образовании более или менее стойких комплексных соединений в растительных клетках. Среди них намечается тенденция к предпочтительному соединению с группами, содержащими серу (Fe, Zn), азот (Mg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo) или кислород (Al, Ti, Mn, Fe, Cu). На стойкость комплексов, образуемых разными металлами, имеет большое влияние pH среды. Оно лимитирует типы этих комплексов. Так, ионы Cu^{2+} при pH = 7 могут образовать стойкие комплексы только с фенолами. Ионы трехвалентных металлов при pH = 7 осаждаются гидроксильными ионами [7]. Между тем они могут образовать стойкие при этом pH комплексы, имеющие большое значение в биогеохимических процессах. В образовании комплексных соединений с металлами в живых клетках могут принимать участие молекулы разнообразных веществ — белков, порфиринов, фосфатов сахаров, антоцианов, фенолов и хинонов, липидов и многих других. Для некоторых из металлов, как, например, для железа и меди, известны комплексы с молекулами, относящимися к разным группам растительных веществ. Наибольшее разнообразие возможных связей наблюдается у белков. При этом главное значение среди соединений металлов с белками принадлежит металлоферментам [49, 57]. В молекулах ферментов комплексы металлов являются активными каталитическими центрами, с участием которых осуществляются важнейшие окислительно-восстановительные процессы в биосфере [6, 7]. Металлы здесь часто являются сильными электрофильными центрами для присоединения и электронных перемещений анионных групп. Образую связь между ферментом и другим веществом, металлы являются как бы "мостами" для взаимодействия. Кроме того, блокируя определенные группы в молекулах ферментов, металлы предотвращают возникновение других реакций и распада. В реакциях живых клеток каталитическая активность ионов металлов часто связана с промежуточным комплексообразованием. Эта активность в ряде случаев характерна в сравнительно слабой форме и для свободных ионов металла, но она усиливается в тысячи раз при образовании комплексного соединения с молекулой фермента. Среди

Таблица 4

Комплексы металлов с различными веществами растений

Вещества растений	Соединения с группами	Металлы в комплексах
Белки	Сульфгидрильные, аминок- группы и др.	Ti, V, Fe, Cu, Zn, Mo
Флавопротеиды	Сульфгидрильные, азот фла- винов и др.	Mn, Fe, Mo
Нуклеопротеиды	Азот оснований	Cr
Гликопротеиды	Аминогруппы, фосфаты са- харов	Cu
Порфирины	Азот порфиринов	Mg, Fe, Co
Антоцианы	Кислород цианидинов	Al, Fe
Фенолы и хиноны	Кислородсодержащие	Cu
Липиды	Двойные связи, азотсодержа- щие, фосфаты	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu

Таблица 5

Концентрирование металлов в липидах растений

Металл	Содержание металлов в липидах от их общего содержания в клетках, %			
	Водоросли			Цветковые растения
	красные	зеленые	бурые	
Ti	44,4	42,8	84,4	72,5
V	40,7	63,9	65,7	63,5
Cr	33,0	59,4	69,3	60,9
Mn	39,0	13,2	67,6	69,0
Fe	44,0	37,3	44,8	50,9
Ni	45,9	53,3	75,7	65,5
Cu	7,5	72,2	42,2	39,1

соединений металлов в клетках большое значение принадлежит их комплексам, с флавинами и порфиринами, с участием которых осуществлялся переход от древней анаэробной биосферы к современной аэробной [8, 9].

Особый интерес представляют комплексные соединения металлов с липидами [25, 27, 39]. Согласно данным последних лет, многие металлоферменты участвуют в реакциях биологического восстановления и окисления в соединении с разными группами липидов. Таким путем для комплексов металлов создается гидрофобная среда, активирующая прохождение этих реакций. Среди металлов-комплексобразователей растительных клеток повышенное содержание в липидах найдено для Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni и Cu (табл. 5). При этом отдельные металлы оказались соединенными с разными липидами: нейтральными или полярными. Так, сравнительно высокое содержание в нейтраль-

ных липидах найдено для соединений титана и меди, а в полярных — для марганца, железа, никеля [10]. Сравнение комплексов металлов в растениях, различных в эволюционном отношении, указывает основные направления изменения их участия в биогенных процессах. Обнаруживается возрастающее значение соединений металлов с липидами в отдельных типах растений, появившихся в биосфере на разных стадиях ее эволюции. При определении количеств металлов, связанных с липидами, найдено, что они составляют (в процентах от общего содержания металлов в клетках) в красных водорослях около 40%, в зеленых около 50%, а в более высокоорганизованных бурых и в цветковых растениях — свыше 60% [25, 27]. Соединения металлов с липидами, кроме более эффективного участия в биогенных процессах восстановления и окисления, представляют большой биогеохимический интерес, благодаря их лучшей сохранности в среде после отмирания клеток. Они сохранялись неизменными после выделения из растений и при хроматографировании в кислых и щелочных средах, после гидролиза и т.п. Попадая после отмирания растений вместе с детритом в илы, эти комплексы обогащают их металлами и приводят в дальнейшем к образованию осадочных руд. Таким образом, на примерах концентрирования металлов-комплексобразователей подтверждается высказывание А.П. Виноградова о том, что "огромное количество химических элементов, их соединений концентрируется при жизни организмами, а после их гибели участвует в образовании осадочных пород" [22].

Среднее содержание липидов в растениях близко к 10% от веса клеток. Поэтому в результате концентрирования в них 30–60% от суммы всех металлов в данных организмах можно выделить фракции веществ, обогащенные определенным металлом в 3–6 раз. Из фракций веществ, обогащенных тем или иным металлом, далее выделяются индивидуальные соединения. В таких комплексах содержание металла бывает еще выше по сравнению с его содержанием в целых клетках (табл. 6). Это увеличение концентрирования может происходить в десятки и сотни раз, как, например, для комплексов магния в хлорофилле, алюминия в цианине цветков, титана в фосфорсодержащих белках листьев, марганца в галактолипидах хлоропластов, а железа, меди, цинка и молибдена в различных металлоферментах [4, 10, 49]. В отдельных случаях, как у кобальтсодержащего витамина B_{12} или у медьсодержащего белка пластоцианина, содержание металла превышает даже в тысячи раз его среднее содержание в клетках. При отмирании растений из них вымываются многие легкорастворимые вещества, комплексы же металлов с гидрофобными веществами сохраняются, что приводит к еще большему повышению содержания металлов-комплексобразователей в растительных остатках [19, 35, 39].

Кроме очень важной роли комплексных соединений растений в концентрировании металлов из окружающей среды и переноса их после смерти клеток в осадочные породы, необходимо отметить не меньшее значение этих комплексов в эволюции биосферы, проявляющееся в катализировании окислительно-восстановительных процессов. При координации одного и того же металла с разными донорными группами возникает

Таблица 6

Концентрирование металлов в комплексных соединениях

Металл	Комплексное соединение	Содержание металла, %	Увеличение против содержания в клетках в <i>n</i> раз
Mg	Хлорофилл	2,7	9
Ti	Фосфорсодержащий белок из листьев	0,017	20
Mn	Перекись моногалактолипида	0,42	42
Fe	Гидрогеназа	1,12	56
Fe	Редуктаза углекислоты	0,33	16,5
Fe	Каталаза	0,09	4,5
Cu	Белок пластоцианин	1,1	1100
Cu	Дифеноксидаза	0,20	200
Cu	Цитохромоксидаза	0,09	90
Zn	Алкогольдегидрогеназа	0,18	36
Mo	Нитрогеназа	0,087	1450
Mo	Нитратредуктаза	0,015	250

Таблица 7

Комплексные соединения металлов в восстановлении и окислении

Система	E'_0 В при pH 7	Участие комплексных соединений металлов
H_2/H_2O	-0,42	Гидрогеназа (Fe)
$(CH_2O)/CO_2$	-0,42	Редуктаза CO_2 (Fe)
NH_4^+/N_2	-0,28	Нитрогеназа (Fe, Mo); соединения Ti, V, Co
HS^-/S	-0,27	Гидрогеназа (Fe)
Спирт/альдегид	-0,20	Алкогольдегидрогеназа (Zn)
Точка Пастера	+0,05	Переход от окислений в брожениях к дыханию
H_2O_2/O_2	+0,29	Каталаза (Fe)
NO/NO_2^-	+0,37	Нитритредуктаза (Cu)
NO_2^-/NO_3^-	+0,42	Нитратредуктаза (Mo)
Дифенол/хинон	+0,43	Дифенолоксидаза (Cu)
Цитохром a_3 (восст./окисл.)	+0,55	Цитохромоксидаза (Cu)
H_2O/O_2	+0,82	Хлорофилл (Mg); моногалактолипид (Mn)

большое разнообразие значений окислительно-восстановительного потенциала (E'_0) [4, 49]. Поэтому накопление многих металлов в клетках сопровождается изменением их валентности. В регулировании процессов восстановления и окисления на разных стадиях эволюции биосферы от анаэробноз к аэробнозу принимали участие комплексные сое-

динения многих металлов. К ним относятся железо, молибден, кобальт, титан, ванадий, цинк, медь, марганец и другие (табл. 7). Изменения процессов проходили главным образом в направлении использования веществ с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, за счет окисления которых осуществлялись биосинтезы [6, 53]. В ходе эволюции происходили изменения как состава комплексов отдельных металлов, так и их значения в природных процессах. Благодаря локализации в разных структурах клеток (с большим или меньшим содержанием липидов) они могли участвовать в переносе электронов в широких пределах E'_0 . При этом оказалось возможным осуществление в одних и тех же клетках реакций, близких по значению окислительно-восстановительного потенциала как к атмосфере молекулярного водорода, так и молекулярного кислорода. К наиболее важным для эволюции биосферы процессам относятся окисление молекулярного водорода и восстановление углекислоты при фотосинтезе, катализируемые соединениями железа с очень низкими значениями E'_0 [4, 8, 9]. Далее большое значение среди природных процессов принадлежит ассимиляции молекулярного азота из атмосферы, осуществляемой бактериями и синезелеными водорослями с участием комплексных соединений железа и молибдена, а также, вероятно, титана, ванадия, кобальта [5, 12]. В восстановлении и окислении разных соединений серы и азота, кроме комплексов железа, принимают участие молибден и медь. Окисление воды при фотосинтезе осуществляется комплексом трехвалентного марганца с моногалактолипидом хлоропластов при участии содержащего магний хлорофилла [37, 39]. Еще более разнообразен состав комплексных соединений разных металлов, участвующих в окислении органических веществ в брожении и при дыхании [6, 57]. Хотя основное значение здесь имеют комплексы железа, цинка и меди, но для связанных с этими окислениями реакций известно также участие магния, алюминия, хрома, никеля. Дальнейшее изучение, вероятно, покажет участие комплексов металлов во всех процессах, где присутствуют анионы, могущие быть электронодонорными группами [24, 49]. Подобно тому, как комплексы металлов являются активными центрами в молекулах многих ферментов, сами эти молекулы функционируют как мощные центры изменений важнейших процессов восстановления и окисления в биосфере [47].

В результате усложнения комплексных соединений металлов в эволюции разных отделов растений произошло увеличение их роли как катализаторов миграций элементов: углерода, водорода, азота, серы и кислорода, а также многих других (табл. 8). В круговороте этих элементов в современной биосфере основная роль принадлежит комплексным соединениям металлов, с участием которых осуществляются реакции процесса фотосинтеза. Так, количество углерода углекислоты в $1,4 \cdot 10^{11}$ т, восстанавливаемого ежегодно растениями при фотосинтезе, превышает в тысячи раз усвоение его клетками всеми другими способами [12, 22, 46]. Восстановление соединений азота в растениях в год составляет $5 \cdot 10^9$ т, что в сотни раз больше бактериального восстановления их. Соединения серы восстанавливаются растения-

ми в количестве $8,3 \cdot 10^8$ т, превышающем в несколько раз восстановление их бактериями. Происходящее же при фотосинтезе выделение свободного кислорода из воды в $3,7 \cdot 10^{11}$ т в год вообще нельзя сравнивать с деятельностью других организмов, оно свойственно только фотосинтезирующим растениям. Из общего количества углерода, ассимилируемого ежегодно, около $4,7 \cdot 10^9$ т используется на дыхание самих растений, т.е. около 4%. Все же остальное окисляется другими организмами в брожении и при дыхании. Отсюда видно исключительно большое биогеохимическое значение фотосинтезирующих растений как по их участию в восстановительных функциях биосферы, причем ежегодно восстанавливаются огромные количества веществ, так и в окислительных, приведших к созданию кислородной атмосферы.

При сравнении восстановления соединений серы, азота и углерода бактериями и зелеными растениями видно возрастание этих процессов у последних. Так как бактерии появились раньше в истории Земли, чем фотосинтезирующие растения, естественно предположить, что восстановительные функции организмов совершенствовались в эволюции биосферы. В табл. 9 эволюция восстановительных функций рассматривается на примере основного восстановления в биосфере — восстановления углекислоты, учитываемого по ее усвоению клетками в процентах от их веса за один час (табл. 9). Это рассмотрение проводится в связи с изменениями окислительных функций, измеряемыми по значениям окислительно-восстановительного потенциала отдельных процессов [6, 8, 45]. При этом особое внимание уделяется роли комплексных соединений металлов организмов в осуществлении переходов от одной стадии в эволюции биосферы к следующей. Всего намечается пять стадий возрастания окислительно-восстановительных процессов в зависимости от использования организмами разных источников энергии [12, 47, 54]. Наиболее ранние восстановления могли осуществляться первичными организмами за счет окисления органических веществ абиогенного происхождения, при значениях E'_0 ниже точки Пастера ($E'_0 + 0,05$ В) [30]. Усвоение углекислоты ими, вероятно, проходило по гетеротрофному способу, за счет неполного окисления органических веществ. Такое усвоение невыгодно энергетически и у современных организмов проходит очень медленно, за час около $10^{-3}\%$ от веса клеток. Переход к восстановлениям за счет окисления разных неорганических веществ в окружающей биосфере сопровождался постепенным поднятием окислительно-восстановительного потенциала до $E'_0 + 0,30$ В, выше которого может происходить выделение кислорода из перекиси водорода. При этом восстановление углекислоты у автотрофных бактерий и синезеленых водорослей происходит путем хемосинтезов, с увеличением прироста органических веществ около $10^{-2}\%$ в час от их веса. Все же разные хемосинтезы еще мало выгодны энергетически. Дальнейшее усиление окислительно-восстановительных процессов было достигнуто клетками многих типов водорослей — синезеленых, красных, зеленых — при использовании в окислении света по способу фоторедукции. Таким путем получено более полное окисление разных веществ с образованием органических перекисей при значениях E'_0 до $+0,55$ В. Вос-

Таблица 8

Комплексные соединения металлов в миграции элементов

Комплексные соединения металлов	Участие в процессах	Ежегодная миграция	
		элемент	количество, т
При фотосинтезе			
Fe	Восстановление углекислоты	C	$1,4 \cdot 10^{11}$
Fe	Восстановление водорода воды	H	$4,6 \cdot 10^{10}$
Fe, Mo, Cu (Ti, V, Co)	Восстановление соединений азота	N	$5,0 \cdot 10^9$
Fe	Восстановление соединений серы	S	$8,3 \cdot 10^8$
Mg, Mn	Окисление кислорода воды	O	$3,7 \cdot 10^{11}$
При дыхании и в брожении			
Fe, Zn, Cu (Mg, Al, Cr, Ni)	Окисление органических веществ	C	$1,36 \cdot 10^{11}$

Таблица 9

Комплексные соединения металлов в эволюции биосферы

Время появления в биосфере	Восстановление CO_2 при окислении веществ, % от веса клеток за 1 час	E'_0 В при pH 7	Участие комплексных соединений металлов
Архей	Гетеротрофное усвоение при окислении органических веществ, $n \cdot 10^{-3}$	До $E'_0 = +0,05$	Белки, образующие нестойкие комплексы с металлами (Mg, Zn и др.)
Архей, протерозой	Хемосинтезы при окислении неорганических веществ среды, $n \cdot 10^{-2}$	До $E'_0 = +0,30$	Флавопротеиды (Fe) Гемопротеиды (Fe) Другие протеиды (Ti, V, Co, Cu, Mo)
Протерозой, палеозой	Фоторедукция при окислении на свету с образованием перекисей, $n \cdot 10^{-1}$	До $E'_0 = +0,55$	Порфирины (Mg) Флавопротеиды (Fe) Липиды (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu)
Протерозой, палеозой, мезозой	Фотосинтез при окислении на свету воды с выделением кислорода, $n \cdot 10^0$	До $E'_0 = +0,82$	Порфирины (Mg) Липофлавопротеиды (Fe, Mn)
Кайнозой	Фотосинтез культурных растений, до $n \cdot 10^1$	То же	Внесение удобрений соединениями металлов

становление углекислоты в них при этом может составлять около $10^{-1}\%$ от веса клеток за час.

Постепенное возрастание количеств окисленных веществ в биосфере привело к еще большему повышению окислительно-восстановительного потенциала [32, 48]. Это сделало возможным переход растительных клеток к фотосинтезу. Восстановления стали осуществляться за счет окисления на свету воды с выделением свободного кислорода ($E'_0 + 0,82 В$). В отличие от всех ранее окислявшихся веществ количество воды на Земле практически неисчерпаемо. Поэтому фотосинтезировавшие водоросли, а впоследствии и высшие растения смогли распространиться по всей планете [47]. Восстановление углекислоты при фотосинтезе за час составляет около нескольких процентов от веса клеток, что во много раз превышает все другие виды восстановления. В результате этого процесса произошло возрастание общей биомассы растений Земли до 10^{13} т и увеличение количества органических веществ после их отмирания в илах и почвах ежегодно до 10^{11} т. Соответственно этому возросли и масштабы ежегодного концентрирования металлов растительными клетками (см. табл. 2.) .

Эволюция каталитического действия в этих процессах соединений металлов проходила от участия в них сначала ионов, потом комплексов с низкомолекулярными белками, далее комплексных соединений с высокомолекулярными протеидами и, наконец, металлолипидопротеидов, входящих в состав полиметаллических систем в цепях переноса электронов внутри живых клеток [8]. Для того чтобы реакции восстановления углекислоты и других веществ, требующие низких значений E'_0 , могли продолжаться в условиях все более окисленной среды, в комплексных соединениях металлов растений должны были произойти большие изменения. Важное значение при этом имело увеличение связи комплексов металлов с липидами при переходе от одноклеточных водорослей к многоклеточным и далее — к высшим растениям. Возрастание связи комплексов отдельных металлов с разными группами липидов: фосфолипидами, галактолипидами и другими — сделало возможным образование в клетках как биметаллических, так и полиметаллических биокаталитических систем. С их участием стало возможным осуществление таких сопряженных реакций, как восстановление углекислоты и выделение свободного кислорода в грандиозных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алёкин О.А. Химия океана. М.: Гидрометеиздат, 1966.
2. Бейлар Д. Химия координационных соединений. М.: ИЛ, 1960.
3. Богоров В.Г. О количестве вещества в живых организмах Мирового океана. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971.
4. Бойченко Е.А. Значение металлов в окислительно-восстановительных реакциях растений. — Усп. современ. биол., 1966, 62, № 1 (4).
5. Бойченко Е.А. Об эволюции окислительных функций биосферы. — Геохимия, 1967, № 8.
6. Бойченко Е.А. Участие металлов в эволюции окислительно-восстановительных процессов растений. — Изв. АН СССР. Сер. биол., 1968, № 1.

7. *Бойченко Е.А.* Комплексные соединения металлов в растениях. — Усп. современ. биол., 1968, **66**, № 2 (5).
8. *Бойченко Е.А.* Соединения металлов в эволюции растений в биосфере. — Изв. АН СССР. Сер. биол., 1976, № 3.
9. *Бойченко Е.А., Саенко Г.Н., Удельнова Т.М., Заринь В.Э.* Образование органических веществ биосферы фотосинтезом. — В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965.
10. *Бойченко Е.А., Саенко Г.Н., Удельнова Т.М.* Эволюция концентрационной функции растений в биосфере. — Геохимия, 1968, № 10.
11. *Бойченко Е.А., Саенко Г.Н., Удельнова Т.М.* Изменение соотношений металлов в эволюции растений. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972.
12. *Бойченко Е.А., Удельнова Т.М., Юферова С.Г.* Эволюция восстановительных функций биосферы. — Геохимия, 1969, № 11.
13. *Быховер Н.А.* Распределение мировых ресурсов минерального сырья по эпохам рудообразования. Госгеолтехиздат, 1963.
14. *Вернадский В.И.* Биосфера. — Избр. соч. М., Изд-во АН СССР, 1960, т. 5.
15. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965.
16. *Виноградов А.П.* Химический элементарный состав организмов моря. — Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 1935, 3.
17. *Виноградов А.П.* Химический элементарный состав организмов моря. — Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 1944, 6.
18. *Виноградов А.П.* Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой. — В кн.: Микроэлементы в жизни растений и животных. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
19. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд-во АН СССР, 1957.
20. *Виноградов А.П.* Возникновение биосферы. — В кн.: Возникновение жизни на Земле. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
21. *Виноградов А.П.* Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. — Геохимия, 1963, № 3.
22. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967.
23. *Виноградов А.П.* Технический прогресс и защита биосферы Земли. — Вестн. АН СССР, 1973, № 9.
24. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
25. *Грыжанкова Л.Н., Лактионова Н.В., Бойченко Е.А., Карякин А.В.* Распределение поливалентных металлов в разных типах водорослей. — Океанология, 1973, **13**, № 4.
26. *Грыжанкова Л.Н., Саенко Г.Н., Карякин А.В., Лактионова Н.В.* Содержание некоторых металлов в водорослях Японского моря. — Океанология, 1973, **13**, № 2.
27. *Грыжанкова Л.Н., Удельнова Т.М., Бойченко Е.А.* Соединения железа, марганца, титана в морских растениях. — Изв. АН СССР. Сер. биол., 1975, № 1.
28. *Захарова Л.Н., Удельнова Т.М.* Поливалентные металлы в водорослях, процесс и формы их концентрирования. — Усп. современ. биол., 1977, **83**, № 2.
29. *Кордэ К.Б.* Геологическая история древних водорослей и их стратиграфические комплексы. — В кн.: Ископаемые водоросли в СССР. Новосибирск: Наука, 1967.
30. *Опарин А.И.* Этапы предбиологической эволюции. — В кн.: Проблемы возникновения и сущности жизни. М.: Наука, 1973.
31. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1966.
32. *Ронов А.Б.* Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. — Геохимия, 1972, № 2.
33. *Саенко Г.Н., Корякова М.Д., Макиенко В.Ф., Добросмыслова И.Г.* Концентрирование поливалентных металлов водорослями Японского моря. — В кн.: Использование неорганических ресурсов морской воды. Владивосток, 1975.

34. Сауков А.А. Эволюция факторов миграции химических элементов в геологической истории Земли. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 5.
35. Свейн Ф., Вентерис Г. Распределение флавиноидов и некоторых других гетероциклических соединений в озерных осадках. — В кн.: Органическая геохимия. М.: Недра, 1967.
36. Соколов Б.С. Органический мир Земли на пути к фанерозойской дифференциации. — Вестн. АН СССР, 1976, № 1.
37. Удельнова Т.М., Кондратьева Е.Н., Бойченко А.Е. Содержание железа и марганца у различных фотосинтезирующих микроорганизмов. — Микробиология, 1968, 37, № 2.
38. Удельнова Т.М., Пушева М.А., Лактионова Н.В., Карякин А.В. Содержание некоторых поливалентных металлов в синезеленых водорослях. — Микробиология, 1974, 43, № 6.
39. Удельнова Т.М., Юферова С.Г., Бойченко Е.А. Соединения железа, меди и марганца в листьях высших растений. — Изв. АН СССР. Сер. биол., 1971, № 1.
40. Успенский В.А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. Л.: Гостоптехиздат, 1956.
41. Хатчинсон Д. Биосфера. — В кн.: Биосфера. М.: Мир, 1972.
42. Щербина В.В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. — Геохимия, 1962, № 11.
43. Banks H. Major events and the geological record of plants. — Biol. Rev., 1970, 45, N 3.
44. Bayer E. In der Naturvorkommande Metallkomplexe. — Chimia, 1962, 16, N 10.
45. Voichenko E.A. Change of biochemical functions of organisms in the evolution of the biosphere. — In: Chemical evolution and the origin of life. North-Holland Publishers, 1971.
46. Bowen H. Trace elements in biochemistry. London, N.Y.: Academic Press, 1966.
47. Broda E. The evolution of the bioenergetic processes. Oxford: Pergamon Press, 1975.
48. Cloud P. Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth. — Science, 1968, 160, N 3829.
49. Eichhorn G. Inorganic biochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1975.
50. Ishibashi M., Yamamoto T. Inorganic constituents in seaweeds. — Rec. oceanograph. works in Japan, 1960, 5, N 2.
51. Ishibashi M., Yamamoto T., Morii F. Chemical studies on the seaweeds. — Rec. oceanograph. works in Japan, 1962, 6, N 2.
52. Ishibashi M., Yamamoto T., Fujita T. Chemical studies on the seaweeds. — Rec. oceanograph. works in Japan, 1964, 7, N 2.
53. Olson J. The evolution of photosynthesis. — Science, 1970, 168, N 3930.
54. Rutten M. The history of atmospheric oxygen. — Space life sci, 1970, 1, N 1.
55. Scharrer K. Biochemie der Spurenelemente. Berlin, Hamburg, Parey, 1955.
56. Schopf J. Precambrian microorganisms and evolutionary events prior to the origin of vascular plants. — Biol. Rev., 1970, 45, N 3.
57. Singer Th. Biological oxidations. N.Y., London: Intersci. Publishers, 1968.
58. Vinogradov A.P. The elementary chemical composition of marine organisms. New Haven: Sear's foundation, 1953.
59. Yamamoto T., Fujita T., Ishibashi M. Chemical studies on the seaweeds. — Rec. oceanograph. works in Japan, 1970, 10, N 2.
60. Yamamoto T., Fujita T., Shigematsu T., Ishibashi M. Chemical studies on the seaweeds. — Rec. oceanograph. works in Japan, 1968, 9, N 2.

РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ РАСТЕНИЯМИ И БИОСФЕРА

В. М. КУТЮРИН, А. С. ФОХТ

Вряд ли можно найти другой процесс, происходящий на поверхности Земли, который имел бы столь большое значение для биосферы, как процесс фотосинтеза растений. Это положение не нуждается сейчас в доказательстве: о фотосинтезе растений существует обширная информация в научной и научно-популярной литературе, а его исследование относится по праву к числу наиболее важных проблем современного естествознания. Мы рассмотрим только одну сторону этого процесса, а именно разложение воды растениями. О том, что растения выделяют кислород, известно уже свыше 200 лет, но только в 1941 г. стало известно, что он выделяется из воды. Это открытие было сделано одновременно А.П. Виноградовым и Р.В. Тейс [3] у нас в стране и Рубеном с сотрудниками в США [35]. До этого господствовало мнение о выделении кислорода фотосинтеза из углекислого газа. И после того, как было доказано водное происхождение кислорода фотосинтеза, механизм разложения воды растениями не привлекал внимание исследователей до 60-х годов. По-прежнему основным направлением оставалось изучение метаболизма углерода, а затем — состава и строения электрон-транспортной цепи фотосинтезирующего аппарата растений, хлоропласта. Планомерное изучение механизма разложения воды в процессе фотосинтеза началось только в последние 10—12 лет. Растущий интерес к этому направлению вызван не только желанием исследовать "белое пятно" на карте фотосинтеза (надо отметить, что эти исследования очень трудоемки), но и важностью самого механизма с теоретической и практической точек зрения. Совокупность данных, полученных нашей лабораторией и за рубежом, позволяет охарактеризовать процесс разложения воды растениями как пример биологического окисления, уникальный по своим масштабам и по специфическим чертам этого процесса.

Рассмотрим вначале первый, геохимический аспект процесса разложения воды. В табл. 1 дано сравнение интенсивности выделения кислорода фотосинтеза с содержанием этого элемента в биосфере. Исходя из постоянства массы Мирового океана и средней интенсивности фотосинтеза на современном уровне, можно считать, что растения только за последние 10 млн. лет разложили объем воды, составляющий всю гидро-

Таблица 1

Интенсивность фотосинтеза и содержание кислорода в биосфере

Источник	Количество кислорода, т	
Земная кора	$1,1 \cdot 10^{19}$	
Осадочные породы	$1,5 \cdot 10^{15}$	
Гидросфера	Морская вода	$1 \cdot 10^{18}$
	Пресная вода	$2 \cdot 10^{16}$
	Кислород, растворенный в воде	$8 \cdot 10^{12}$
Биомасса	$4 \cdot 10^{13}$	
Атмосфера	$1 \cdot 10^{15}$	
Фотосинтез (в год)	$1 \cdot 10^{11}$	

сферу. С учетом транспирации растений суши можно полагать, что вся гидросфера была вовлечена в обмен за время, в десятки раз меньше указанного. Атмосфера обновляла свой кислород за тысячи лет, это количество приблизительно равно содержанию кислорода в осадочных породах. Следовательно, весь кислород биосферы неоднократно обменивался на протяжении геологической истории. Источником энергии для этого грандиозного круговорота была энергия Солнца, которая трансформировалась растениями в химическую и аккумулировалась ими в виде продуктов фотосинтеза. Только небольшая часть этой энергии в виде древесины ископаемых углей, торфа и нефти служит основным источником энергии для человечества. Недаром В.И. Вернадский указывал, что "зеленые хлорофилльные организмы являются главным механизмом биосферы, который улавливает солнечный луч" [1]. Исследования последних лет показали, что и в древних породах Земли (3–3,5 млрд. лет) удастся обнаружить сферические образования, относимые к древнейшим формам фотосинтезирующих бактерий и синезеленых водорослей [23, 20]. К этому периоду следует отнести начало огромной геохимической работы, производимой кислородвыделяющими фотосинтезирующими организмами. Таковыми были на первом этапе синезеленые водоросли. Конечно, масштаб их деятельности, связанный с их интенсивностью фотосинтеза и биомассой, был невысок: о заметном накоплении свободного кислорода в морской воде и связанном с этим появлением трехвалентного железа в морских осадках можно говорить в связи с периодом около 2 млрд. лет назад [25]. Достоверное появление свободного кислорода в атмосфере и связанное с этим изменение окислительно-восстановительных процессов на поверхности суши относят к периоду 1,2–0,6 млрд. лет [20, 25, 24]. К этому времени относят и появление озонового экрана Земли, задерживающего ультрафиолетовые лучи, что позволило живым организмам заселять сушу.

Таблица 2

Реакции в биосфере, приводящие к выделению молекулярного кислорода

Тип реакции	λ , нм
$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H} + \text{OH}$	≤ 180
$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	≤ 180
$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Me, MeO}]{h\nu} 4[\text{H}] + \text{O}_2$	≤ 500
$2\text{CO}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{CO} + \text{O}_2$	≤ 200
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	≤ 250
$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Фотосинтез}]{h\nu} 4[\text{H}] + \text{O}_2$	380–700

Сохранение анаэробных условий в гидросфере в течение длительного периода времени (не менее 3 млрд. лет) является убедительным доказательством того, что появление свободного кислорода в атмосфере и гидросфере в основном связано с фотосинтезом растений. Действительно, абиогенное возникновение кислорода в результате фотохимических, ионизационных и термических реакций с соединениями, содержащими кислород, как показано в табл. 2, должно было происходить и в течение первого, анаэробного периода в истории Земли с постоянной скоростью и резко замедляться после возникновения озонового экрана. Тем не менее образующийся кислород тотчас соединялся в реакциях окисления с органическими и неорганическими соединениями, как это происходило и в первый миллиард лет после возникновения синезеленых водорослей. Основное различие в действии двух факторов заключалось в эффективности абиогенного и биогенного (фотосинтетического) процессов. Это различие связано с характером источников энергии и эффективностью ее использования. Основным источником энергии на Земле как 3 млрд. лет назад, так и сейчас является энергия солнечных лучей: энергия космической радиации, электрических разрядов и естественной радиоактивности вместе взятые в 50 раз меньше энергии солнечных лучей [34]. В солнечном спектре на ультрафиолетовую радиацию, с $\lambda \leq 250$ нм приходится 0,2% от всей энергии, а на радиацию с $\lambda \leq 500$ нм около 8%, в то время как растения приспособились к утилизации радиации видимой области с $\lambda = 380\text{--}750$ нм, энергия которой составляет 19% от всей солнечной энергии. Эту цифру следует увеличить, исходя из известного соотношения $E = nh(c/\lambda)$, где $c/\lambda = \nu$, чтобы оценить возможность фотохимического процесса, так как его эффективность определяется числом поглощенных квантов и квантовым выходом. Последняя величина определяется выходом реакции на число поглощенных квантов.

Максимальный квантовый выход реакций, указанных в табл. 2, не превышает 0,03 [34], в то время как для процесса окисления воды и выделения кислорода он составляет $O_2/4h\nu = 0,25$ при оптимальных условиях. Это означает, что механизм разложения воды может работать со 100%-ной эффективностью. В искусственных условиях еще не удалось добиться подобной эффективности разложения воды.

II

1. Первый вопрос, который возникает при рассмотрении механизма разложения воды: в какой форме происходит окисление кислорода воды — в виде гидроксильного иона, свободно обмениваемой молекулы воды или прочно связанной воды? В первом случае требуется и другое значение окислительно-восстановительного потенциала: +0,4 В вместо +0,8 В, необходимого для окисления воды. Казалось бы, этот процесс "выгоднее" для растений. Тем не менее исследования, проведенные в нашей лаборатории, показали, что при фотосинтезе окисляется непосредственно кислород молекулы воды, находящейся в связанном состоянии [14, 10]. Изотопный состав кислорода фотосинтеза тождествен изотопному составу внутриклеточной воды; кислород фотосинтеза не обменивается с водой внешней среды, а его изотопный состав не соответствует кислороду гидроксильного иона. Изотопный состав кислорода, выделяемого растениями во внешнюю среду, может отличаться по изотопному составу от кислорода фотосинтеза благодаря параллельно идущему процессу фракционирования изотопов кислорода при его поглощении на свету. То, что определяет исследователь как кислород фотосинтеза в опытах с растениями, на самом деле может являться остаточным кислородом, отражающим динамический баланс процесса выделения фотосинтетического кислорода и его поглощения в то же время на свету, которое может сопровождаться фракционированием. Степень отклонения изотопного состава кислорода, выделяемого растениями, от кислорода фотосинтеза определяется характером и интенсивностью поглощения кислорода растениями на свету [10, 2, 18].

2. Этот факт — окисление растениями молекулы воды, находящейся в связанном состоянии в структуре хлоропласта (осуществляющего процесс фотосинтеза), указывает на существование особой окислительно-восстановительной системы, связывающей и окисляющей воду. Сродство к субстрату, в данном случае к воде, является общим свойством ферментативных систем. Необычным для хлоропластов является весьма высокий окислительно-восстановительный потенциал, который необходим для окисления воды — +0,8 В. Ни одна из известных оксидо-редуктаз животных и растений не развивает потенциала выше +0,55 В. Естественным поэтому было предположение Ван-Ниля [37] и Гаффрона [4] о том, что разложение воды является функцией пигментной системы. Конверсия световой энергии в химический потенциал, осуществляемая хлорофиллом, может действительно вызвать генерацию высокого окислительного потенциала. Исходя из известного соотношения между энергией световых лучей, поглощаемых пигментом, и возможным увели-

чением свободной энергии, которая может полностью превратиться в химический потенциал, получается, что хлорофилл может развивать потенциал до $+1,56 \text{ В}$: $E_0 = \Delta F/Z \cdot 23,06 = 36 \text{ ккал/1} \cdot 23,06 = 1,56 \text{ В}$, где ΔF — максимальное изменение свободной энергии, равное 36 ккал для триплетной формы хлорофилла; Z — число электронов; 23,06 — переводной коэффициент килокалорий в вольты. Подобные рассуждения позволяют и для бактериального фотосинтеза предположить возможность окисления воды (максимум поглощения бактериохлорофилла 890 нм), что и было сделано указанными выше исследователями, хотя при бактериальном фотосинтезе не выделяется кислорода. Предполагается, что гидрогеназная система бактерий и некоторых водорослей, активирующая водород, восстанавливает гидроксильный радикал, и это препятствует выделению кислорода как при бактериальном фотосинтезе, так и при фоторедукции водорослей.

Ясно, что указанное соотношение говорит о термодинамической возможности максимально допустимого предела конверсии, но не о реальной картине событий. Исследования, проведенные в лаборатории Кока в США, показали, что конверсия световой энергии в химический потенциал, осуществляемая в реакционном центре так называемой I фотосистемы хлоропластов, приводит к возникновению двух окислительно-восстановительных систем: $\text{Хл}^+/\text{Хл}^0$ с $E_0 = -0,7 \text{ В}$ и $\text{Хл}^+/ \text{Хл}^0$ с $E_0 = +0,43 \text{ В}$ [5, 33]. Это соответствует возникновению ЭДС $1,1 \text{ В}$ и превращению около 70% световой энергии в окислительно-восстановительный потенциал, что близко к предельно возможной величине использования энергии света при фотосинтезе, равной 73% [26]. Для II пигментной системы, с которой связан механизм разложения воды, до сих пор не удается определить окислительно-восстановительный потенциал фотохимически активной формы хлорофилла, как и обнаружить истинное число этих форм, о чем мы скажем ниже. Основная причина этого — быстрота превращения хлорофилла *in vitro* на свету и невозможность потенциометрического титрования реакционного центра в темноте, которое сопровождалось бы изменением оптических свойств хлорофилла, как это имеет место в I фотосистеме. Эти обстоятельства заставили нас обратиться к исследованию окислительно-восстановительных свойств окисленных форм хлорофилла *in vitro* электрохимическими методами. Было обнаружено [11, 67], что хлорофиллы *a* и *b* способны к обратимому переносу электрона, причем образующиеся окисленные формы хлорофилла Хл^+ и Хл^{2+} образуют окислительно-восстановительные системы с потенциалами, указанными в табл. 3.

Из таблицы видно, что окисленные формы бактериальных пигментов обладают более низким значением окислительного потенциала, что объясняет их невозможность окислять воду. Это является прямым доказательством весьма распространенного мнения, основанного на косвенных наблюдениях, что при бактериальном фотосинтезе окисляется не вода, а сероводород и другие субстраты с низким потенциалом.

Дальнейшие исследования окислительно-восстановительных свойств хлорофиллов показали, что окисленные формы хлорофилла окисляют воду и не только Хл^{2+} , но и Хл^+ [12]. Следует подчеркнуть, что высо-

Т а б л и ц а 3

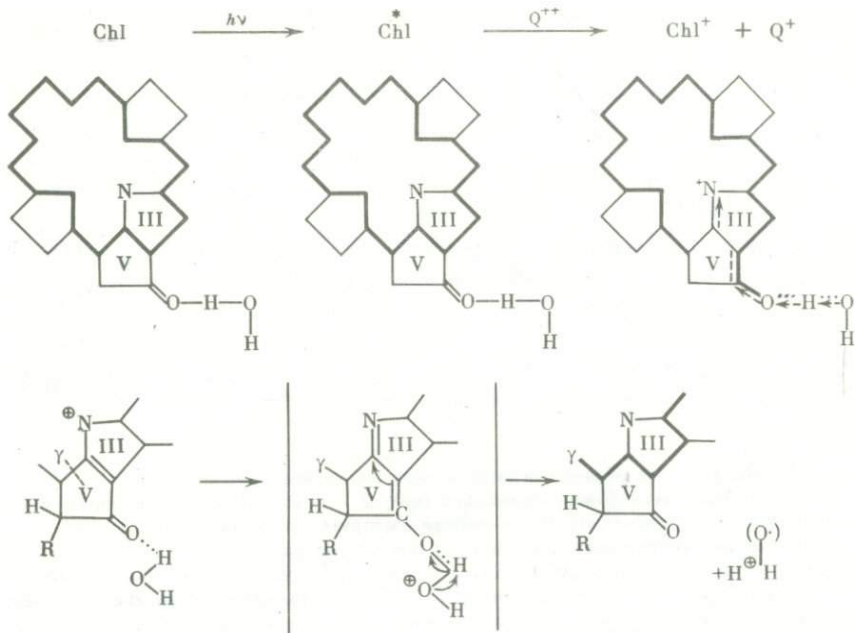
Окислительно-восстановительный потенциал хлорофиллов и родственных соединений

Вещество	E_0^{I*}	E_0^{II}	Среда
Хлорофилл а	0,77	0,90	Ацетон
	0,79	0,93	Ацетонитрил
Хлорофилл б	0,80	0,93	Ацетон
	0,85	—	Фосфатный буфер, рН 7,5
Бактериовиридин	0,62	0,74	Ацетон
	0,62	0,73	Ацетонитрил
Бактериохлорофилл	0,62	2*	Ацетон

* E_0^I соответствует отрыву одного электрона, E_0^{II} — отрыву двух электронов.
2* Перенос второго электрона был необратим в условиях опыта, поэтому значение E_0^{II} определить не удалось.

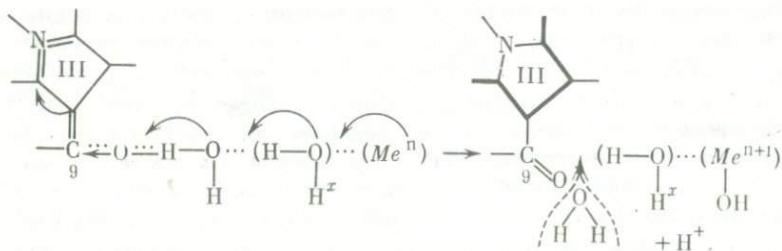
кое значение окислительно-восстановительного потенциала образуется только в липофильных растворителях, когда концентрация воды не превышает 15–20%. В других условиях образуются ассоциаты пигментов с молекулами растворителя и добавленных веществ, которые обладают более низким значением потенциала, как, например, +0,4. В у ассоциатов пигментов при большом содержании воды. Полученные экспериментальные данные подтверждают высказанную ранее гипотезу [9, 10] о возможности окисления воды, связанной с карбоциклическим кольцом хлорофилла, причем это взаимодействие протекает, по-видимому, при ассоциации комплексов пигмент — структурированные участки воды, один из которых указан на рис. 1. Только связью хлорофилла с водой можно объяснить полученные экспериментальные данные: возможность окисления воды H_2O^+ , который имеет потенциал несколько ниже потенциала кислородного электрода (+0,7В вместо 0,8В), что связано с ослаблением прочности связи О—Н в молекуле воды, сопряженной с окисленной формой хлорофилла (рис. 1). Скорость восстановления окисленного хлорофилла резко уменьшается с понижением температуры [12]. В хлоропластах растений этот процесс взаимодействия окисленного хлорофилла с водой может ускоряться, если предположить, что он идет по механизму эстафетной передачи в комплексе с сопряженной системой, содержащей металл переменной валентности, как указано на схеме (рис. 2).

3. Существование металла переменной валентности во II фотосистеме хлоропластов, с которой связан механизм разложения воды растениями, доказано работами Кесслера [30, 31]. Этим металлом является марганец. Однако все попытки определить валентное состояние марганца, форму связи и выделить марганецсодержащий индивидуальный белок окончились пока неудачей. Исследования, проведенные в нашей лабо-



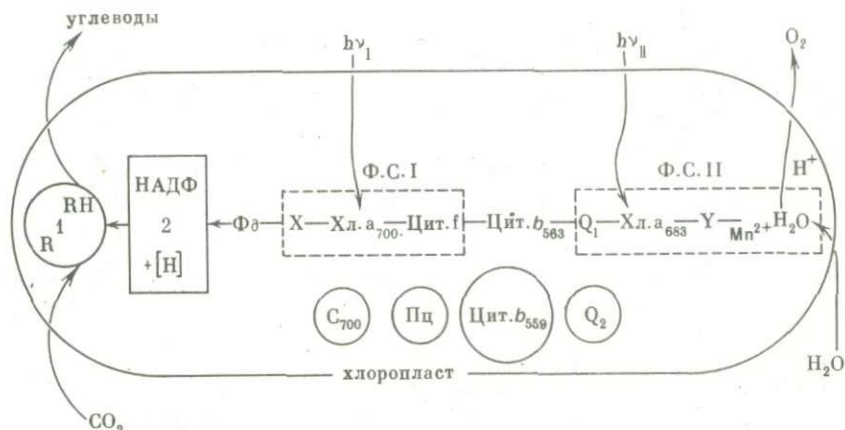
Р и с. 1. Схема пространственного отделения окисленной формы воды от хлорофилла

Вверху: поглощение хлорофиллом кванта света и перенос электрона акцептору Q . Второй и третий ряды: последовательные этапы окисления хлорофилла и его восстановления водой. Изогнутые стрелки — направление переноса электрона от атома кислорода воды; пунктирная линия — разрыв сопряженной системы хлорофилла



Р и с. 2. Сопряженное окисление хлорофиллом металла переменной валентности через воду

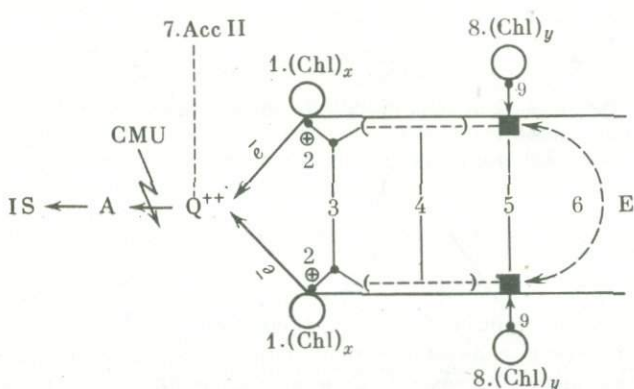
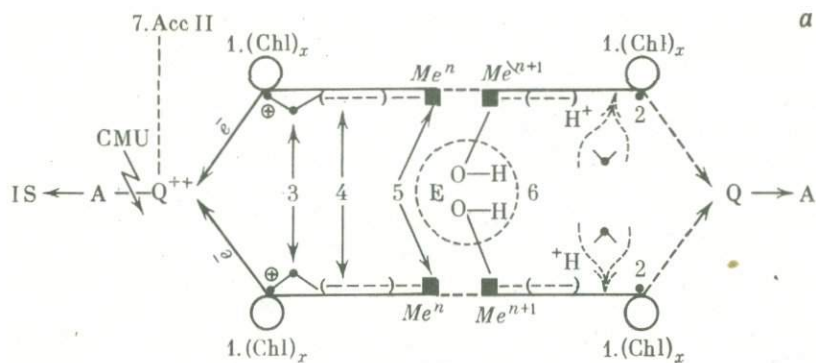
ратории, показали, что марганец, входящий в суммарную фракцию структурных белков, удаляется из нее по мере фракционирования и очистки белков. Все это заставляет предположить, что он входит в четвертичную структуру белков, необходимую для осуществления процесса формирования и выделения кислорода фотосинтеза. Как видно из рис. 3, в литературе не было известно о способе окисления воды, так как отсутствовали до наших работ данные о возможности окисления воды окисленной формой хлорофилла. Во всех схемах фигурировали сим-



Р и с. 3. Общая схема механизма фотосинтеза (по литературным данным)

1 — цикл восстановления углекислого газа; 2 — комплекс восстановления никотинамиддинуклеотидфосфата; Ф.С. I — первая фотохимическая система хлоропластов; Ф.С. II — вторая фотохимическая система хлоропластов; Фд — ферредоксин; X — неизвестный акцептор электрона; Хл. а₇₀₀, Хл. а₆₈₃ — формы хлорофилла а; Цит. b, Цит. f — цитохромы; Q — пластохинон; Y — неизвестная окислительно-восстановительная система; C₇₀₀ — форма хлорофилла; Пц — пластоцианин. Кружками обведены обнаруженные недавно компоненты, положение которых в электрон-транспортной цепи хлоропластов не определено

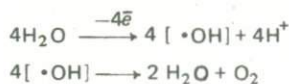
волические окислительно-восстановительные системы Z, Y и другие, которые якобы должны разлагать воду. Основное внимание было направлено на изучение электрон-транспортной цепи хлоропластов (ЭТЦ), приводимой в действие двумя фотосистемами: I, связанной с циклом восстановления углерода, и II, связанной с механизмом разложения воды. Исследования электрон-транспортной цепи хлоропластов накопили очень важную информацию, которую и следовало учитывать при исследовании механизма разложения воды растениями. Во-первых, было показано, что все участники ЭТЦ хлоропластов переносят по одному электрону; во-вторых, наиболее медленная стадия переноса по ЭТЦ относится к участку Q → цит. b → цит. f и имеет время срабатывания 10⁻² с, в то время как перенос электрона от воды к Q занимает время 10⁻³ с; в-третьих, перенос одного электрона хлорофиллами, как и всеми участниками ЭТЦ, является результатом действия одного кванта в каждой из двух фотосистем. Следовательно, перенос электрона от воды является одноквантовым процессом, идущим со 100%-ной эффективностью. Оказывается, то же самое можно сказать и про весь механизм разложения воды в целом. Еще раньше установлено, что при оптимальных условиях квантовый выход выделения кислорода при фотосинтезе может составлять 0,125 или квантовый расход (обратная величина) — 8hν/O₂. Так как выделение кислорода связано с кооперативным действием двух фотосистем и в каждой из них перенос электрона является одноквантовым процессом, то на работу II фотосистемы для выделения кислорода



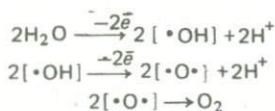
Р и с. 4. Схема разложения воды и выделения кислорода в процессе фотосинтеза
 а — при участии одной формы хлорофилла и комбинации четырех одинаковых центров, связанных с молекулой воды по карбоциклическому кольцу (см. рис. 1); *Chl* — хлорофилл; *Acc* — акцептор; *IS* — первая фотохимическая система; *E* — энзим; б — при участии двух форм хлорофилла и комбинации двух различных реакций окисления атома кислорода воды. 1 — ассоциация пигментов-сборщиков энергии; 2 — фотохимический центр молекулы хлорофилла, связанный с молекулой воды; 3, 4 — участки структурированной воды; 5 — система, содержащая металл переменной валентности *Me*; 6 — ферментативная система, выделяющая молекулярный кислород (система 5, возможно, входит в ее состав); 7 — то же, что 1; 8 — другой фотохимический центр; *CMU* — монурон

затрачивается 4 кванта. Этот процесс может быть феноменологически следствием только двух вариантов разложения воды, указанных на схеме 1, а, б:

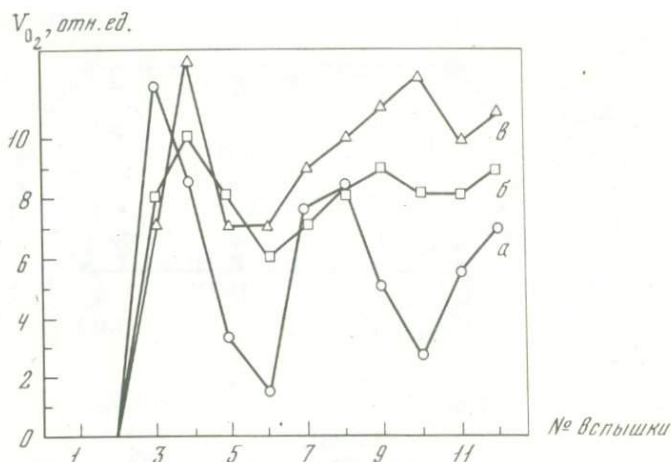
1а



1б



В обоих случаях четырехквантовый расход означает 100%-ную эффективность процесса, так как для выделения одной молекулы кислорода

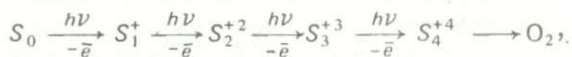


Р и с. 5. Осцилляция выхода кислорода на единичные вспышки света по данным работ:
 а — [28], б — [38], в — [17]

необходимо оторвать от четырех или двух атомов кислорода воды четыре электрона.

В первой модели, предложенной одним из авторов [9, 10], были учтены указанные выше свойства ЭТЦ и предложены два варианта — рис. 4 (а, б), соответствующие двум способам формирования молекулярного кислорода, указанным на схеме 1. Основная идея модели заключалась в том, что механизм разложения воды запускался окисленной формой хлорофилла. Поэтому эффективность процесса выделения кислорода зависит от скорости потока электрона от возбужденной формы хлорофилла, т.е. лимитируется наиболее медленной стадией транспорта электрона по ЭТЦ. Эта модель объясняла все данные по скорости выделения кислорода и действию ингибиторов [10]. Однако в последнее время появились данные, которые противоречили модели.

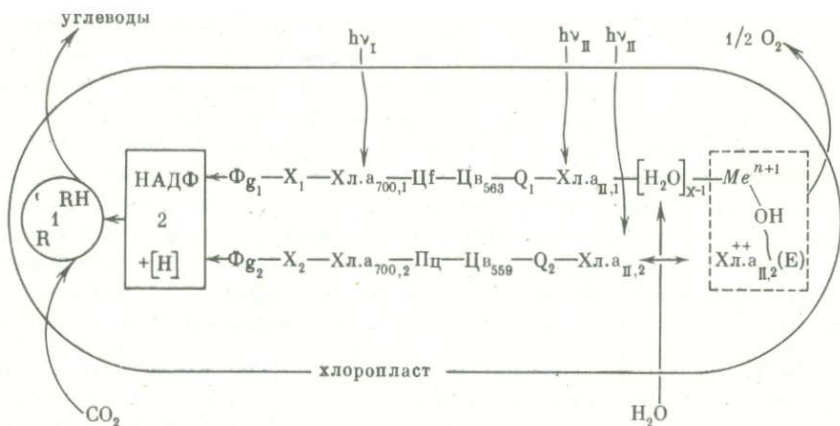
4. Установлено [28, 38], что при длительности светового импульса $3 \cdot 10^{-9} - 6 \cdot 10^{-6}$ с кислород выделяется только на 3-ю вспышку. Этот результат подтвержден и в нашей лаборатории [17]. В то же время по нашей модели кислород должен был выделяться после 1-й или после 2-й вспышки (для вариантов а и б соответственно). Как с сотрудниками [32] предложили четырехстадийную линейную схему образования кислорода фотосинтеза (схема 2):



где S_1, S_2, S_3 и S_4 — промежуточные окисленные состояния неизвестной природы, получающиеся в результате действия одного фотохимического центра E . При этом состояния S_0 и S_1 постулируются как устойчивые, а S_2, S_3 и S_4 — как неустойчивые. Для объяснения осцилляций выхода кислорода на вспышки света и их затухания со временем (рис. 5) введены

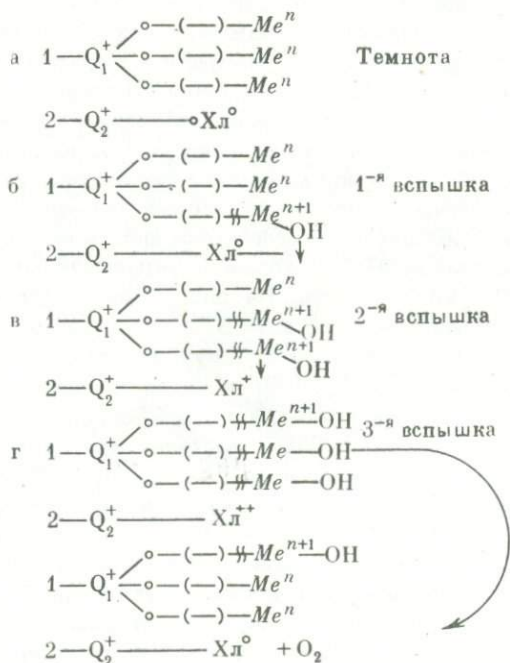
дополнительные понятия: двойного срабатывания центра за одну вспышку света и неполной эффективности участия всех центров во II фотосистеме. Тогда можно объяснить указанные осцилляции выхода кислорода и уровень выхода кислорода в стационарном состоянии. Однако указанная схема противоречит следующим важным фактам. Отмечено, что все участники ЭТЦ могут переносить только один электрон, в то время как хлорофилл максимально может передать только два электрона. Поэтому одновременный перенос четырех электронов по схеме должен был бы означать параллельное присоединение к одному центру четырех ЭТЦ, но одна молекула хлорофилла не может передать четырех электронов. Кроме того, осуществление одним и тем же фотохимическим центром четырех различных окислительно-восстановительных превращений $S_0 \xrightarrow{-\bar{e}} S_1^+$, $S_1^+ \xrightarrow{-\bar{e}} S_2^{2+}$ означало бы различную эффективность конверсии световой энергии в химический потенциал, что невероятно. Если предположить, что указанные последовательные превращения осуществляются различными фотохимическими центрами, то остается непонятной причина, почему происходит одновременно и двойное срабатывание центров (т.е. один центр за одну вспышку срабатывает два раза), запаздывание других центров (одной и той же природы, по мнению автора [32]). В нашей лаборатории установлено, что для осуществления процесса разложения воды и выделения кислорода необходимо и достаточно 3 вспышек света. Следовательно, по крайней мере в течение одной вспышки света должны осуществляться две фотохимические реакции, так как для выделения кислорода необходимо перенести 4 электрона и каждая реакция переноса является, как отмечалось, одноквантовой.

5. Итак, несоответствие предложенных ранее схем полученным недавно результатам побудило нас рассмотреть новую модель разложения воды. Ее компоновка с общей схемой механизма фотосинтеза указана на рис. 6. В ее основу положены следующие экспериментальные данные: возможность окисления воды двумя окисленными формами хлорофилла и существование участников ЭТЦ, которые не укладываются в работу одной электронной цепи хлоропластов. На рис. 3 они обведены кружками. Мы предполагаем существование двух ЭТЦ хлоропластов. В пользу этого говорят следующие факты: наличие двух акцепторов электрона Q_1 и Q_2 с разными значениями E_0 [29] и существование второго центра фотосистемы, как это было показано недавно [27]. Мы предполагаем, что в механизме разложения воды участвуют две формы окисленного хлорофилла: $Хл^+$ в первой цепи и $Хл^{2+}$ — во второй. Первая форма осуществляет первичное окисление молекулы воды, как это показано на рис. 2. Вторая форма производит доокисление атома кислорода гидроксильной группы. Она подключается только на вторую вспышку. Выход кислорода на 3-ю вспышку света иллюстрируется рис. 7. Максимальный выход кислорода на 3-ю и 4-ю вспышки света, равно как и осцилляции выхода кислорода на вспышки света, объясняются характером оттока электронов по ЭТЦ хлоропластов. Количество выделяющегося кислорода определяется количеством окисленных акцепторов электрона Q_1^+ и Q_2^+ . Эффективность окисления воды в первой цепи, как и во второй от



Р и с. 6. Предлагаемая схема механизма фотосинтеза

В отличие от рис. 3 первая электрон-транспортная цепь ЭТЦ связана с хлорофиллом, окисляющим воду по механизму, указанному на рис. 1; вторая цепь связана с $Хл.а_{II,2}$, двукратно-окисленная форма которого доокисляет атом кислорода воды. Эта форма вместе с $Me-OH$, видимо, входит в ферментативный комплекс E , выделяющий кислород. Остальные обозначения, как на рис. 3



Р и с. 7. Схема формирования кислорода фотосинтеза на третью вспышку света
Акцептор Q_1 связан с тремя цепями $Хл-H_2O-Me$, указанными на рис. 4 (изображение здесь условное); стрелка означает подключение 2-й цепи $Q_2 - Хл.а_{II,2}$, образующей двукратно-окисленную форму хлорофилла

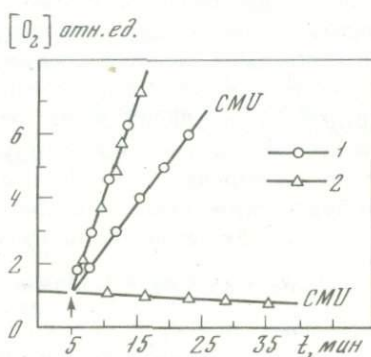
$Q^+ \leftarrow \text{Хл}_2^0$, равна 100%. Некоторый разбаланс может существовать при подключении к I цепи II, а осцилляция в основном связана с перераспределением оттока электронов по I и II цепям после начала освещения. Как показывают экспериментальные данные, концентрация Q^+ после темноты выше, чем после длительного освещения, но и в этом случае $Q_1^+ < [Q_1]_{\text{общ}}$. При первой вспышке окисляется еще некоторое количество Q_1^+ , которое связано со своей группой комплексов, разлагающих воду. При 3-й и 4-й вспышках выделяется кислород, количество которого равно концентрации Q_1^+ и Q_1^+ . Количество кислорода на вспышке уже меньше из-за того, что весь поток электронов, который протекал первоначально только по цепи Q_1 и 1Q_1 , теперь протекает по цепям $Q_1, {}^1Q_1$ и $Q_2, {}^1Q_2$. Стационарный уровень выделения кислорода соответствует максимальной эффективности работы ЭТЦ хлоропластов и соответственно механизма разложения воды. Рассматриваемый нами случай относится к общей задаче исследования перехода системы от индукционного периода к стационарному состоянию. Для параллельной работы четырех ЭТЦ применение этого принципа означает следующее. Выход кислорода пропорционален произведению вероятностей оттока электрона по каждой из цепей в отдельности. Общий поток электронов постоянен (он равен числу поглощенных квантов) и как-то распределяется по четырем цепям. Если условно нормировать его к 1, то указанное распределение по четырем цепям будет соответствовать вероятности попадания одного электрона на одну из данных цепей. Пусть эти вероятности будут: x_1, x_2, x_3 и x_4 . Тогда $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$. Можно показать, что в этом случае $\prod_{j=1}^4 x_j$ будет максимально при $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 1/4$ [21]. Действительно, эксперимент показывает, что выход кислорода в стационарном состоянии постоянен, по нашей модели он соответствует срабатыванию каждый раз одной из четырех цепей. Поэтому и условие равенства x -в соблюдается, а это влечет за собой максимальное значение произведения $\prod_{j=1}^4 x_j$, т.е.

максимальную эффективность процесса разложения воды. Можно полагать, что стремление к максимальной эффективности является общим свойством биологических систем при их переходе от индукционной стадии к стационарному режиму при благоприятных условиях.

Таким образом, осцилляции выделения кислорода на вспышки света и выход кислорода на стационарный режим являются частным случаем перехода от индукционного периода к устойчивому режиму, который характеризуется максимальной эффективностью фотосинтетического аппарата. Нет необходимости прибегать для объяснения этого явления к неэффективному использованию энергии света и накоплению промежуточных состояний [32]. Напротив, наша модель исходит из хорошо известного эмпирического правила, характеризующего работу живых систем, которые построены по принципу максимальной эффективности в соответствии с правилом "все или ничего". Центральная роль в предлагаемой нами схеме, как и в указанной на рис. 4, принадлежит хлорофиллу. Весь механизм срабатывает только тогда, когда есть возможность оттока электрона от возбужденной формы хлорофилла.

Сейчас проявляются лишь первые контуры механизма разложения воды растениями. Есть основания полагать, что он является результатом длительной эволюции. Его возникновение относится к периоду, когда в атмосфере не было заметных количеств свободного кислорода и у первых растительных организмов синезеленых водорослей; до настоящего времени наблюдается подавление способности к фотосинтезу и к выделению кислорода при накоплении кислорода в среде до уровня, соответствующего современному воздушному насыщению. Интересно, что и у зеленых водорослей и высших растений в анаэробных условиях обнаруживается специфический характер разложения воды: он более чувствителен к действию фотосинтетического яда — диурона-монурона — и обратимо ингибируется кислородом, накапливающимся в опытном объеме.

Р и с. 8. Подавление способности высших растений к выделению кислорода монуроном — *CMU*
 1 — выделение при 680 нм; 2 — выделение при 730 нм

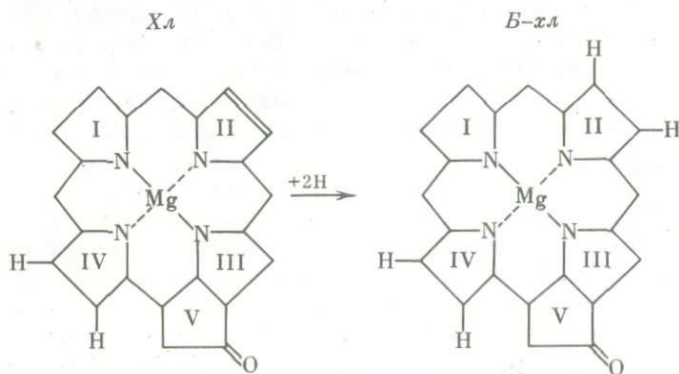


Ранее это явление обнаружено для водорослей [15]. Недавно его удалось выявить и у высших растений [13]. Как показано на рис. 8, процесс фотосинтетического выделения кислорода может быть полностью заторможен при 730 нм, в то время как при 680 нм он идет еще с эффективностью 40%, хотя до действия яда оба процесса происходили с одинаковой скоростью.

Можно предположить, что механизм анаэробного разложения воды является отголоском реликтового механизма, свойственного древним растительным организмам, жившим в анаэробных условиях, т.е. когда концентрация свободного кислорода в атмосфере была меньше 1%. Можно было бы полагать, что длинноволновые формы пигментов связаны с оптическими свойствами древней атмосферы архея. Такая точка зрения существует в литературе [22]. Сравнение спектров поглощения растительных пигментов у различных типов растений, казалось бы, говорит о приспособительном характере пигментного аппарата. Вместе с тем бросается в глаза большая разница оптических параметров синезеленых водорослей и фотосинтезирующих бактерий. Поиски древнейших организмов показали, что одновременно с фотосинтезирующими бактериями обнаруживаются и древнейшие формы синезеленых водорослей [23,

20]. Поэтому объяснить различие в оптических свойствах пигментного аппарата фотосинтезирующих бактерий и синезеленых водорослей более поздним появлением последних нельзя. Но есть и другое объяснение. Можно предположить возможность существования на Земле и в то отдаленное время областей с различными окислительно-восстановительными условиями. Это предположение исходит из того, что синтез пигментов бактерий и синезеленых водорослей проходил в различных окислительно-восстановительных условиях: в первом случае он проходил до более восстановленного типа бактериохлорофилла (рис. 9), в то время как у синезеленых водорослей он шел до хлорофиллового типа, более окисленного. В качестве одной из причин, могущих вызвать это различие, можно указать ультрафиолетовое излучение Солнца, свободно проходившее до поверхности Земли из-за отсутствия в то время озонового экрана. Поэтому и в Мировом океане и в мелководных морях поверхностный слой мог оказаться относительно более окисленным по сравнению с расположенным ниже (благодаря протеканию реакций, указанных в табл. 2 и т.п.). Тогда пигментный аппарат синезеленых водорослей можно рассматривать адаптивным к солнечным лучам поверхностного слоя воды, в то время как аппарат бактерий — к более глубоководным слоям. Большое рассеяние коротковолновой радиации водой является хорошо известным, и приспособление бактерий к длинноволновой радиации является логическим следствием этого.

Образование свободного кислорода как абиогенным путем, так и в результате деятельности синезеленых водорослей длительное время (1,0—1,5 млрд. лет) не приводило к накоплению заметных количеств свободного кислорода благодаря наличию не только окисляющихся органических веществ, но и ионов металлов переменной валентности, в первую очередь двухвалентного железа. Длительный период существования синезеленых водорослей, выделявших кислород в среде с незначительным содержанием остаточного кислорода, можно считать причиной того, что до сих пор эти водоросли сохранили неприспособленность к существованию в среде с хорошей аэрацией.



Р и с. 9. Типы структурных формул хлорофилла (*Хл*) и бактериохлорофилла (*Б-Хл*), боковые заместители не указаны

Нельзя сказать, чтобы ингибирующее действие кислорода было только уделом синезеленых водорослей. И у зеленых водорослей, появление которых датируется около 1,2 млрд. лет [20, 24], и у высших растений, начавших свое существование уже после возникновения озонового экрана (600—800 млн. лет назад), повышенное содержание кислорода в среде выше воздушного насыщения вызывает подавление фотосинтеза — появляется так называемый эффект Варбурга [36]. Природа его сложная: одновременно может происходить и угнетение ряда ферментов и непосредственное включение кислорода в реакции окисления. Растения в ходе эволюции, в условиях нарастающей концентрации кислорода сначала в воде, а потом и в атмосфере должны были выработать механизм, исключающий его неблагоприятное действие. С одной стороны, растения, как и животные, создали новый аэробный тип дыхания, который оказался более чем в 10 раз выгоднее старого анаэробного типа (или брожения) в получении энергии. С другой стороны, должны были произойти структурные и биохимические перестройки, исключающие вредное влияние кислорода, связанное с фотоокислением и деструкцией. Есть основания предположить, что чем моложе растительный организм на эволюционной лестнице, тем к большим концентрациям кислорода он приспособлен и тем выше лежит начало эффекта Варбурга. Планомерных исследований в этом направлении не проводилось. Несомненно, что в ходе эволюции мог совершенствоваться и механизм разложения воды. Об этом мы еще не имеем никаких сведений. Возникновение фотосинтезирующих организмов, разлагающих воду, на первом этапе эволюции, когда не было заметных количеств свободного кислорода в среде, объясняет их чувствительность к кислороду. Появление "длинноволновых форм хлорофилла" в этом механизме могло быть связано с устойчивостью агрегированных форм пигмента к окислению. Хорошо известно, что сдвиг максимума поглощения света хлорофиллом, как и устойчивость его к фотовыцветанию и действию кислот, связан с агрегацией пигмента. Поэтому весьма вероятно, что упаковка молекул хлорофилла в агрегаты, окисляющие воду, могла быть первым, примитивным механизмом защиты самого пигмента от окисляющего действия продуктов окисления воды. И хотя мы не знаем структуру всего каталитического комплекса хлоропластов, разлагающего воду, есть сведения о том, что процессы окисления воды и формирования молекулярного кислорода пространственно разобщены и что процесс образования кислорода более лабилен к действию температуры и других факторов, влияющих на структурную стабильность комплекса [16]. Появление специальной ферментативной системы, выделяющей кислород фотосинтеза, в состав которой входит марганец, было вторым этапом, сопровождающимся усложнением структуры, и характерно, что любые ее нарушения сопровождаются потерей марганца из II фотосистемы. Можно предположить, что эволюция механизма разложения воды шла не простым путем надстройки к механизму окисления воды, а путем перестройки и аппарата окисления воды, в результате чего основная роль стала принадлежать "коротковолновым формам хлорофилла", т.е. обладающим максимумом спектра с более короткой длиной волн 670, 683 нм. Сейчас стало известно о существовании 10 форм хло-

рофилла *a* и двух форм хлорофилла *b* в хлоропластах [19]. Есть основания считать, что их спектральное различие связано с характером упаковки молекул пигмента, но неясна их функциональная роль. До самого последнего времени предполагалось, что в самом механизме разложения воды принимает участие только одна форма 670 нм. Это положение можно считать устаревшим. По крайней мере две формы хлорофилла участвуют в разложении воды, какова роль остальных — это вопрос будущих исследований. Растения надежно заэкранировали механизм разложения воды от среды хлоропласта, содержащей обилие легко окисляющихся веществ — углеводов, жиров и т.д. При добавлении углекислого газа, а в его отсутствие — солей железа, различных красителей (в том числе метилвиологена с $E = -0,4 В$), способных принимать электрон от ЭТЦ хлоропластов, происходит их восстановление. Это доказывает, что процессы окисления воды и формирования кислорода строго отделены и от среды и от центров восстановления хлоропласта, так как добавляемые вещества распределяются по объему хлоропласта диффузно, но не окисляются, хотя разница в окислительно-восстановительных потенциалах очень большая: идет восстановление метилвиологена с $E_0 = -0,4 В$ и в это же время происходит окисление воды, требующее потенциала $+0,8 В$. Такая пространственная изоляция привела к тому, что многие попытки выделить этот комплекс при разрушении хлоропластов современными методами еще не увенчались успехом.

Трудности не остановят неудержимый рост исследований процесса разложения воды растениями. Можно надеяться, что в недалеком будущем будет разгадан этот механизм, который позволил растениям превратить воду из колыбели жизни в неисчерпаемый источник как водорода для синтеза органических веществ из углекислого газа, так и свободного кислорода, вызвавшего новую эру в развитии жизни и геохимических процессов на Земле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Биосфера. М.: Мысль, 1967, с. 301.
2. Виноградов А.П., Кутюрин В.М. К вопросу о механизме дегидрирования воды в процессе фотосинтеза. — В кн.: Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум VI. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 264.
3. Виноградов А.П., Тейс Р.В. Изотопный состав кислорода разного происхождения. — Докл. АН СССР, 1941, 33, с. 497.
4. Гаффрон Г. Определяющие этапы фотохимической эволюции. — В кн.: Горизонты биохимии. М.: Мир, 1964, с. 49.
5. Кок Б. Значение P_{700} как промежуточного фотосинтеза. — В кн.: Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум VI. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 76.
6. Корсун А.Д., Кутюрин В.М., Артамкина Ю.И. Изучение механизма реакции электрохимического окисления хлорофилла *a* в водно-ацетоновых растворах. — ХПС, 1972, № 4, с. 563.
7. Корсун А.Д., Кутюрин В.М., Артамкина И.Ю. Определение времени жизни катион-радикалов хлорофилла и его дважды окисленной формы в условиях их синтеза на электроде. — ХПС, 1972, № 4, с. 567.
8. Красновский А.А., Брин Г.П. Фотохимическое выделение кислорода в водных растворах соединений окисного железа. — Докл. АН СССР, 1966, 168, № 5, с. 1100.

9. Кутюрин В.М. О механизме разложения воды в процессе фотосинтеза: Автореф. докт. дис. М., 1968.
10. Кутюрин В.М. О механизме разложения воды при фотосинтезе. — Изв. АН СССР. Сер. биол., 1970, № 4, с. 569.
11. Кутюрин В.М., Артамкина И.Ю., Анисимова И.Н. О взаимодействии окисленной формы хлорофилла с водой. — Докл. АН СССР, 1968, 180, № 4, с. 1002.
12. Кутюрин В.М., Артамкина И.Ю., Мельников Н.П., Анисимова И.Н. Исследование обратимого окисления хлорофилла и его производных в темноте. — В кн.: Хлорофилл, Минск: Изд-во АН БССР, 1974, с. 85.
13. Кутюрин В.М., Закржевский Д.А., Калашников Ю.Е. О выделении кислорода листьями высших растений в длинноволновой области спектра ($\lambda \geq 700$ нм). — Физиол. растений, 1974, 21,
14. Кутюрин В.М., Матвеева И.В., Назаров Н.М., Семенюк К.Г. О влиянии света на изотопный состав кислорода, выделяемого растениями. — Докл. АН СССР, 1964, 157, № 6, с. 1474.
15. Кутюрин В.М., Назаров Н.М., Анисимова И.Н. Об эффективности выделения кислорода водорослями при их освещении длинноволновым светом ($\lambda \geq 700$ нм). — Докл. АН СССР, 1968, 181, № 5, с. 1270.
16. Кутюрин В.М., Улубекова М.В., Матвеева И.В., Шутилова Н.И., Розонова Л.Н. Соотношение между скоростью переноса электрона и скоростью выделения кислорода хлоропластами в реакции Хилла. — Физиол. растений, 1969, 16, вып. 2, с.181.
17. Лупатов В.М., Трифонова И.А., Афанасьев Е.А., Кутюрин В.М. Метод скоростной дифференциальной кулонометрии в исследованиях кинетики выделения кислорода при импульсном освещении растений. — Физиол. растений, 1973, 20, вып. 6, с. 1295.
18. Назаров Н.М., Кутюрин В.М. Изотопный состав выделяемого растениями кислорода как показатель кислородного обмена на свету. — Физиол. растений, 1970, 17, вып. 2, с. 253.
19. Синещев В.А., Шубин В.В., Литвин Ф.Ф. Доказательство существования многих излучающих и энергетически взаимосвязанных нативных форм хлорофилла методом селективного возбуждения и измерения флуоресценции. — Докл. АН СССР, 1973, 211, № 5, с. 1226.
20. Соколов Б.С. Докембрийская биосфера в свете палеонтологических данных. — Вестн. АН СССР, 1972, № 8, с. 48.
21. Фихтенгольц Г.М. Основы математического анализа. М.: Гостехтеоретиздат, 1957, с. 275.
22. Шульгин И.А. Растение и солнце. Л.: Гидрометеиздат, 1973, с. 195.
23. Barghoorn E.S. The oldest fossils. — Sci. Amer., 1971, 224, N 5, p. 30.
24. Cloud P.E. Significance of the gunflint (precambrian) microflora. — Science, 1965, 148, p.27.
25. Cloud P., Gibor A. The oxygen cycle. — Sci. Amer., 1970, 223, N 3, p. 110.
26. Duysens L.N.M. Photosynthesis. — Progress in Biophysics, 1964, 14, p. 3.
27. Hayama T., Ke B. P₄₃₀: a possible primary electron acceptor of photosystem I. — In: Proc. Second Internat. Congr. on Photosynthesis. Research. I, The Hague, 1972, p. 491.
28. Joliot P., Joliot A., Bouges B., Barbieri G. Studies of system II photocenters by comparative measurements of luminescence, fluorescence and oxygen emission. — Photochem. Photobiology, 1971, 14, N 3, p. 287.
29. Joliot P., Joliot A. Studies on the quenching properties of the photosystem II electron acceptor. — In: Proc. Second Internat. Congr. on Photosynthesis Research, I. The Hague, 1972, p. 26.
30. Kessler E. Stoffwechselphysiologische Untersuchungen an Hydrogenase enthaltenden Gruenalgen, II, Ueber die Rolle des Mangans bei Photoreduction und Photosynthese. — Planta, 1957, 49, p. 435.
31. Kessler E. Die photosynthetische Sauerstoffentwicklung. — Handb. Pflanzenphysiologie, 1960, 5, S. 923.
32. Kok B., Forbush B., McGloin M.P. Cooperation of charges in photosynthetic O₂ evolution, II. Damping of flash yield oscillation, deactivation. — Photochem. Photobiol., 1971, 14, N 3, p. 307.

33. *Kok B., Rurainki H.J., Owens O.V.H.* The reducing power generated in photoact of photo-synthesis. — *Biochim. et biophys. acta*, 1965, **109**, N 2, p. 347.
34. *Miller S., Urey H.C.* Organic compound synthesis on the primitive earth. — *Science*, 1959, **130**, N 3370, p. 245.
35. *Ruben S., Randall M., Kamen M.* Heavy oxygen (O^{18}) as a tracer in the study of photo-synthesis. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, p. 877.
36. *Turner J.S., Brittain E.G.* Oxygen as a factor in photosynthesis. — *Biol. Revs. Cambridge Phyl. Soc.*, 1962, **37**, N 1, p. 130.
37. *Van Niel C.B.* The present status of the comparative study of photosynthesis. — *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1962, **13**, p. 1.
38. *Weiss C., Solnit K.T., von Gutfeld R.G.* Flash activation kinetics and photosynthetic unit size for oxygen evolution using 3n sec. light flashes. — *Biochim. et biophys. acta*, 1971, **253**, p. 298.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ПОВЕДЕНИЯ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В МАГМАТИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ

Е. И. ДОНЦОВА

ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ФРАКЦИОНИРОВАНИЮ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В ЛИТОСФЕРЕ

Реакции изотопного обмена кислорода

На основе экспериментальных и теоретических исследований установлено, что изотопный состав кислорода пород и минералов зависит от их генезиса и последующей истории их преобразований. Главной причиной фракционирования изотопов кислорода в природе являются изотопные обменные реакции, сопровождающие различные геологические и геохимические процессы. Как уже рассматривалось Юри [44], вариации $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ вызываются небольшими различиями в термодинамических свойствах изотопных разновидностей молекул. Эти различия являются результатом влияния масс на частоты колебаний молекул. В рассматриваемом случае играют роль различия в массах ^{18}O и ^{16}O . Распределение атомов ^{18}O и ^{16}O между двумя минералами в результате изотопной обменной реакции выражается величиной константы равновесия K :

$$K = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{минерал-1}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{минерал-2}}}$$

Константа равновесия связана с практически определяемой в лаборатории величиной $\delta^{18}\text{O}$ зависимостью:

$$K = \left[\frac{1 + \delta^{18}\text{O}_{\text{минерал-1}}/1000}{1 + \delta^{18}\text{O}_{\text{минерал-2}}/1000} \right],$$

$$\text{где } \delta^{18}\text{O} = \left[\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{обр}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{станд}}} - 1 \right] \cdot 1000^*.$$

Для равновесных систем константа равновесия K эквивалентна коэффициенту фракционирования α . В общем виде

$$\alpha = K^{1/n},$$

где n — число атомов кислорода, участвующих в обмене. Так как изотоп

* Значения $\delta^{18}\text{O}$ представляют собой выраженную в промилле разницу $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образце и в стандарте. Обычно аналитическая ошибка составляет $\pm 0,1-0,2^0/00$.

ную обменную реакцию между двумя минералами, например кварцем и магнетитом, можно рассматривать как реакцию, в которой обменивается только по одному атому кислорода

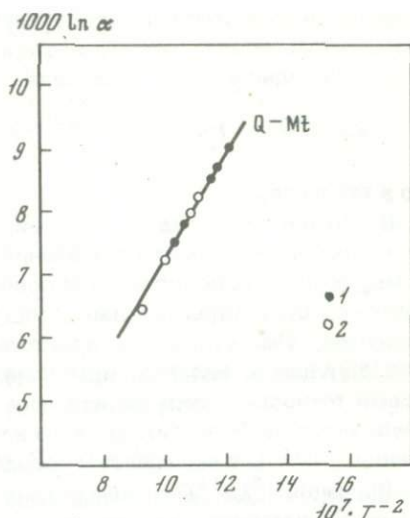
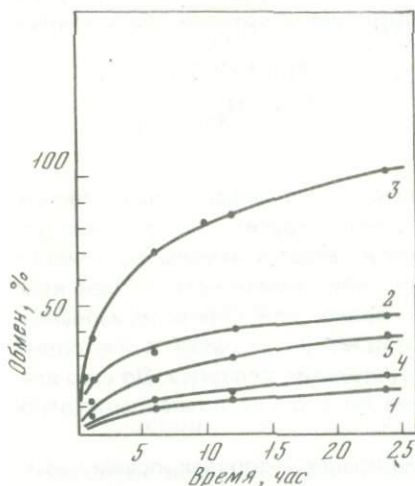


то в таком случае $K = \alpha$.

В изотопных исследованиях принимается, что α зависит только от температуры и не зависит от давления и наличия других компонентов системы, если их присутствие или появление не ведет к изменению кристаллической структуры, фазового состояния или химического состава компонентов, участвующих в процессе минерало- или пороодообразования. Это допущение является правильным при существующей в настоящее время точности измерения изотопных отношений кислорода. До сего времени четко не было фиксировано влияние давления на установление отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в минералах и породах¹.

Вариации $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, наблюдаемые в минералах и породах, преимущественно рассматриваются как результат достижения изотопного обменного равновесия в системе. Однако некоторыми исследованиями природных минеральных ассоциаций было показано, что в отдельных случаях быстро протекающих процессов вариации $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ могут явиться следствием кинетических эффектов. Неравновесные вариации (при соответствующем их изучении) в принципе также могут быть использованы для характеристики природных геологических процессов. Все же в основном природные соотношения изотопов кислорода в литосфере рассматриваются как результат установления изотопного равновесия в системе, что обеспечивается для случая изверженных горных пород высокими температурами кристаллизации и длительностью процесса. Проведенные лабораторные исследования изотопного обмена кислорода карбонатов, минералов-окисей, силикатных и алюмосиликатных минералов с водой, углекислотой и газообразным кислородом [1—4, 17, 23, 26—28, 46] дали возможность установить некоторые общие закономерности изотопного обмена, позволяющие априорно оценивать способность минералов к изотопному обмену кислорода [5]. Способность к обмену минералов-окисей тем больше, чем сильнее проявляются металлические свойства элементов и их способность к образованию разновалентных соединений. На примере минералов-окисей марганца показано, что наибольшей способностью к обмену обладают окислы высшей степени окисления. Способность силикатных и алюмосиликатных минералов к изотопному обмену кислорода возрастает параллельно возрастанию заряда аниона и уменьшается по мере перехода от структур, в которых имеются активные атомы кислорода, к структурам, характеризующимся наличием трехмерных каркасов кремнекислородных

¹ Однако в работе Пинуса и Донцовой [13] показана возможность влияния давления на формирование отношений изотопов кислорода в подкорковых частях Земли на примере исследования изотопного состава кислорода оливина ультраосновных пород — дунитов альпинотипных гипербазитов и дунитов габбро-пироксенит-дунитовой формации складчатой области.



Р и с. 1. Изотермы обмена изотопами кислорода между природным SiO_2 и водой
 1–3 – обмен в SiO_2 (диатомите) при 18, 100 и 200°C; 4, 5 – обмен в SiO_2 (кварце) при 100 и 200°C

Р и с. 2. Зависимость коэффициента фракционирования изотопов кислорода от температуры в системе кварц–магнетит

По данным работ: 1 – [16]; 2 – [21]

тетраэдров. В этом же направлении увеличивается способность природных алюмосиликатных минералов к концентрированию ^{18}O . Присутствие в минерале атомов кислорода, не входящих в состав кремнекислородных тетраэдров, может приводить, как это, например, имеет место в сфене, к повышению способности минерала к обмену. Глубина гетерогенного изотопного обмена кислорода между минералами и жидкой или газовой фазой в известной мере зависит от величины поверхности зерен минерала. Для примера на рис. 1, взятом из работы автора [6], показаны изотермы обмена изотопами кислорода между водой и SiO_2 -кварцем с размером зерен около 12 мкм и SiO_2 -диатомитом. Обмен с мелкодисперсным диатомитом протекает при прочих равных условиях значительно интенсивнее, чем с кварцем. Это определяется механизмом обмена, который идет в первую очередь с атомами кислорода, лежащими на поверхности зерен минерала, а по исчерпанию ее возможностей сильно тормозится и далее определяется законами диффузии.

Хотя для газообразных молекул равновесное обменное фракционирование может быть рассчитано из данных частот колебаний молекул [44], изотопное фракционирование в конденсированных фазах правильнее всего может быть определено экспериментально. Фракционирование между двумя химическими видами является обратной функцией температуры. При очень высоких температурах фракционирование приближается к нулю, а коэффициент фракционирования асимптотически приближается к единице. В общей форме зависимость коэффициента фракционирования

изотопного обмена кислорода от температуры в широком ряде температур выражается зависимостью

$$\ln \alpha = AT^{-2} + B,$$

где T — температура по Кельвину, A и B — постоянные, характерные для данной системы.

Экспериментальными исследованиями [15, 30, 31, 11, 32, 33] получены уравнения зависимости $\ln \alpha - T^{-2}$ для пар главных породообразующих минералов, таких, как кварц — магнетит, кварц — кальцит, кварц — полевой шпат, плагиоклаз — ильменит, кварц — мусковит и др.

На рис. 2 для примера показана зависимость коэффициента фракционирования от температуры для пары кварц — магнетит, по данным экспериментального исследования О'Нила и Клейтона [30] и данным анализа равновесных пар кварц — магнетит в серии гранитоидов, изученных Донцовой и Гаврилыным [8]. Установлено, что указанная форма зависимости изотопного фракционирования кислорода от температуры правильна для минералов со средними частотами колебаний молекул, т.е. для большинства природных минеральных ассоциаций. Для веществ с высокими частотами колебаний молекул ($\omega > 1000 \text{ см}^{-1}$) простая пропорциональность между $\ln \alpha$ и T^{-2} не выполняется в ряду температур, представляющих интерес для геологии. К числу таких веществ относятся вещества, содержащие атомы водорода, например вода и гидроксильные минералы.

Кристаллизационная дифференциация расплава

Фракционирование изотопов кислорода при образовании магматических горных пород происходит в процессе кристаллизационной дифференциации. На основе многочисленных данных о распределении изотопов кислорода в мономинеральных фракциях изверженных горных пород и из термодинамических соображений можно полагать, что изотопный состав кислорода расплава изменяется в ходе процесса кристаллизации таким образом, что образующаяся кристаллическая фаза в каждый данный момент содержит более легкий кислород, чем расплав. Таким образом, в ходе кристаллизации и гравитационного осаждения минеральных фаз расплав должен обогащаться ^{18}O . Вследствие этого породы, образующиеся на более ранней стадии кристаллизации магмы, ультраосновные, должны быть обеднены ^{18}O относительно основных изверженных горных пород. Распределение изотопов кислорода между минералами в процессе кристаллизации породы в общем представлении зависит от изотопного состава кислорода исходного расплава, химической природы кристаллизующихся минеральных фаз и температуры кристаллизации. Позже мы рассмотрим факторы, от которых зависят более тонкие флуктуации отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в процессе кристаллизации расплава.

Тейлор и Эпстайн [40] рассматривают два крайних варианта, которые определяют масштаб изотопно-кислородного эффекта в процессе кристаллизационной дифференциации расплава.

1. В зернах кристаллизующегося минерала происходит изотопный обмен кислорода с расплавом и уравнивание лишь в момент их выделения. Наружная часть зерна минерала защищает его от дальнейшего обмена с расплавом. В этом случае минерал приобретает изотопно-зональный характер.

2. В процессе кристаллизации достигается полный и идущий непрерывно изотопный обмен кислорода между кристаллами и расплавом. В этом случае распределение изотопов кислорода будет определяться лишь коэффициентом равновесного фракционирования при температуре конца кристаллизации, а кристалл будет изотопно гомогенен.

В действительности характер обмена в процессе кристаллизации варьирует в той или иной степени, между этими двумя крайними случаями. Однако все же первый процесс имеет большее значение, что подтверждается тем, что зональное строение преобладает в минералах изверженных пород. Кроме того, в первом процессе теоретически должен достигаться больший изотопный эффект, что обычно и наблюдается для реальных геологических объектов.

Для геохимика-изотописта важными являются оценка и объяснение вариаций в отношениях изотопов кислорода, которые могут наблюдаться в процессе кристаллизации. Тейлор и Эпстайн [40] предложили для оценки возможных изотопных эффектов в этом процессе использовать уравнение фракционирования Релея [36]:

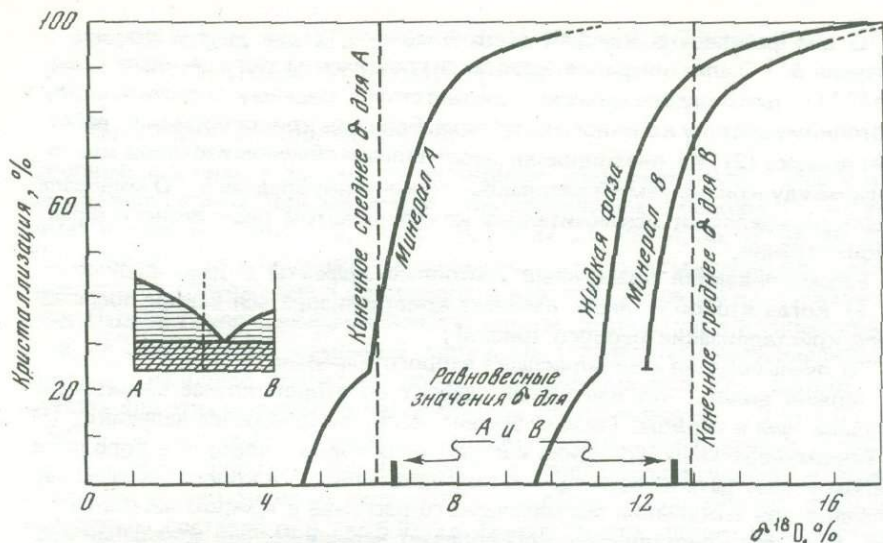
$$R/R_0 = f^{(\alpha - 1)}$$

где f — доля остаточного расплава на данной стадии; α — коэффициент фракционирования между кристаллами и расплавом (постоянная величина); R_0 — изотопное отношение кислорода в начальном расплаве; R — изотопное отношение в расплаве на данной стадии. Используя вместо R и α величины δ и Δ ($\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{крист}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{расплав}}$), приводим это уравнение к виду

$$\frac{1000 \delta}{1000 \delta_0} \approx f (\Delta/1000)$$

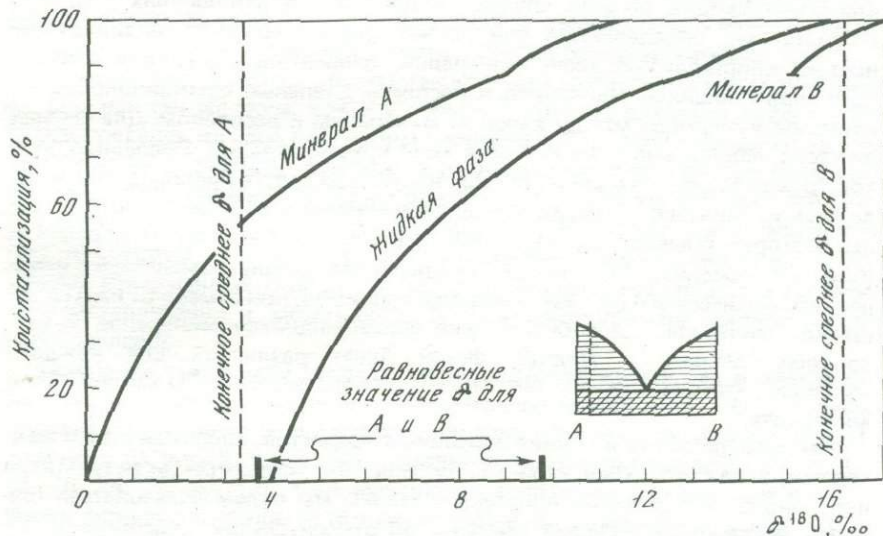
где δ_0 — $\delta^{18}\text{O}$ начального расплава, δ — $\delta^{18}\text{O}$ расплава на данной стадии.

Расчет проводится для бинарной системы и при этом делаются три важных допущения: 1) коэффициент равновесного фракционирования между кристаллом и расплавом постоянен в течение всего процесса кристаллизации; 2) отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ кристалла в дальнейшем остается неизменным, т.е. тем, каким оно сформировалось в момент кристаллизации; 3) обе минеральные фазы бинарной системы кристаллизуются с постоянной скоростью одна относительно другой. На рис. 3 и 4, взятых из работы Тейлора и Эпстайна [40], показаны два различных варианта теоретического хода изменения содержания ^{18}O в расплаве и кристаллизующихся минералах в простых двухкомпонентных системах. Здесь значения $\delta^{18}\text{O}$ для различных фаз, рассчитанные по формуле Релея, нанесены относительно доли закристаллизовавшегося расплава (%). Средняя кривая дает значения



Р и с. 3. Теоретические вариации изотопов кислорода (рассчитанные по уравнению Релея) в кристаллах и расплаве в ходе кристаллизации в бинарной системе при условии неполной обменной реакции между кристаллом и расплавом (изотопная зональность кристаллов)

$A = 50\%$; $B = 50\%$; $\Delta_{ж.-A} = 5\text{‰}$; $\Delta_{ж.-B} = 1\text{‰}$. Кристаллизация проходит на 25% прежде, чем начинается образование минерала В



Р и с. 4. Теоретические вариации изотопов кислорода (рассчитанные по уравнению Релея) в кристаллах и расплаве в ходе кристаллизации в бинарной системе. Изотопные эффекты в минералах, кристаллизующихся на самых поздних стадиях

$A = 95\%$; $B = 5\%$; $\Delta_{ж.-A} = 4\text{‰}$; $\Delta_{ж.-B} = 2\text{‰}$. Кристаллизация проходит на 90% прежде, чем начинается образование минерала В

$\delta^{18}\text{O}$ для расплава в каждый данный момент, а две другие кривые — значения $\delta^{18}\text{O}$ для минералов, кристаллизующихся из этого расплава. Среднее $\delta^{18}\text{O}$ для каждого минерала соответствует среднему рассчитанному изотопному составу конечного кристалла. Если при кристаллизации действует процесс (2), т.е. она сопровождается полным обменом изотопов кислорода между кристаллами и расплавом, то конечное среднее $\delta^{18}\text{O}$ минерала будет определяться исключительно коэффициентом равновесного фракционирования.

Рассматриваются возможные изотопные эффекты в двух вариантах:

1) когда второй минерал начинает кристаллизоваться вскоре после начала кристаллизации первого (рис. 3);

2) очень поздняя кристаллизация второго минерала (рис. 4).

Можно видеть, что изотопный эффект во втором случае значительно больше, чем в первом. Таким образом, ясно, что измерение величин $\delta^{18}\text{O}$ в мономинеральных фракциях изверженных горных пород и в породах в целом может дать информацию о последовательности кристаллизации минералов при застывании магматического расплава в каждом частном случае, если при кристаллизации преобладает неравновесный зональный изотопно-кислородный эффект, т.е. отсутствует полное уравнивание изотопов кислорода между кристаллом и расплавом в течение процесса кристаллизации.

Кристаллизация природных расплавов гораздо сложнее, чем рассмотренные простые модели, но главные причины возможных колебаний в изотопно-кислородных отношениях при кристаллизации расплавов более или менее сходны во всех случаях. Флуктуации в отношениях $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, по-видимому, определяются при прочих равных условиях индивидуальностью кристаллизующихся минералов, относительными количествами кристаллизующихся минералов и расплава, степенью фракционирования изотопов кислорода между каждым минералом и расплавом. Два первых фактора непрерывно изменяются в ходе кристаллизации. Последний фактор трудно поддается оценке, так как изотопный состав кислорода расплава должен изменяться с изменением его химического состава и с потерей воды, которая обычно содержит легкий кислород. Свойства минералов к концентрированию ^{18}O относительно расплава должны изменяться с изменением химического состава минерала, например, при замене Si на Al в решетке минерала. Способность уже образовавшихся минералов к изотопному обмену с жидкой фазой будет различной для каждого минерала, что с неизбежностью отразится в значениях $\delta^{18}\text{O}$ в конкретных минералах.

Неопределенность в оценке изотопных эффектов, вносимая этими факторами, в какой-то мере теряет силу, если при рассмотрении результатов изотопного исследования природных систем мы будем пользоваться точными экспериментальными данными об относительной способности отдельных минералов к изотопному обмену кислорода и данными по равновесному фракционированию изотопов кислорода между порообразующими минералами.

ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА В ПРИРОДНЫХ АССОЦИАЦИЯХ

Изверженные горные породы

Обобщение и анализ данных по изотопным отношениям кислорода в изверженных горных породах Земли (ультраосновных и основных), метеоритах и породах Луны [13, 14, 16, 18, 19–22, 24, 29, 34, 35, 37, 38, 40, 43, 45] показали (см. таблицу), что исследованные объекты можно классифицировать по содержанию в них тяжелого изотопа кислорода на три категории. Первая группа, включающая ахондриты (базальтовые и гиперстеновые), а также железо-каменные метеориты (палласиты и мезосидериты), содержит наиболее легкий кислород. Средние значения его изотопного состава для этих метеоритов характеризуются величинами $\delta^{18}\text{O}$ от 4,03 до 4,57‰. Вторая группа — ультраосновные и основные изверженные горные породы Земли, породы Луны (мелко- и крупнокристаллические), а также хондриты и энстатитовые ахондриты — содержит кислород со средним изотопным составом от 5,3 до 5,9‰. Третья группа состоит из углистых хондритов, имеющих из всех метеоритов максимальное среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ с большим диапазоном разброса отдельных величин от -0,8 до +12,2‰, что выводит их за пределы группы магматических объектов.

Если еще трудно объяснить причины столь большого диапазона колебаний концентрации ^{18}O в веществе углистых хондритов, то малые величины $\delta^{18}\text{O}$ и малый диапазон разброса в первой группе, вероятно, характеризуют близость условий их образования и малую степень измененности их вещества после его консолидации. Гораздо большую свободу трактовки данных дает вторая группа, так как хотя дисперсия средних значений $\delta^{18}\text{O}$ в ней так же мала, как и в первой группе, диапазон содержаний ^{18}O в пределах каждой подгруппы значителен. Так, если породы Луны типа базальтов и земные оливиновые и океанические толеитовые базальты имеют разброс значений $\delta^{18}\text{O}$ в пределах 0,4‰, то эта величина для других земных базальтов составляет около 2‰. Это может характеризовать как некоторую степень посткристаллизационной измененности вещества земных изверженных горных пород, так и большее разнообразие условий их кристаллизации и, может быть, большее разнообразие состава исходных расплавов.

Основной тенденцией распределения изотопов кислорода в изверженных горных породах является максимальное накопление ^{18}O в кислых породах и минимальное его содержание в ультраосновных. Это проиллюстрировано на рис. 5, в котором использованы результаты работ [7–9, 12, 14, 18, 24, 38, 40, 45]. Мономинеральные фракции изверженных горных пород различных типов четко различаются по содержанию в них ^{18}O и располагаются в закономерный ряд, в главных чертах остающийся неизменным во всех типах изверженных пород и породах — продуктах ультраметаморфизма (рис. 6). В этом ряду наиболее обогащенным ^{18}O минералом является кварц, а наименее богатым тяжелым изотопом кислорода — магнетит. Все остальные анализируемые минералы по содержанию

Т а б л и ц а

Содержание ^{18}O в породах Луны, метеоритах и земных изверженных горных породах по данным работ [13, 14, 16, 18–22, 24, 29, 34, 35, 37, 38, 40, 43, 45] ($\delta^{18}\text{O}$ в ‰ относительно SMOW). В скобках число проанализированных образцов

Объект исследования	Порода в целом	Плагиоклаз	Пироксен	Оливин	Ильменит
Лунные породы типа базальтов ("Аполлон-11 и 12")	5,74 (10)* 5,53–5,90 ^{2*}	6,10 (13) 5,76–6,33	6,00 (18) 5,69–6,31	5,17 (7) 5,05–5,35	4,12 (29) 3,61–4,55
Метеориты					
Железо-каменные (палласиты и мезосидериты)	4,57 (4) 4,1–4,8	4,2 (1)	3,82 (6) 2,04–4,4	3,67 (3) 3,4–4,0	— —
Ахондриты гиперстенные	4,03 (3) 3,7–4,3	—	4,03 (3) 3,7–4,3	—	—
Ахондриты базальтические	4,63 (6) 3,6–5,8	4,74 (8) 4,0–5,8	4,18 (7) 4,0–5,3	—	—
Ахондриты энстатитовые	5,77 (4) 4,7–6,5	—	5,95 (2) 5,9–6,0	—	—
Хондриты	5,28 (36) 4,1–6,3	6,50 (1)	5,91 (11) 5,4–6,3	5,17 (6) 4,5–5,8	—
Углистые метеориты	7,30 (11) –0,8– +12,2	—	–0,5 (1)	1,30 (3) –2,1– +3,6	—
Земные изверженные породы					
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	5,20 (9) 5,2–6,0	—	6,23 (3) 5,9–6,4	5,25 (12) 4,5–5,8	—
Базальты					
оливиновые и океанические	5,70 (4)	5,9 (3)	5,3 (1)	4,6 (1)	—
толеитовые	5,6–5,8	5,6–6,2			
прочие базальты	6,73 (21) 5,9–7,6	6,76 (19) 5,6–7,7	5,80 (4) 5,3–6,6	—	3,02 (4) 2,5–3,5

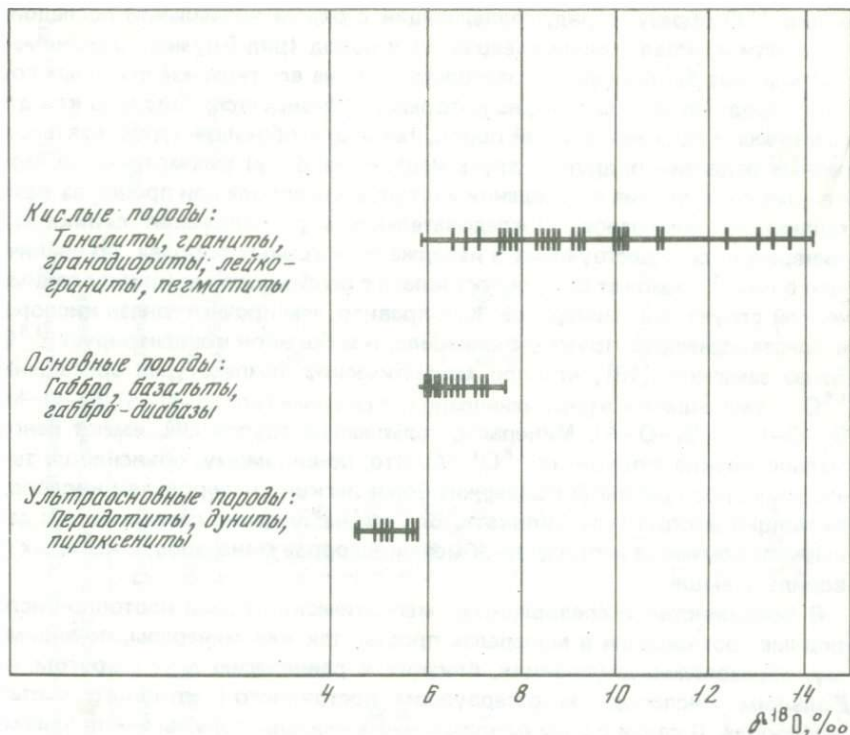
* Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$.^{2*} Диапазон разброса значений $\delta^{18}\text{O}$.

в них ^{18}O образуют ряд, совпадающий с рядом нормальной последовательности кристаллизации изверженных пород (ряд Боуэна). Закономерность может быть уверенно распространена на все типы изверженных горных пород, так как данные, на которых она базируется, получены как для генетически связанных серий пород, так и для образцов пород, взятых из разных отдаленных друг от друга мест. Ниже будут рассмотрены обнаруженные отступления в поведении изотопов кислорода при процессах кристаллизации минералов. Последовательность расположения силикатных минералов, сосуществующих в изверженных горных породах, по увеличению в них ^{18}O может быть сопоставлена с особенностями кристаллохимической структуры минералов. Как правило, чем прочнее связан кислород в кристаллической структуре минерала, тем более он концентрирует ^{18}O . Было замечено [18], что при магматических температурах обогащение ^{18}O уменьшается в ряду минералов со связями типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Минералы, содержащие группу OH , имеют ненормально низкие отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Это, по-видимому, объясняется тем, что кислород группы OH содержит более легкий кислород, чем кислород, входящий в структуру силиката. Все эти наблюдения согласуются с данными по изучению изотопного обмена кислорода минералов, о которых говорилось выше.

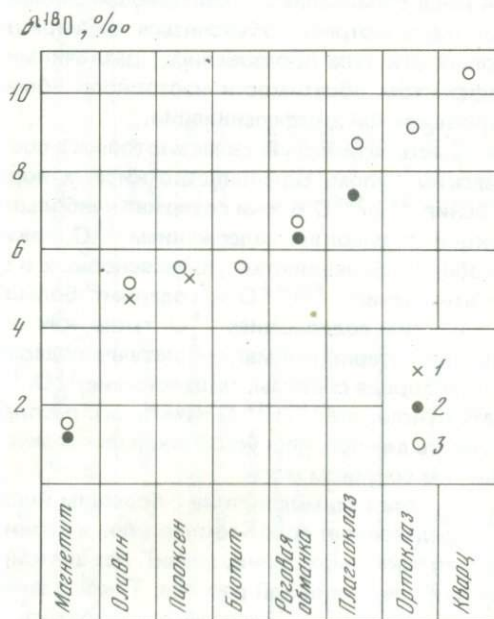
В большинстве исследованных магматических пород изотопно-кислородные соотношения в минералах просты, так как минералы, по-видимому, образовались в условиях, близких к равновесию друг с другом, и с большим кислородным резервуаром постоянного изотопного состава кислорода. В связи с этим одноименные минералы должны иметь близкие значения $\delta^{18}\text{O}$ независимо от того, в какой породе они находятся. Рис. 7 показывает, что это в большой мере справедливо. Наблюдающиеся вариации могут на основе предыдущего рассмотрения объясняться: вариациями в $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ расплавов, из которых эти тела образовались; различиями в температурах образования; эффектом обратимости изотопного обмена кислорода в процессе кристаллизационной дифференциации.

Породы в целом показывают систематическую связь изотопного состава кислорода с их петрологическим типом. Большинство кислых пород имеет наиболее высокие отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и они содержат наибольшие количества минеральных фракций с высоким содержанием ^{18}O , таких, как кварц и полевой шпат. Наоборот, большинство ультраосновных и основных пород имеет низкие отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и содержит большей частью минеральные фракции с низким содержанием ^{18}O , такие, как оливин и пироксен. Если полагать, что потерянные магмой летучие содержат лишь небольшую долю общего кислорода системы, то отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ такой породы должно отражать отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ начального расплава (или магмы). Можно рассматривать две причины устойчивой связи между отношением $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и химическим составом магм.

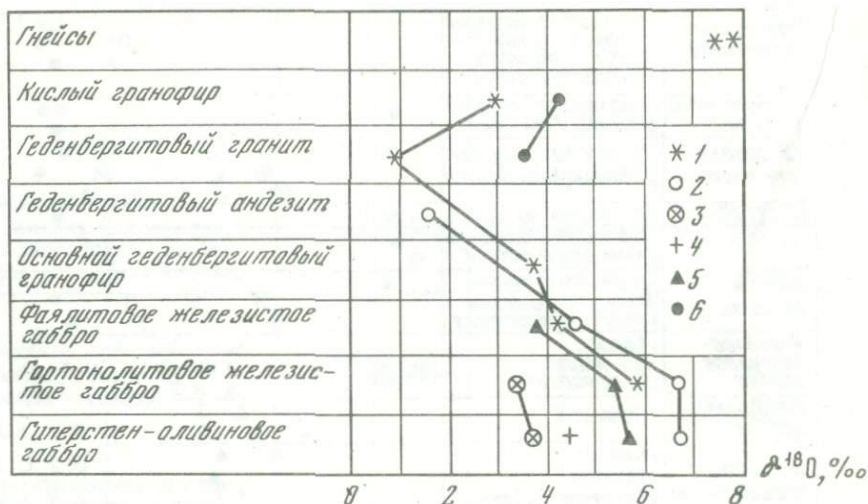
1. Расплав, обогащенный SiO_2 , при взаимодействии с большим кислородным резервуаром, который представляет собой земная кора и верхняя мантия, должен (по аналогии с силикатными минералами) концентрировать ^{18}O в большей степени, чем более основной расплав. Такое взаимодействие (или обмен кислородом) магмы, из которой образовались из-



Р и с. 5. Распространенность изотопов кислорода в изверженных горных породах

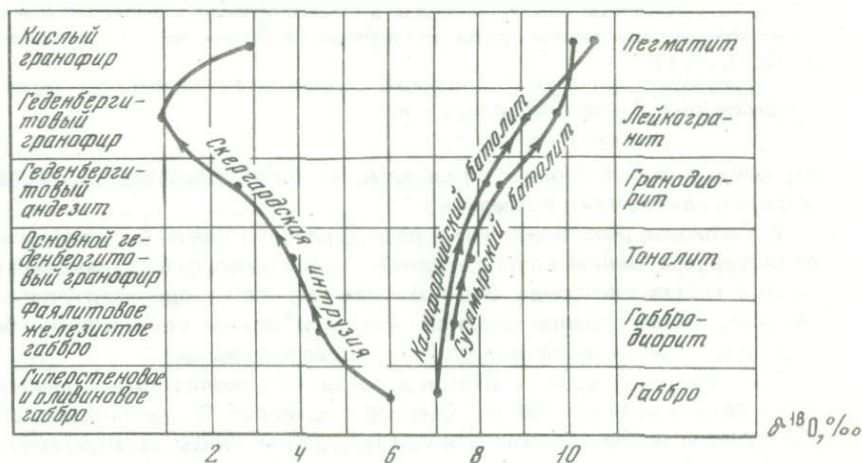


Р и с. 6. Средняя распространенность изотопов кислорода в минеральных фракциях изверженных горных пород
1 — ультраосновные породы;
2 — основные; 3 — кислые



Р и с. 8. Изотопно-кислородные анализы мономинеральных фракций и пород Скергардской интрузии [41]

1 — порода в целом; 2 — плагиоклаз; 3 — ильменит; 4 — оливин; 5 — пироксен; 6 — кварц



Р и с. 9. Сопоставление изотопно-кислородных эффектов, отражающих ход последовательной дифференциации пород Скергардской интрузии [41] и пород Сусамырско-го [8] и Калифорнийского [40] батолита

нирование кислорода, идущее в противоположном направлении, когда содержание ^{18}O в кристаллизующейся породе несколько выше, чем в расплаве, что вызывает непрерывное истощение ^{18}O в расплаве. Минералы и породы, образующиеся на последних стадиях, имеют поэтому необычно низкое содержание ^{18}O . Примером такого случая может служить Скергардская интрузия в Гренландии [41] (рис. 8), в породах которой значе-

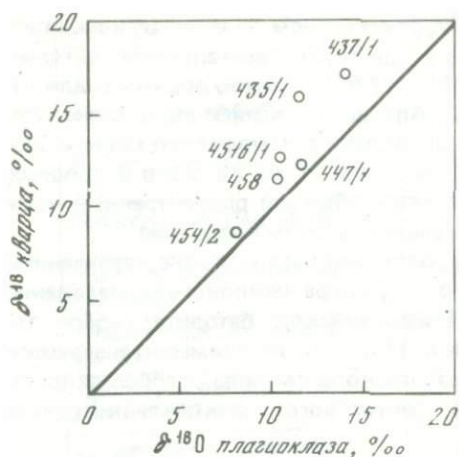
ния $\delta^{18}\text{O}$ плагиоклаза падают от $6,8^0/00$ в главном теле интрузива, кристаллизовавшемся раньше, до $2,5^0/00$ в геденбергитовом андезите. В геденбергитовом гранофире кварц имеет $\delta^{18}\text{O}$ $3,6^0/00$ вместо обычного для изверженных пород значения $9-10^0/00$. Авторы объясняют это явление особыми условиями кристаллизации магмы. Они связывают это также с обогащением поздних дифференциатов железом. Чаще же всего в процессе кристаллизации гранитоидов наблюдается обычный рассмотренный нами порядок обогащения минералов тяжелым изотопом кислорода.

Увеличение содержания ^{18}O в породах идет параллельно с увеличением содержания SiO_2 . Это подтверждено на примере изотопного исследования последовательности пород Южно-Калифорнийского батолита: габбро, тоналита, гранодиорита, лейкогранитов [40] — и на примере генетически связанной серии гранитоидов Сусамырского массива: габбро-диорита, кварцевого диорита, гранодиорита, биотитового гранита, лейкогранита [8] (рис. 9).

Изотопный состав кислорода пегматитов показывает большие вариации, чем это наблюдается для нормальных гранитных пород. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в гранитных пегматитах варьируют более чем на $10^0/00$ по сравнению с вариациями в $1,5^0/00$ для гранитов. Кроме того, наблюдаются значительные различия в $\delta^{18}\text{O}$ одноименного минерала в разных зонах пегматита, что, по-видимому, можно связать с различиями в изотопном составе кислорода летучих или растворов, при участии которых кристаллизуются минералы на более ранних и поздних стадиях. В работе Е.И. Донцовой и др. [10] установлено также, что в процессе пегматитообразования в условиях закрытой системы (камеры) происходит последовательное изменение (увеличение) содержания тяжелого изотопа кислорода в кварце из гранитов, из пегматита графической структуры, кварцевого ядра и в выросших на нем крупных зональных кристаллах кварца, связанное с понижением температуры их образования.

Метаморфические породы

Изотопные данные, получаемые при изучении метаморфических пород, не всегда могут быть легко интерпретированы. Процессы метаморфизма протекают в широком интервале температур, от низких ($200-300^\circ\text{C}$) до очень высоких (превышающих 1000°C). В зависимости от температуры (и, следовательно, от стадии метаморфических изменений), от содержания ^{18}O в исходном материале и химической природы минералов, а также от относительных количеств и изотопного состава кислорода H_2O и CO_2 , участвующих в процессе, осуществляется и изотопный обмен кислорода. Очевидно, что порода, перекристаллизуемая в присутствии очень малых количеств водных растворов, ограниченных в интенсивности их циркуляции, не может радикально изменить первоначальный изотопный состав кислорода. В то же время порода, перекристаллизуемая в присутствии больших количеств растворов, обедненных тяжелым изотопом кислорода, благодаря изотопному обмену при температурах, близких к магматическим, приобретает изотопный состав кислорода, приближающийся к ряду концентраций ^{18}O , характерных для изверженных пород. Противополож-



Р и с. 10. Связь между значениями $\delta^{18}\text{O}$, сосуществующих в породе кварца и плагиоклаза, по данным [40]

ный результат может быть получен, если порода в ходе процесса метаморфизма полностью дегидратируется. В этом случае породы последних стадий метаморфизма будут иметь более высокие отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, чем породы слабо метаморфизованные, так как вода, уходящая из породы в ходе такого процесса, чаще

всего будет содержать, согласно коэффициенту фракционирования, несколько меньше ^{18}O , чем силикатные минералы. Все же, как правило, процессы регионального метаморфизма пород земной коры приводят к обычному распределению изотопов кислорода, т.е. уменьшению содержания ^{18}O с увеличением степени метаморфизма.

В работе Е.И. Донцовой и А.В. Миловского [9] изучено распределение изотопов кислорода в серии пород со среднего течения р. Гарёвки (Енисейский кряж), четко характеризующейся последовательным нарастанием метаморфических изменений сланцев вплоть до образования гранито-гнейсов. Крайними членами ряда являются, с одной стороны, филлитовидные хлорит-серицит-кварцевые сланцы, с другой — сильно гранитизированные породы: гнейсы, мигматиты и гранито-гнейсы. Установлена четкая взаимосвязь содержания ^{18}O в метаморфических породах в целом с содержанием его в кварце и плагиоклазе из этих пород. В процессе метаморфизма, начиная с фации зеленых сланцев, $\delta^{18}\text{O}$ породы изменяется от 14,8 до 8,4‰, т.е. до значения, характерного для гранитов. Значения $\delta^{18}\text{O}$ для сосуществующих кварца и плагиоклаза наиболее близки друг к другу в наиболее глубоко метаморфизованных породах (рис. 10). Это свидетельствует о том, что фракционирование изотопов было близко к равновесному, и о высоких температурах ультраметаморфизма.

Несомненно, что формирование изотопного состава кислорода гранитов, возникших в подобных процессах, преимущественно связано с реакциями изотопного обмена кислорода преобразующейся породы с большим кислородным резервуаром постоянного изотопного состава (буфером) посредством водных растворов. При высокотемпературных процессах, как правило, обеспечивается установление изотопного обменного равновесия между водой и породой и между совместно кристаллизующимися минеральными фракциями породы. Изотопный эффект при этом определяется температурой процесса, химическим и изотопным составом исходных веществ. Результат, выражаемый величиной $\delta^{18}\text{O}$, зависит от баланса этих факторов.

И в других изотопных исследованиях областей высокометаморфизованных пород [25, 42] показано большое распространение равновесных систем, в особенности на небольших площадях. Значения $\delta^{18}\text{O}$ минералов в таких формациях устанавливались, по-видимому, в зависимости от температуры процесса и изотопного состава кислородного резервуара, с которым они уравнивались. Однако в сериях пород регионального метаморфизма, действовавшего на больших площадях, изотопные "записи" в породах и минералах гораздо более сложны. В работе Тейлора [39] показан крупномасштабный изотопный обмен кислорода в ходе метаморфизма на примере изучения отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в плагиоклазах из анортозитовых тел Адирондака на площади 1200 кв. миль. Они в среднем на $3-4\text{‰}$ более обогащены ^{18}O , чем плагиоклазы из изверженных, не метаморфизованных анортозитов и габбро. Так как значения $\delta^{18}\text{O}$ плагиоклазов в данном случае характеризуют изотопный состав кислорода анортозитов в целом, то можно считать, что эти данные иллюстрируют крупномасштабное уравнивание изотопов кислорода, происшедшее в Адирондаке в ходе метаморфизма. Условием такого процесса должно быть участие в нем огромного количества кислородсодержащих растворов.

В некоторых же случаях было показано нарушение в распределении изотопов кислорода в процессах метаморфизма, протекавших в больших масштабах. Так, в указанной выше работе Гарлика и Эпстайна [25] получены изотопные отношения кислорода в породах метаморфической области Датчес Коунти, простирающейся на 30 км. Зафиксировано наличие близкого к систематическому фракционирования изотопов кислорода между сосуществующими в породах минералами почти на всех стадиях метаморфизма. Значения $\delta^{18}\text{O}$ для пород и для кварца из них в общем имеют тенденцию уменьшаться с увеличением степени метаморфизма. Однако здесь имеются отступления от господствующей закономерности, выражающиеся в слишком высоких или слишком низких значениях $\delta^{18}\text{O}$ некоторых минералов, что говорит о неполном изотопном обмене их кислорода с окружающими породами или даже его отсутствии. Обнаружены и другие интересные случаи отсутствия кислородного обмена и связей пород в процессах метаморфизма с окружающими областями [25, 42], поэтому местная кислородная среда, в частности отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в дометаморфическом материнском материале, является здесь решающей для установления изотопного состава кислорода метаморфических пород.

Приведенные примеры в своем большинстве показывают относительную легкость изменения изотопного состава кислорода пород и минералов в ходе высокотемпературного метаморфизма, протекающего с участием кислородсодержащих растворов. Таким образом, на примерах ряда областей регионального метаморфизма продемонстрировано наличие обширных кислородных связей между породами в ходе метаморфизма. Осадочные породы, которые значительно более обогащены ^{18}O сравнительно с изверженными и метаморфическими породами, обычно теряют тяжелый изотоп кислорода в ходе метаморфизма. При ультраметаморфизме изотопный состав кислорода метаморфизованных пород приближается к уровню изверженных горных пород. Такое глубокое изменение, ведущее

к сильному уменьшению содержания ^{18}O , можно объяснить, лишь допустив наличие обмена изотопами кислорода между метаморфизованными породами и большим внешним резервуаром кислорода, которым может явиться только земная кора и верхняя мантия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Донцова Е.И.* Изотопный обмен кислорода между природным SiO_2 и углекислотой. — Докл. АН СССР, 1954, **95**, № 6.
2. *Донцова Е.И.* Кислородный обмен минералов окисей с углекислотой. — Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 2.
3. *Донцова Е.И.* К вопросу об изотопном обмене и обменных равновесиях кислорода литосферы. — Геохимия, 1956, № 6.
4. *Донцова Е.И.* Изучение подвижности кислорода силикатов и алюмосиликатов методом изотопного обмена. — Докл. АН СССР, 1965, **103**, № 6.
5. *Донцова Е.И.* О некоторых закономерностях распределения изотопов кислорода в изверженных породах. — Геохимия, 1966, № 4.
6. *Донцова Е.И.* Изотопный обмен кислорода в процессе образования пород. — Геохимия, 1970, № 8.
7. *Донцова Е.И.* Изотопы кислорода и вопросы генезиса гранитов. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972.
8. *Донцова Е.И., Гаврилин Р.Д.* Изотопный состав кислорода в генетически связанной серии гранитоидов Сусамырского массива. — Геохимия, 1974, № 7.
9. *Донцова Е.И., Миловский А.В.* Изотопы кислорода в процессе гранитизации пород. — Геохимия, 1967, № 6.
10. *Донцова Е.И., Миловский А.В., Мельников Ф.П.* Фракционирование изотопов кислорода в процессе образования минералов пегматитовых тел. — Геохимия, 1972, № 5.
11. *Донцова Е.И., Наумов Г.Б.* Определение температур образования гидротермальных кварцев по изотопным отношениям кислорода. — Геохимия, 1967, № 5.
12. *Нестеренко Г.В., Донцова Е.И.* Фракционирование изотопов кислорода в процессе становления гранитоидов Тырны-Ауза. — Геохимия, 1967, № 12.
13. *Пинус Г.В., Донцова Е.И.* Изотопные отношения кислорода оливина ультраосновных пород различного генезиса. — Геология и геофизика, 1971, № 12.
14. *Baertschi P., Silverman S.R.* The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1951, **1**, p. 317.
15. *Clayton R.N.* Oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. — J. Chem. Phys., 1961, **34**, p. 724.
16. *Clayton R.N., Onuma N., Mayeda T.K.* Oxygen isotope fractionation in Apollo 12 rocks and soils. In manuscript.
17. *Dontsova E.I.* Austauschreaktionen der Sauerstoffisotope und ihre Verwendung für geochemische Untersuchungen. — Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner. Lagerst., 1966, **3**, p. 359.
18. *Epstein S., Taylor H.P.* Variations of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ in minerals and rocks. — In: Isotopic and Cosmic chemistry. Amsterdam; North-Holland Co., 1964.
19. *Epstein S., Taylor H.P.* Stable isotopes, rare gases, solar wind and spallation products. — Science, 1970, **167**, p. 533.
20. *Epstein S., Taylor H.P.* $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$, $\text{Si}^{30}/\text{Si}^{28}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ studies of lunar rocks and minerals. — In: Proc. Apollo 11 Lunar. Sci. Conference, 1970, **2**, p. 1613.
21. *Epstein S., Taylor H.P.* $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$, $\text{Si}^{30}/\text{Si}^{28}$, D/H, and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ ratios in lunar samples. — In: Proc. Second Lunar Sci. Conference, 1971, **2**.
22. *Friedman I., O'Neil J.R., Adami L.H., Gleason J.D., Hardcastle K.* Water, hydrogen, deuterium, carbon, carbon-13, and oxygen-18 content of selected lunar material. — Science, 1970, **167**, p. 538.

23. *Fructus-Rienebourg J., Merigoux H.* Isotope exchange of oxygen and the mechanism of change of phase of silicate. — *J. Chem. Phys.*, 1963, **60**, p. 351.
24. *Garlick G.D.* Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1966, **1**, N 6.
25. *Garlick G.D., Epstein S.* Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, **31**, p. 181.
26. *Hutshinson D.A.* Isotopic exchange of oxygen in the system water-silica and oxygen-silica. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, p. 758.
27. *Mc Crea J.M.* On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, p. 849.
28. *Novakova I., Jira P., Klier K.* The mechanism of exchange reactions between oxygen (containing O^{18}) and oxides ZnO , MnO_2 , CuO , and Co_3O_4 . — *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 1968, **33**, N 4.
29. *O'Neil J. R., Adami L.H.* Oxygen isotope analyses of selected Apollo II materials. — In: *Proc. Apollo II Lunar Sci. Conference*, 1970, **2**, p. 1425.
30. *O'Neil J.R., Clayton R.N.* Oxygen isotope geothermometry. — In: *Isotopic and Cosmic Chemistry*. Amsterdam; North-Holland Pub. Co., 1964, p. 157.
31. *O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K.* Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. — *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, N 12, p. 5547.
32. *O'Neil J.R., Taylor H.P.* Oxygen isotope chemistry of feldspar. — *Amer. Mineral*, 1967, **52**, p. 1414.
33. *O'Neil J.R., Taylor H.P.* Oxygen isotope fractionation between muscovite and water. — *J. Geophys. Res.*, 1969, **74**, N 25.
34. *Onuma N., Clayton R.N., Mayeda T.K.* Oxygen isotope fractionation between minerals and estimate of the temperature of formation. — *Science*, 1970, **167**, p. 536.
35. *Onuma N., Clayton R.N., Mayeda T.K.* Oxygen isotope fractionation in rocks and soils with Apollo 12. — In: *Proc. Second Lunar Sci. Conference*, 1971, **2**.
36. *Rayleigh J.W.S.* Theoretical consideration prospecting the separation of gases by diffusion and similar processes. — *Phylos. Mag.*, 1896, **42**, p. 493.
37. *Reuter J.H., Epstein S., Taylor H.P.* O^{18}/O^{16} ratios in meteorites, chondrite and earth ultramafic rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, **29**, p. 481.
38. *Silverman S.R.* The isotope geology of oxygen. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1951, **2**, N 1.
39. *Taylor H.P.* Isotopic evidence for large-scale oxygen exchange during metamorphism of Adirondack igneous rocks. — *Geol. Soc. America, Spec. Paper*. N 76, 1964, p. 163.
40. *Taylor H.P., Epstein S.* Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. — *Bull. Geol. Soc. America*, 1962, **73**, N 5.
41. *Taylor H.P., Epstein S.* O^{18}/O^{16} ratios in rocks and coexisting minerals of the Skaergaard intrusion, East Greenland. — *J. Petrol.*, 1963, **4**, N 1.
42. *Taylor H.P., Albee A.L., Epstein S.* O^{18}/O^{16} ratios of coexisting minerals in three mineral assemblages of kyanite zone pelitic schist. — *J. Geol.*, 1963, **71**, p. 513.
43. *Taylor H.P., Dyke M.B., Silver L.T., Epstein S.* Oxygen isotope studies of minerals in stony meteorites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, **29**, p. 489.
44. *Urey H.C.* The thermodynamic properties of isotopic substances. — *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 562.
45. *Vinogradov A.P., Dontsova E.I., Chupakhin M.S.* Isotope ratios of oxygen in meteorites and igneous rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, **18**, N 3/4.
46. *Yalman R.G., Corwin I.F., Owen C.E., Fetter N.* Oxygen exchange in the hydrothermal growth of quartz. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, N 18.

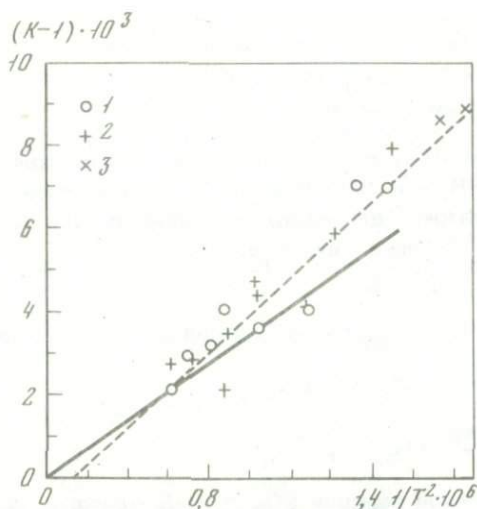
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

В. А. ГРИНЕНКО

В первых работах по геохимии изотопов серы, выполненных как за рубежом [13], так и у нас в стране под руководством академика А.П. Виноградова [2, 3, 4], было показано, что наибольшая дисперсия изотопного состава серы наблюдается в осадочных образованиях. Такое разделение изотопов серы справедливо связывали с круговоротом серы в море, где происходит бактериальная редукция сульфатов до сероводорода, дающего начало ряду восстановленных соединений серы. Разделение изотопов в осадочном цикле оказывает большое влияние и при последующей переработке осадков в процессах метаморфизма, гранитизации и магматизма.

В связи с отсутствием экспериментальных работ, доказывающих возможность разделения изотопов серы при 200°C и выше, у ряда исследователей сложилось убеждение, что наблюдаемые в эндогенных образованиях вариации изотопного состава серы обусловлены первично осадочным происхождением серы. Такое представление нередко находилось в противоречии с геологическими и физико-химическими данными. А.П. Виноградов [1], анализируя результаты исследования изотопного состава серы, кислорода и углерода в изверженных породах, показал, что в ряду от ультраосновных к основным породам и далее к кислым наблюдается увеличение содержания тяжелых изотопов, и высказал предположение, что это связано с процессом дифференциации вещества мантии. Уже в первых работах по геохимии изотопов серы он указал на возможность разделения изотопов серы при кристаллизации в условиях повышенных температур сульфидов разного минерального вида [3]. Впоследствии это предсказание подтвердилось экспериментами зарубежных исследователей [8, 11].

Нами было проведено изучение изотопных эффектов при высокотемпературных процессах. Показано, что при разложении сульфидов под действием паров воды с выделением сероводорода или сероводорода и двуокиси серы в газовую фазу переходит сера, обогащенная до 4⁰/100 изотопом ³⁴S. Причем между выделяющимися соединениями серы — H₂S и SO₂ — наблюдается разделение изотопов, приводящее к большему накоплению в двуокиси серы тяжелого изотопа, ³⁴S по сравнению с сероводородом. При 500°C разделение изотопов достигает 8,5⁰/100, что близко к теоретическому термодинамическому изотопному эффекту. Поскольку время контакта газов при 500°C, составляющее несколько минут, недостаточно для протекания изотопного обмена, следует пола-



Р и с. 1. Зависимость константы изотопного равновесия $\text{H}_2^{34}\text{S} + {}^{32}\text{SO}_2 = \text{H}_2^{32}\text{S} + {}^{34}\text{SO}_2$ от температуры [12]. Прямой линией показана теоретически рассчитанная зависимость, пунктирной — экспериментальная

1 — равновесие достигалось после понижения температуры до заданного значения; 2 — равновесие достигалось после повышения температуры до заданного значения; 3 — данные [7]

гать, что равновесное распределение изотопов между H_2S и SO_2 осуществляется при высоких температурах в ходе образования этих соединений [5]. Поскольку разделение изотопов в системе $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2 - \text{S}$ может протекать при магматических, вулканических и гидротермальных процессах, целесообразно рассмотреть изотопные эффекты в этой системе более подробно.

Изотопное равновесие между H_2S и SO_2 может осуществляться благодаря протеканию обратимой реакции:

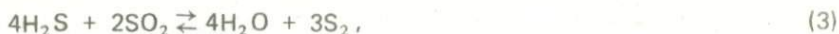


Экспериментально было показано, что изотопное равновесие



устанавливается при 500°C в присутствии паров воды менее чем за 24 часа [12]. Зависимость константы изотопного равновесия от температуры показана на рис. 1. Как видно, при понижении температуры от 1000 до 500° наблюдается увеличение разницы в константах, определяемых экспериментально, и расчетных. Так, значения теоретической и экспериментальной констант для 500°C равны $1,0062$ и $1,0074$ соответственно. Можно ожидать, что при более низких температурах, которые характерны для вулканических фумарол и гидротермальных растворов, истинные константы равновесия еще сильнее будут отличаться от теоретических. Однако это сложно проверить, так как непосредственное экспериментальное изучение равновесия $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{SO}_2$ при температурах ниже 500°C связа-

но с определенными трудностями. Дело в том, что изотопный обмен осуществляется благодаря обратимой реакции:



а при температуре ниже 500°C равновесие сильно сдвинуто вправо и количество газов H_2S и SO_2 при объеме экспериментального сосуда в 1000 см^3 недостаточно для изотопного анализа. Эти трудности можно обойти, изучая два обменных процесса:



Если K_2 и K_3 — константы равновесия для двух обменных реакций:



тогда K_1 для обменной реакции $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ можно выразить как $K_1 = K_2 \cdot K_3$ и таким образом по экспериментально установленным K_2 и K_3 определить K_1 . Реакции (4) и (5) также протекают в вулканических газах и представляют несомненный интерес. Кроме равновесных реакций в ряде геологических процессов, например при вулканической и фумаральной деятельности, имеют место направленные реакции. Так, при определенных условиях, таких, как быстрое падение температуры на выходе высокотемпературной вулканической фумаролы, возможно протекание уже упоминавшейся реакции (3). В такой направленной реакции может осуществляться кинетический изотопный эффект. Поэтому было изучено разделение изотопов серы также и в этой реакции [7]. Эксперименты по обмену проводились следующим образом. Определенное количество серы помещали в баллон объемом 500 см^3 , который присоединяли к вакуумной системе и откачивали. После введения в баллон 10 мг воды и определенного количества H_2S или SO_2 его запаивали и помещали в печь, предварительно нагретую до требуемой температуры. Температура контролировалась платино-платино-родиевой термомпарой. По истечении заданного времени газы из баллона переводили в вакуумную систему через разбиваемый слай и быстро замораживали в ловушке жидким азотом.

При изучении реакции $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}$ не отмечалось образование заметных количеств SO_2 в газовой фазе. Поэтому сероводород отделяли от серы простым нагреванием ловушки до комнатной температуры, а затем его вытесняли током азота и поглощали раствором ацетата кадмия в виде CdS . Последний переводили в Ag_2S и окисляли до SO_2 для масс-спектрометрического анализа по методике Тода с соавторами [14]. При изучении реакции $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}$ небольшое количество H_2S возникало за счет взаимодействия элементарной серы с парами воды. Отделение SO_2 от следов H_2S и воды осуществляли методом вакуумной перегонки при -190°C и -135°C . Данные температуры были получены с помощью жидкого азота и расплавляемого этилхлорида соответственно.

Таблица 1

Экспериментальные значения константы равновесия для реакции (4)

Температура, °С	Время, час	Количество S, мг		$\delta^{34}\text{S}$, ‰ после ^{2*} эксперимента		$(K-1) \cdot 10^3$	Степень изотопного обмена, %
		S ₂	H ₂ S	S ₂	H ₂ S		
400	71	300	15	+5,3	+6,0	0,7	100
400	24	200	14	+6,1	+6,6	0,5	100
300	72	100	10	+6,3	+6,2	-0,1	100
300	24	200	8	+5,1	+4,9	-0,2	100
200	40	19,4	14	+14,5	+15,6	1,1	100
200*	42	20,6	12	+12,9	+14,5	1,4	100
200	16	10	13	+12,3	+22,0	-	70
200	11	10,2	14	+6,3	+25,7	-	40
200	6	9,8	14	+6,0	+25,4	-	30
200	4	19,4	14	+5,3	+31,5	-	10
150	92	9	14	+10,0	+27,4	-	40

* В этом опыте газы первоначально были нагреты в течение 24 час при 400°С.

² В опытах использовались сера и сероводород со значениями $\delta^{34}\text{S}$, равными +4,1 и +31,6 ‰ соответственно. SO₂ в одних опытах имела величину $\delta^{34}\text{S}$, равную -28,9 ‰, а в других +30,0 ‰.

Таблица 2

Фракционирование изотопов в результате изотопной обменной реакции (5)

Температура, °С	Время, час	Количество S, мг		$\delta^{34}\text{S}$, ‰ после эксперимента		$\delta^{34}\text{S} - \delta^{34}\text{S}$, ‰
		S ₂	SO ₂	S ₂	SO ₂	
450	24	21	13	-11,8	-3,1	8,7
450	9	19	14	-13,7	-4,4	9,3
400	20	20,1	12	-11,4	-4,0	7,4
400	42	20	13	-11,8	-2,7	9,1
400	91	18	13	+9,6	+19,6	9,5
350	120	21	9	+7,6	+19,4	11,8
350	112	10	14	-17,2	-12,9	4,3
300	42	20	10	+3,5	-27,3	Слабый обмен

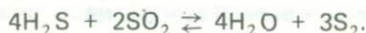
Значения $\delta^{34}\text{S}$ исходных SO₂ и H₂S отличались примерно на 30 ‰, причем в одних экспериментах SO₂ было обогащено, а в других обеднено изотопом ³⁴S по сравнению с S₂. Предполагалось, что равновесие достигалось, если при одной и той же температуре изотопный состав веществ не изменялся при последующей выдержке в течение длительного времени. Для измерения кинетического изотопного эффекта отно-

сительно SO_2 в однонаправленной реакции проводили взаимодействие H_2S и SO_2 с избытком последнего при разных температурах. При этом определенные количества SO_2 и H_2S с одинаковым изотопным составом вводили в эвакуированный сосуд с помощью ловушки, охлаждаемой жидким азотом. Сосуд запаивали и помещали в печь, нагретую до определенной температуры. После окончания опыта SO_2 отделяли от продуктов реакции, определяли его количество и изотопный состав серы. По полученным данным рассчитывался коэффициент разделения. В табл. 1 и 2 приведены результаты изотопного обмена в изученных системах $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$ и $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}^0$ соответственно.

Экспериментальные данные показали, что изотопное равновесие наступает довольно быстро, примерно за 24 часа при 200°C . При этой температуре только около 20% серы находилось в газообразной фазе. Поэтому можно полагать, что скорость обмена ограничена изотопным обменом между паром и жидкостью. Как и предсказывали на основании теоретических расчетов Тадж и Тод [15], константа равновесия для обменной реакции $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$ приближается к единице при температурах 300°C и более высоких, а при 200°C составляет величину 1,001, т.е. H_2S обогащен изотопом ^{34}S до $1^0/00$.

Как видно из табл. 2, скорость обмена для системы $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}^0$ значительно меньше, чем для системы $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$. Хотя изотопное равновесие устанавливается при 450°C менее чем за 10 час, при 300°C наблюдался очень слабый обмен.

В обеих изученных системах ($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$ и $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}$) присутствие паров воды обеспечивало обмен по реакции:



Более быстрый обмен атомов серы между H_2S и S^0 указывает на существование добавочного механизма обмена в этой системе. Скорость обмена благодаря реакции (3) значительно уменьшается при температурах ниже 350°C из-за резкого смещения реакции (3) вправо при более низких температурах. Образование некоторого количества H_2S в системе $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}^0$ при температурах, когда изотопный обмен протекает быстро, указывает на то, что именно реакция (3) обеспечивает механизм для обмена в данном случае. Однако как быстрый изотопный обмен между H_2S и S^0 при температуре 200°C , так и отсутствие SO_2 указывают на существование другого, более эффективного обмена в этой системе. В связи с этим следует отметить, что H_2S является менее прочным соединением, чем SO_2 , поэтому между H_2S и S^0 может протекать прямой обмен атомов серы. Определение констант равновесия двух систем — $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$ и $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}^0$ — позволило рассчитать константу равновесия обменной реакции $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ (результаты приведены в табл. 3).

Экспериментально полученная константа равновесия K_1 несколько больше теоретически рассчитанной Тодом с соавторами [12], что согласуется с результатами экспериментов по обмену при температурах выше 500°C . Таким образом, экспериментальное изучение показало, что при температурах 300°C и выше между SO_2 , H_2S и S^0 может происходить изотопный обмен, в результате которого в окисленной форме серы будет

Таблица 3

Константа изотопного обмена ($^{32}\text{SO}_2 + \text{H}_2^{34}\text{S} \rightleftharpoons ^{34}\text{SO}_2 + \text{H}_2^{32}\text{S}$)

Температура, °C	K_2	K_3	Экспериментальное значение $K_1 = K_2 \cdot K_3$	Теоретическое значение K_1
350	1,00	1,012	1,012	1,0094
400	1,00	1,0094	1,0094	1,0081
450	1,00	1,0090	1,0090	1,0068

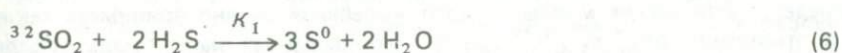
Таблица 4

Кинетический изотопный эффект при восстановлении

Температура, °C	Избыток SO_2 , %	Доля прореагировавшего SO_2 , %	$\delta^{34}\text{S}$, ‰ в SO_2		Коэффициент разделения
			исходный	остаточный	
25	35	65	-2,5	+16,0	1,015
25	40	60	-2,5	+14,0	1,015
25	5	95	-2,5	+50,3	1,017
200	40	60	-3,0	+13,0	1,014
200	35	65	-3,0	+19,1	1,017
280	50	50	-4,0	+12,0	1,016

накапливаться изотоп ^{34}S до 12‰ по сравнению с восстановленными формами. Результаты изучения изотопного эффекта в направленной реакции восстановления SO_2 ($\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$) приведены в табл. 4.

Как видно, остаточный SO_2 показал обогащение тяжелым изотопом, причем оно тем больше, чем большая доля исходного количества SO_2 восстановлена. Это означает, что для двух конкурирующих реакций



отношение констант скоростей K_1/K_2 больше 1, т.е. изотопно легкая молекула $^{32}\text{SO}_2$ реагирует быстрее. Как и в случае релевской дистилляции, коэффициент разделения (в данном случае K_1/K_2) можно вычислить, зная первоначальное и конечное значения $\delta^{34}\text{S}$ и долю (f) прореагировавших молекул SO_2 . Уравнение имеет вид

$$\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_2)_{\text{ост}}} - \delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}} = \frac{1-f}{(1-f)K_1K_2} - 1. \quad (8)$$

Значения K_1/K_2 , полученные для разных температур и разных количеств прореагировавшего SO_2 , приведены табл. 4. Кинетический изотопный эффект, как видно из табл. 4, не зависит от температуры и составляет 16⁰/оо. Это значит, что $^{32}\text{SO}_2$ реагирует на 1,6⁰/о быстрее, чем $^{34}\text{SO}_2$.

Механизм реакции и природа переходного или активированного комплекса, когда H_2S и SO_2 реагируют с образованием серы и воды, неизвестны. Однако относительно большой изотопный эффект позволяет предполагать, что в ступень, контролирующую скорость реакции, входит разрыв связи S—O. Некоторую информацию о механизме реакции можно получить, используя анализ уравнения Бигеляйзена. Согласно его теории, отношение K_1/K_2 можно выразить как

$$\frac{K_1}{K_2} = S \frac{v_{1L}}{v_{2L}} \left[1 + \sum_i^{3n-6} G(U_i) \Delta U_i - \sum_{i \neq L}^{3n-7} G(U_i^*) \Delta U_i^* \right], \quad (9)$$

где термы $\sum_i^{3n-6} G(U_i) \Delta U_i$ и $\sum_{i \neq L}^{3n-7} G(U_i^*) \Delta U_i^*$

являются бигеляйзенскими термами свободной энергии для реагента и переходного комплекса соответственно, а

$$G(U_i) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{U_i} + \frac{1}{e^{U_i - 1}} \right)$$

и

$$\Delta U_i = (U_{1i} - U_{2i}).$$

Поскольку $U_i = h \nu_i / kT$, где ν_i — частота колебания, ΔU_i зависит от сдвига изотопных частот; индексы 1 и 2 относятся к легкому и тяжелому изотопам соответственно. S — статистический фактор, который зависит от числа симметрии молекул. Наконец, v_{1L}/v_{2L} — отношение мнимых частот колебаний вдоль координат разложения в переходном комплексе, которое определяет число легких и тяжелых молекул, разлагаемых в единицу времени.

При повышении температуры выражение в скобках уравнения (9) стремится к 1 и K_1/K_2 достигает v_{1L}/v_{2L} (высокотемпературный предел). Отношение мнимых частот колебаний можно принимать также за отношение $(m_2^*/m_1^*)^{1/2}$, где m^* — приведенная масса вдоль координаты разложения активированного комплекса. Для расчета кинетического изотопного эффекта по уравнению (9) обычно предполагают ряд упрощенных моделей активированного комплекса. Наиболее часто используется модель, в которой учитывается только движение двух атомов вдоль координаты разложения. На основании этой модели терм приведенных масс, т.е. высокотемпературный предел, в случае восстановления SO_2 становится $K_1/K_2 = \sqrt{\frac{m_2^*}{m_1^*}} = 1,010$, где m^* — приведенная масса вдоль S—O.

Чтобы выявить термы свободной энергии, обычно используется модель, на основании которой предполагается, что молекулы активирован-

Таблица 5

Кинетический изотопный эффект при редукции

Температура, °C	$[(m_2^*/m_1^*)^{1/2} - 1] \cdot 1000$	$[G(U_L)\Delta U_L] \cdot 1000$	$(K_1/K_2 - 1) \cdot 1000$ вычисленный	$(K_1/K_2 - 1) \cdot 1000$, определенный экспериментально
25	10 ^{0/00}	4,3 ^{0/00}	14,3 ^{0/00}	16 ^{0/00}
200	10 ^{0/00}	2,0 ^{0/00}	12,0 ^{0/00}	16 ^{0/00}

ного комплекса идентичны молекуле реагента, за исключением одной частоты колебания, ассоциирующей с растягиваемой связью, которая опускается. Тогда термы в скобках уравнения (9) приобретают вид $[1 + G(U_L)\Delta U_L]$, а отношение констант скоростей дается как

$$K_1/K_2 = (m_2^*/m_1^*)^{1/2} [1 + G(U_L)\Delta U_L]..$$

Три колебательные частоты для $^{32}\text{SO}_2$ и соответствующие частотные сдвиги, обусловленные вкладом ^{34}S , согласно Тоду и другим [12], равны (в см^{-1}):

$$\omega_1 = 1167,8; \quad \omega_2 = 525,7; \quad \omega_3 = 1379,8;$$

$$\Delta\omega_1 = 7,7; \quad \Delta\omega_2 = 4,3; \quad \Delta\omega_3 = 17,4.$$

Оказывается, что только принимая частоту ω_2 в качестве частоты ν_i , которая исчезает в активированном комплексе, можно получить близкие значения изотопных эффектов, вычисленных и найденных экспериментально (табл. 5).

Таким образом, результаты экспериментального изучения системы $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2 - \text{S}^0$ показали, что распределение изотопов серы между этими соединениями при высоких температурах обусловлено изотопным равновесием, причем изотопный обмен протекает при 200°C, а в случае системы $\text{H}_2\text{S} - \text{S}^0$ и при более низких температурах. Эти обменные реакции, так же как и направленный процесс взаимодействия SO_2 и H_2S с образованием серы, приводят к накоплению изотопа ^{34}S в SO_2 по сравнению с H_2S и S^0 . Полученные закономерности в поведении изотопов серы в газовой смеси при разных температурах можно использовать при интерпретации наблюдаемого распределения изотопов серы в вулканических эксгалациях и образующихся из них соединений.

Еще большие по масштабам изотопные эффекты найдены для высокотемпературных реакций диспропорционирования серы, в результате которых образовались окисленные и восстановленные соединения серы. Так, Оана и Ишикава [10] в реакции диспропорционирования сернистой кислоты при 200–300°C обнаружили разницу в изотопном составе образующихся серы и сульфата до 20^{0/00}. Элементарная сера, как известно, при взаимодействии с водой также диспропорционирует с образованием сероводорода и сульфата-иона по реакции: $4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Моңстер с соавторами [9] изучили изотопный эффект в этой реакции

при температурах 80–100°C и обнаружили, что по отношению к исходной сере сероводород обогащается на 1,5⁰/00 изотопом ³⁴S, а окисленные соединения — до 2⁰/00 изотопом ³²S. Интересно, что гораздо большее разделение изотопов с накоплением ³⁴S в окисленных соединениях происходит по этой же реакции при более высокой температуре. Так, при 300°C образовавшийся за 3,5 часа сульфат показал обогащение изотопом ³⁴S по сравнению с элементарной серой на 24⁰/00 [11].

Поскольку реакции диспропорционирования вообще и элементарной серы в частности представляют большой интерес как для теории разделения изотопов, так и для интерпретации вариаций изотопного состава серы, наблюдаемых в природных образцах, нами проведена серия экспериментов с целью выяснения зависимости изотопного эффекта от температуры и скорости реакции (6). Опыты проводили следующим образом. Навеску серы (100 мг) помещали в стеклянную трубку и наливали определенное количество дистиллированной свежепрокипяченной воды. В ряде опытов в воде растворяли хлористый барий, pH раствора изменяли с помощью аммиака. Количество воды было: 50 мл в опытах при температуре 150°C, 7 мл — при 200°C и 5 мл при 250 и 300°C. Воду замораживали, трубку откачивали форвакуумным насосом для удаления кислорода, затем ее запаивали и помещали в нагретую до определенной температуры печь, где выдерживали заданное время. В опытах при температурах 250 и 300°C использовался автоклав. После окончания опытов трубки быстро охлаждались до комнатной температуры. Часть серы, оставшаяся непрореагировавшей, представляла собой сплавленные шарики, но во многих опытах на поверхности воды наблюдались новообразования серы. Образовавшийся сероводород откачивали из трубки и поглощали раствором ацетата кадмия, который затем переводили в сульфид серебра. Сульфат-ион осаждали хлористым барием в виде сульфата бария. При температуре 150°C в растворе присутствовали полиитионаты, их серу предварительно окисляли до сульфата с помощью брома. Подготовку проб серы и изотопный анализ ее проводили по известной методике. Точность определения величины $\delta^{34}\text{S}$ составляла $\pm 0,3^0/00$. Результаты экспериментов приведены в табл. 6 и на рис. 2 и 3.

В опытах, которые проводились от 4 до 150 час, обычно реагировало не более 30% от первоначального количества серы. Скорость реакции, как было обнаружено, зависит от температуры, наличия соединений, связывающих продукты реакции в нерастворимые формы, и pH раствора. При 150°C реакция идет очень медленно, поэтому, чтобы иметь достаточное для изотопного анализа количество продуктов, ампулы с серой выдерживались в течение более чем 100 час. При 200°C реакция протекала в десять раз быстрее. Добавление в раствор хлористого бария, который связывал сульфат-ион, повышало выход продуктов реакции. Вероятно, на скорость реакции существенное влияние оказывала величина поверхности шариков плавленной серы, которую нельзя было учесть. Не всегда увеличение продолжительности опыта приводило к увеличению количества продуктов реакции. Отношение сульфидной серы к сульфатной близко к 2,8.

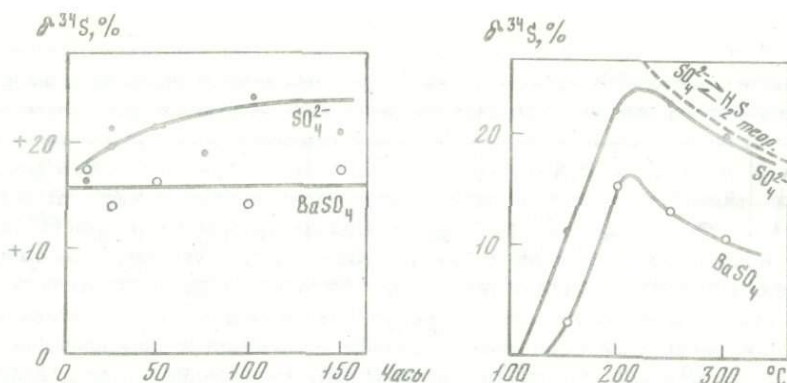
Изотопный эффект не зависел от количества прореагировавшей серы. Образующийся в опытах сероводород незначительно отличался по изо-

Таблица 6

Зависимость изотопного эффекта от температуры при диспропорционировании элементарной серы водой [6] в реакциях без осаждения сульфат-иона и с осаждением его

Температура опыта, °C	Время, час	H ₂ S		SO ₄ ²⁻		H ₂ S		BaSO ₄	
		мг	$\delta^{34}\text{S}_2$, ‰	мг	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	мг	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	мг	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
pH = 7									
150	150	—	-0,3	—	+11,3	—	-2,1	—	+3,0
pH = 9									
200	12	3,5	+1,8	1,5	+16,8	8,9	+1,4	2,5	+17,4
200	25	13,5	-1,3	6,6	+19,4	12,0	—	1,8	+13,9
200	25	10,9	-0,9	4,0	+21,6				
200	50	9,5	0,0	3,0	+21,4	23,3	-1,7	7,7	+16,1
200	50	17,0	-1,9	5,4	+21,6				
200	75	14,6	-1,6	4,7	+18,8				
200	100	12,0	-0,5	3,6	+24,6	12,5	-0,7	3,6	+14,0
200	150	29,5	-2,4	6,9	+20,6	29,5	-2,2	6,9	+17,7
pH = 7									
200	75	9,6	-3,8	3,1	—	11,3	+0,8	6,0	+10,5
200	75	12,0	-1,4	3,9	+23,0				
200	100	8,1	-0,5	3,7	+24,9	20,9	-1,0	5,2	+15,3
200	100	9,5	-1,5	3,3	+22,3				
200	100	11,3	-0,5	3,8	+23,5				
pH = 5									
200	75	12,3	-2,3	4,3	+24,9				
200	100	11,1	-0,7	3,8	+22,8				
pH = 7									
250	4	—	+0,4	—	+20,9	—	+0,1	—	+12,5
250	6	—	-2,0	—	+18,3				
250	25	—	+1,7	—	+23,4				
250	50	7,3	-0,8	2,5	+19,8	15,7	-0,9	4,1	+13,5
250	75	7,5	-0,8	3,1	+22,1				
300	3	1,9	-2,1	0,7	+19,6	—	-1,8	—	+10,2
300	25	8,0	-0,4	2,7	+20,2				

топному составу от исходной серы и в большинстве случаев обогащен изотопом ³²S, причем изотопный эффект уменьшался с повышением температуры. В некоторых экспериментах H₂S обогащен изотопом ³⁴S. Поскольку после осаждения BaSO₄ в растворе присутствовало небольшое количество растворимых соединений серы, которые выпадали в виде сульфата бария после добавления брома, можно полагать, что диспропор-



Р и с. 2. Зависимость изотопного состава серы сульфатов от продолжительности реакции диспропорционирования элементарной серы воды

Р и с. 3. Зависимость изотопного состава сульфатной серы от температуры в реакции диспропорционирования элементарной серы водой

ционирование сопровождалось побочными реакциями. Например, мог образоваться ион SO_3^{2-} , который при понижении температуры взаимодействовал с H_2S , изменяя его изотопный состав.

Интересные данные получены по изотопному составу сульфатной серы. Следует подчеркнуть, что сульфатная сера в эксперименте обнаружила обогащение изотопом ^{34}S до 25‰.

На рис. 2 показана зависимость изотопного состава сульфатной серы от времени эксперимента. Как видно, изотопный состав серы как сульфатного иона, так и сульфата бария в малой степени зависит от продолжительности опыта. Любопытен тот факт, что при образовании сульфата бария изотопный эффект заметно меньше, чем при образовании иона сульфата.

На рис. 3 приведена зависимость изотопного состава от температуры при диспропорционировании элементарной серы водой. Как видно из рисунка, при увеличении температуры от 100 до 200°C наблюдается накопление в сульфате изотопа ^{34}S , а при дальнейшем повышении ее — некоторое уменьшение содержания этого изотопа. Причем наблюдаемый при 200°C изотопный эффект несколько меньше, чем следовало бы ожидать в случае установления изотопного равновесия между сульфидной и сульфатной серой, а при 250 и 300°C распределение изотопов между этими формами серы приближается к равновесному.

При рассмотрении зависимости изотопного эффекта от температуры возникает вопрос, не обусловлена ли она разной скоростью изотопного обмена между продуктами реакции при разной температуре? Чтобы ответить на этот вопрос, было поставлено несколько экспериментов по определению степени изотопного обмена между сульфатом и сероводородом. В первом опыте сульфат бария (30 мг), меченный ^{35}S , нагревали при температуре 200°C в присутствии сероводорода (10 мг) и паров воды. После 20 час нагрева в сероводороде не было обнаружено активной серы. Результаты опыта показали, что сульфат бария устойчив в этих условиях

Таблица 7

Зависимость степени изотопного обмена между H_2S и SO_4^{2-} от продолжительности опыта при 200°C

Время, час	Количество S после опыта, мг		$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$, ‰	Степень изотопного обмена, %
	SO_4^{2-}	H_2S		
100	—	—	+48	22
100	5,8	2,1	+62	25
200	6,9	4,7	+100	48

и если и обменивал свою серу с сероводородом, то степень обмена за 20 час была меньше 0,5%. Во втором опыте в пробирку с элементарной серой (100 мг) и водой (7 мг) добавляли обогащенную изотопом ^{34}S H_2SO_4 (5 мг с отношением $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 4,4$). После нагревания при 200°C анализировали количество образовавшегося сероводорода, сульфата и определяли изотопный состав сероводорода. Результаты приведены в табл. 7.

Из полученных данных следует, что при добавлении серной кислоты реакция диспропорционирования сильно замедляется. Можно полагать, что это способствует протеканию обратной реакции и усиливает изотопный обмен. Изотопный анализ сероводорода показал, что после опыта в нем значительно повысилось содержание изотопа ^{34}S . Следовательно, сера H_2S обменилась с серой сульфата. Расчет показывает, что за 100 час степень изотопного обмена достигает 25% от равновесного распределения между всеми формами серы, а время полубомена составляет не менее 200 час. Таким образом, в реакции диспропорционирования элементарной серы до H_2S и SO_4^{2-} между образующимися продуктами реакции происходит изотопный обмен, но скорость его при температуре 200°C недостаточно велика, чтобы за счет обмена объяснить наблюдаемое разделение изотопов между продуктами реакции. Последнее справедливо особенно для тех случаев, когда сульфат выводился из реакции и осаждался в виде сульфата бария. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что разделение изотопов, наблюдаемое в продуктах реакции диспропорционирования серы, возникает в значительной степени в ходе самой реакции, а изотопный обмен в условиях опыта изменяет состав серы H_2S и SO_4^{2-} в меньшей степени. Этот вывод подтверждается и другими экспериментами по диспропорционированию элементарной серы.

С целью выяснения происхождения свинцово-цинковых месторождений, залегающих в карбонатных породах, Куллеруд провел ряд экспериментов по выяснению взаимодействия элементарной серы с карбонатами железа, свинца, цинка и марганца. Он установил, что такое взаимодействие, приводящее к образованию сульфидов, происходит с заметной скоростью уже при 100°C . Разделение изотопов серы при реакции серы с карбонатами цинка, свинца и железа изучено автором совместно с проф. Г. Тодом в Мак-Мастерском университете в 1967 г. Установлено, что

взаимодействие $ZnCO_3$ с серой происходит при температуре $130^\circ C$ по реакции



а при $250^\circ C$ и выше по реакции



Отмечено также, что при $450^\circ C$ двуокись серы не выделяется в газовую фазу, а образуется $ZnSO_3$. При взаимодействии карбоната свинца с серой протекает более сложная реакция: при $200^\circ C$ и выше в продуктах реакции были обнаружены PbS , $PbSO_4$ и SO_2 в соотношениях, близких к 5:1:1. Взаимодействие сидерита с серой при $300^\circ C$ сопровождается образованием FeS_2 и $FeSO_3$ и выделением CO_2 , а при $350^\circ C$ образуются FeS_2 , $FeSO_4$ и SO_2 .

Реакция диспропорционирования осуществлялась нагреванием карбоната и серы в сосуде емкостью 500 см^3 . Взвешенное количество карбоната и серы помещалось в сосуд, который припаивался к вакуумной системе и эвакуировался до осадочного давления менее 10^{-3} Тор. Затем сосуд запаивался и помещался в печь, нагретую до заданной температуры. После окончания опыта запаиванный конец сосуда разбивали в вакууме, и газы конденсировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Отделение CO_2 и SO_2 проводилось методом вакуумной дистилляции с использованием плавящегося хлористого этилена и жидкого азота. Присутствие SO_3 не обнаружено. Количество каждого компонента газа определялось по его давлению в известном объеме. Твердые продукты реакции переносили на фильтр и обрабатывали горячей водой для растворения сульфатов и сульфитов ($FeSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_3$, $ZnSO_3$). Сульфаты осаждали из фильтрата раствором хлористого бария, в случае же сульфитов к фильтрату добавляли бромную воду для окисления их до сульфатов. Осадок обрабатывали соляной кислотой для разложения сульфидов, и выделяющийся сероводород поглощали раствором ацетата кадмия. Пирит окисляли смесью брома и азотной кислоты до сульфата. Результаты изотопного анализа различных форм серы представлены в табл. 8.

Как видно из приведенных данных, во всех опытах суммарная сера продуктов реакции несколько обогащена изотопом ^{32}S , что свидетельствует о наличии кинетического изотопного эффекта при взаимодействии элементарной серы с карбонатами. Правда, коэффициент разделения α отличается от 1 незначительно: 1,001–1,002.

Более интересные факты можно отметить при рассмотрении изотопного состава отдельных продуктов реакции. Образующиеся при сравнительно невысоких температурах (130 – $200^\circ C$) сульфиды и окисленные соединения серы имеют близкий изотопный состав, причем их сера несколько обогащена изотопом ^{32}S по сравнению с элементарной, что особенно четко проявляется в случае карбоната цинка. Исходя из теории кинетического изотопного эффекта, следовало бы ожидать, что при повышении температуры изотопный эффект должен уменьшаться. Изотопный состав суммарной серы продуктов реакции с повышением температуры фактически не изменяется. Однако образующиеся при более высокой темпера-

Таблица 8

Изотопный состав серы продуктов реакции диспропорционирования элементарной серы карбонатами свинца, цинка и железа

Температура, °С	Время, час	Количество прореагировавшей серы*, %	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$ (относительно элементарной серы)				
			MeS	SO ₂	MeSO ₃	MeSO ₄	Общая ^{2*} S
Me – Pb							
200	44	6	-1,5	-1,9	—	+1,9	-1,1
300	23	6	-3,2	+1,9	—	+3,0	-1,6
400	1	7	-2,6	-0,2	—	+0,8	-1,7
Me – Zn							
130	120	5	-1,7	—	—	-1,8	-1,7
130	240	25	-0,6	—	—	-0,3	-0,5
200	30	2	-1,8	0,0	—	—	-0,6
300	17	6	-1,6	+4,6	—	—	+0,5
300	20	5	-0,9	+4,2	—	—	+0,9
350	7	13	-5,6	+6,1	—	—	-1,3
400	4	12	-2,8	+7,3	—	—	+0,5
450	1	25	-6,7	—	+7,8	—	-1,7
Me – Fe							
300	9	2	-0,9	—	+7,6	—	-0,7
300	14	2	-0,9	—	+9,0	—	-0,8
350	10	3	-0,8	+6,3	—	+12,0	-0,6

* Соотношение между количеством серы и карбоната в опытах не было постоянным.
^{2*} Величины $\delta^{34}\text{S}$ суммарной серы продуктов реакции рассчитаны по данным количественного и изотопного анализов отдельных соединений серы.

туре сульфиды показывают большое обогащение изотопом ³²S, а сульфаты и двуокись серы — изотопом ³⁴S. Характер разделения и степень фракционирования изотопов в случае реакций с карбонатами цинка и железа при температурах 350–450°C такие же, как при равновесных изотопных реакциях. Ввиду непродолжительного времени опытов с этими соединениями изотопное равновесие при обмене атомов серы ZnS и SO₂ или FeS₂ и SO₂ после их образования установиться не могло. Двуокись серы не могла обогатиться изотопом ³⁴S за счет обмена с элементарной серой. Как показали наши эксперименты [7], при температуре 300°C в присутствии паров воды обмен по этой реакции за 40 час составил только 10% от равновесного. Опыт же с карбонатом цинка продолжался 20 час. Образующиеся при высоких температурах сульфиты (ZnSO₃ и FeSO₃) показали еще большее обогащение изотопом ³⁴S. В

данном случае также за 10–20 час трудно ожидать какого-либо изотопного обмена между твердым сульфитом и серой.

Подобная же закономерность в поведении изотопов наблюдалась и в реакции диспропорционирования сернистой кислоты [10]. При нагревании протекает реакция



Опыты проводились следующим образом. Двуокись серы из баллона пропускали через 50 мл. дистиллированной воды. Поток газа удалял растворенный кислород и насыщал воду SO_2 . Насыщенный раствор заправляли в стеклянную трубку, которая помещалась в автоклав с определенным количеством воды и нагревалась. После опыта на дне трубки оседала сера, количество которой определяли весовым методом. Количество остаточного SO_2 определялось иодометрически. Образовавшийся сульфат-ион осаждался хлористым барием в виде BaSO_4 . Результаты представлены в табл. 9. Как из нее видно, сульфат-ион обогащен изотопом ^{34}S , а элементарная сера — изотопом ^{32}S , причем разница в изотопном составе этих форм серы показывает тенденцию к увеличению с ростом температуры. При 300°C эта разница достигает величины, соответствующей изотопному равновесию. Но сульфат-ион не обменивает серу с другими соединениями при температуре $100\text{--}200^\circ\text{C}$ за короткий промежуток времени, и изотопный обмен между продуктами реакции не мог пройти в заметной степени при 150°C за 3,5 час или при 300°C за 1 час. Таким

Таблица 9

Результаты экспериментов по диспропорционированию сернистой кислоты при нагревании [10]

№ п/п	Температура, °C	Время, час	Остаточная H_2SO_3 , %	Образовавшаяся H_2SO_4		Образовавшаяся S		$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}_\text{S}$
				мг	$\delta^{34}\text{S}^*$	мг	$\delta^{34}\text{S}^*$	
1	Комн.	Одна неделя	—	6,1	—	—	—	—
2	150	3,5	45,9	438	+6,1	196	-9,9	+16,0
3	150	3,5	—	—	+6,6	149	-13,5	+20,1
4	200	3,5	3,1	1022	+10,4	649	-8,1	+18,5
5	200	3,5	4,1	535,2	+7,5	269	-9,8	+17,3
6	200	3,5	4,9	684,4	+7,5	343	-11,1	+18,6
7	250	3,5	1,8	798,6	+8,3	402	-8,6	+16,9
8	300	3,5	4,8	973,0	+9,6	495	-11,3	+20,9
9	300	3,5	6,7	996,9	+10,2	511	-10,9	+21,1
10	300	1	2,0	360,6	+8,6	179	-10,7	+19,3

* Величины $\delta^{34}\text{S}$ определены относительно SO_2 , использовавшегося для получения сернистой кислоты.

образом, все рассмотренные экспериментальные данные, полученные в реакциях диспропорционирования серы, свидетельствуют о том, что изотопный состав образовавшихся продуктов определяется ходом самой реакции, а не возможным изотопным обменом серы после образования продуктов реакции. Однако предложить какой-то обоснованный механизм разделения изотопов в настоящее время довольно трудно. Если предположить, что реакции диспропорционирования протекают многостадийно с образованием на одних стадиях восстановленных, а на других — окисленных соединений серы, то следовало бы ожидать уменьшения изотопного эффекта с повышением температуры, в действительности же наблюдается обратная зависимость. Казалось бы, логично предположить образование в ходе реакции сложного промежуточного соединения (типа политионатов), распад которого, сопровождающийся внутримолекулярным изотопным эффектом, приводит к образованию окисленных и восстановленных форм серы с разным изотопным составом. Однако, как это следует из теории, внутримолекулярный изотопный эффект определяется как

$$K_1/K_2 = (m_2/m_1)^{1/2}.$$

т.е. является для определенной реакции величиной постоянной и не зависит от температуры. Поэтому для обоснования данного предложения нужно доказать, что при разных температурах возникают разные по строению промежуточные продукты, распад которых приводит к одним и тем же конечным веществам. Возможно, для данного типа реакций справедливо следующее объяснение. Каждая однонаправленная химическая реакция проходит, как известно, через стадию образования и распада неустойчивого переходного комплекса, который находится в термодинамическом равновесии с исходными веществами. Некоторые связи в этом комплексе ослаблены, поэтому между разными формами серы может происходить изотопный обмен. При невысоких температурах он замедлен, чем выше температура, тем быстрее устанавливается изотопное равновесие. При увеличении температуры увеличивается также и скорость прямой реакции. Поэтому в тех случаях, когда при высокой температуре однонаправленная реакция протекает медленно, время существования переходного комплекса достаточно для установления изотопного равновесия между различными формами серы в самом переходном комплексе и начальными реагентами. Продукты реакции тогда фиксируют изотопное фракционирование. При низких температурах изотопный обмен в переходном комплексе замедлен или практически отсутствует. При высоких температурах (но быстрых прямых реакциях) равновесие не устанавливается, поэтому продукты реакции отражают фракционирование изотопов, обусловленное кинетическим изотопным эффектом, или некоторое перераспределение изотопов вследствие частичного изотопного обмена.

Некоторая сложность такого объяснения состоит в том, что для образования сложного переходного комплекса в реакциях диспропорционирования необходимо участие многих молекул, что представляется маловероятным. Однако если учесть, что при нагревании серы образуются молекулы S_2 , S_4 , S_6 , S_8 , а реакция протекает в воде или на поверхности твер-

дых веществ, то взаимодействие одной молекулы серы с 3–4 молекулами воды или окислами металла не кажется невозможным. Интересно, что общие положения предложенного объяснения находятся в соответствии с опытными данными. Действительно, при невысоких температурах наблюдается только кинетический изотопный эффект. Так, реакция взаимодействия карбоната свинца с серой протекает довольно быстро и происходит небольшое перераспределение изотопов серы между окисленными и восстановленными формами ее. При медленном взаимодействии серы с карбонатом цинка и железа отмечается разделение изотопов, близкое к равновесному. Хотя реакция диспропорционирования элементарной серы водой протекает быстро, фракционирование изотопов при этом значительное. Это объясняется тем, что в данных опытах концентрация реагентов была очень большой. Возможно также, что при реакциях в газовой или жидкой фазах образуются более лабильные переходные комплексы, чем в твердых веществах.

Изучение реакций диспропорционирования элементарной серы дает возможность выяснить изменение характера разделения изотопов при переходе от низкотемпературных процессов к высокотемпературным. Оказывается, что если при невысоких температурах разделение изотопов подчиняется кинетическому изотопному эффекту, то при высоких оно может быть обусловлено термодинамическим равновесием. Это, вероятно, справедливо не только для реакций диспропорционирования соединений серы, но и для других высокотемпературных процессов. В геохимическом аспекте результаты экспериментов по изучению изотопных эффектов в реакциях диспропорционирования имеют очень важное значение, поскольку они позволяют доказать возможность образования в гидротермальном растворе и вулканических эксгалляциях изотопно тяжелых сульфатов в результате высокотемпературных химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов А.П.* Изотопные отношения в магматических горных породах. — В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. *Виноградов А.П., Чулахин М.С., Гриненко В.А.* Изотопные отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ в сульфидах. — Геохимия, 1956, № 4.
3. *Виноградов А.П., Чулахин М.С., Гриненко В.А.* Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов. — Геохимия, 1957, № 3.
4. *Виноградов А.П., Чулахин М.С., Гриненко В.А., Трофимов А.В.* Изотопный состав серы в связи с вопросом о возрасте пиритов осадочного генезиса. — Геохимия, 1956, № 1.
5. *Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Фракционирование изотопов серы при высокотемпературном разложении сульфидов парами воды. — Геохимия, 1967, № 9.
6. *Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Гриненко Л.Н.* Фракционирование серы при высокотемпературном образовании сульфатов. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии. М.: 1970.
7. *Grinenko V.A., Thode H.G.* Sulfur isotope effects in volcanic gas mixtures. — Can. J. Earth Science, 1970, N 5.
8. *Kajiwara J., Krouse H.R.* Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems — Can. J. Earth Sci., 1971, 8, N 11.

9. *Monster J., Anders E., Thode H.G.* S^{34}/S^{32} ratios for the different forms of sulphur in the Orguel meteorite and their model of formation. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, **29**, N 7.
10. *Oana S., Ishikawa H.* Sulfur isotopic fractionation between sulfur and sulfuric acid in the hydrothermal solution of sulfur dioxide. — *Geochim. J.*, 1966, **1**, N 1.
11. *Sakai H.* Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. — *Geochem. J.*, 1968, **2**, N 1.
12. *Thode H.G., Cragg C.B., Hulston J.R., Rees C.E.* Sulfur isotope exchange between sulfur dioxide and hydrogen sulfide. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, **35**, N 1.
13. *Thode H.G., Macnamara I., Collins C.* Natural variations in the isotopic content of sulfur and their significance. — *Can. J. Research*, 1949, **27**.
14. *Thode H.G., Monster J., Dunford H.B.* Sulphur isotope geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, **25**, N 3.
15. *Tudge A.P., Thode H.G.* Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. — *Can. J. Research*, 1950, **28**.

ГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННОГО УГЛЕРОДА В СВЕТЕ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ

О. И. КРОПОТОВА

Метод изотопного анализа элементов, широко вошедший в практику геохимических исследований с первых работ А.П. Виноградова по механизму фотосинтеза, использован им также и для решения многих вопросов геохимии эндогенного углерода. Хорошо известно, что связанный с углеродом круг космохимических и геохимических явлений необычайно широк. Уже в метеоритной материи мы встречаемся с особым видом углеродистых веществ — высокоуглеродистыми метеоритами. В глобальном процессе дифференциации вещества Земли на оболочки по механизму зонного выплавления, модель которого предложена академиком А.П. Виноградовым [4—8], газообразные соединения углерода играют немаловажную роль в отделяющейся от глубинных систем легколетучей фракции, а исключительное свойство атома углерода образовывать сложные органические соединения придает ему особую значимость для всей геохимии в целом. Применение метода изотопного анализа углерода позволило идентифицировать первичный земной углерод, исходя из метеоритной гипотезы образования Земли. В процессе образования оболочек Земли углерод претерпевает неоднократные превращения и фракционирование изотопного состава. В биосфере идут хорошо известные и изученные процессы фракционирования вулканической углекислоты, основной формы выноса углерода из мантии Земли: процесс фотосинтеза и садка карбонатов, являющиеся причиной существования двух противоположных по изотопному составу групп углерода земной коры "легкого" биогенного и тяжелого осадочного карбонатного углерода.

Гораздо менее изучены процессы, приводящие к дисперсии изотопного состава углерода в космических условиях и при дифференциации первичного земного вещества на оболочки. На основании суммы имеющихся сведений по природной распространенности изотопов углерода очевидной лишь является неоднородность изотопного состава предположительно эндогенных форм земного углерода [34, 35]. Так, известно, что рассеянный углерод ультраосновных пород характеризуется величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -2,5\%$; вулканическая углекислота имеет $\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$.

¹ $\delta^{13}\text{C}$ — выраженное в процентах изменение изотопного состава углерода в образце по сравнению со стандартом. Все перечисляемые в работе значения отнесены к мировому стандарту PDB (Чикаго).

Углерод ультраосновных пород заимствован от углерода обычных хондритов, характеризующихся тем же изотопным составом углерода — $\delta^{13}\text{C} = -2,5\%$. Возникает основной вопрос: каков механизм фракционирования в ходе эволюции от первичного рассеянного углерода ($\delta^{13}\text{C} = 2,5\%$) до углекислоты вулканов, алмазов, карбонатитов и т.д. ($\delta^{13}\text{C} = -0,8\%$)? Гипотеза о том, что этот "тяжелый" углерод прямым образом наследует средний состав углерода высокоуглеродистых метеоритов, высказанная нами [11] и поддержанная другими исследователями [22–24], не снимает проблему: против этой гипотезы существует много возражений физико-химического и геохимического характера, в подробности которых мы здесь не будем входить.

Химизм процесса выноса углерода из мантий в кору можно представить себе как окисление углерода пород водой. Первичное вещество мантии (по оценкам) содержит до 0,5% воды. В этом процессе заключена возможность изотопного фракционирования в ряду от исходного элементарного углерода к газовым его соединениям. Нужно ожидать, что реальное осуществление такого фракционирования в гетерогенных системах затруднено. Настоящая работа является сводкой исследований, поставленных академиком А.П. Виноградовым по применению изотопного метода к решению следующих проблем.

1. Идентификация в свете изотопных данных первичного земного углерода на основе изучения изотопного состава углерода всех форм метеоритного вещества.

2. Идентификация по изотопным данным эндогенного земного углерода.

3. Изучение изотопных эффектов химических процессов, протекающих в земной коре и верхней мантии.

Первый раздел настоящей работы включает исследования по природной распространенности изотопов углерода в метеоритах и в объектах эндогенного характера: алмазах, карбонатитах. Обсуждается физико-химическая характеристика системы С—Н—О; расчеты роли CO_2 в условиях температур и давлений, характерных для глубинных условий. Второй раздел обзора посвящен работе по экспериментальному изучению изотопного разделения в системе С— H_2O — фундаментальному вопросу геохимии углерода в магматическом процессе.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ЭНДОГЕННЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

К числу решенных изотопным методом вопросов геохимии эндогенного углерода принадлежит вопрос о генезисе таких предположительно эндогенных форм углерода, как алмазы кимберлитовых трубок и карбонатиты. Существует дискуссия, развернувшаяся вокруг генезиса алмазов [1, 3, 32], сводится к основному вопросу: образовались ли они на глубине из глубинного углерода в условиях, близких к промышленному синтезу, или же источником углерода алмазов является поверхностный углерод, а их образование происходило при значительно более низких параметрах температур и давлений. Согласно геолого-петрологическим наблюдениям предполагается также глубинным по генезису углерод карбона-

титов [2, 31, 33, 48]. Однако вопрос этот с геохимической точки зрения вызывает споры, так как метаморфизм осадочных известняков мог бы в принципе привести к образованию пород типа карбонатитов; с петрологической точки зрения этот вопрос однозначно не решается. Для выяснения источников углерода алмазов и карбонатитов представлялось интересным сравнить изотопный состав углерода алмазов и углерода разного происхождения из вмещающих пород. Первые данные [41] по $\delta^{13}\text{C}$ для южноафриканских алмазов показали обогащение тяжелым изотопом углерода в алмазах и в ультраосновных породах по сравнению с изотопным составом среднего органического углерода. Авторами этой работы сделан вывод о том, что различие изотопного состава углерода алмазов и состава органического углерода не противоречит возможности образования алмазов из последнего ввиду вероятности изотопно-обменной реакции $^{12}\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons ^{13}\text{C} + \text{H}_2\text{O}$, константа обмена которой при 500°C (230°C) равна 1,024. Необходимо тут же отметить, что реакция выбрана необоснованно в отношении как состава исходных продуктов, так и низких (с кинетической точки зрения) температур образования алмаза. Поэтому вывод казался малоубедительным.

Викманом [52] проанализированы алмазы разных месторождений и отмечено, что $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в алмазах мало варьирует. Однако для обоснованного сопоставления изотопного состава углерода алмазов с другими видами углерода кимберлитовых трубок данных было недостаточно. Поэтому нами на примере алмазных месторождений Якутии изучен изотопный состав углерода алмазов и всего комплекса углеродсодержащих материалов кимберлитовых трубок и вмещающих пород: 1) алмазов трубки "Мир"; 2) углеродсодержащих пород и минералов трубок "Мир", "Зарница", "Удачная" — битумов, пропитывающих кимберлиты; карбонатов как кимберлита, так и ксенолитов вмещающих пород; 3) битумов и карбонатов вмещающих пород. Результаты измерений изотопного состава алмазов представлены в табл. 1. Как мы видим, разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ очень невелик и колеблется от $-0,56$ до $-0,88\%$.

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 1, можно сделать следующий вывод: изотопный состав углерода сибирских алмазов и алмазов других месторождений мира характеризуется очень небольшим разбросом и можно говорить о близости значений для изотопного состава углерода всех природных алмазов. Большинство значений изотопного состава укладывается в предел отношений от $-0,4$ до $-0,8\%$. Такое постоянство изотопного состава представляется важным указанием на некоторый общий источник углерода алмазов и на общность процесса их образования. Мы сопоставили изотопный состав углерода изученных алмазов с изотопным составом других углеродсодержащих материалов кимберлитовых трубок (табл. 2). Можно видеть, что изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, %) материалов кимберлитовых трубок может быть представлен в виде четырех групп.

I. Алмазы — $0,4 - 0,8$.

Графиты — $0,75$.

II. Карбонат из кимберлита — $0,80$.

Т а б л и ц а 1

Средний изотопный состав углерода алмазов из различных месторождений

Месторождение	$\delta^{13}\text{C}$	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	Литературный источник
Якутия, Восточная Сибирь, СССР, неокрашенные кристаллы:			
диапазон значений	(-0,54) -(-0,88)	89,47- 89,78	Наши данные
среднее значение	-0,71	89,63	[11-13]
окрашенные кристаллы:			
диапазон значений	(-0,65) -(-1,2)		[11-13]
Штат Джорджия, США	-0,57	89,50	[52]
Штат Арканзас, США	-0,42	89,37	То же
Бразилия, Южная Америка	-0,47	89,41	"
Венесуэла, Южная Америка	-0,32	89,28	"
Центральная Африка	-0,65	89,57	"
Кимберли, Южная Африка	-0,45	89,24	Наши данные [11-13, 41]
Центральная Африка	-0,56	89,49	[52]
Гана	-0,50	89,44	То же
Калимантан	-0,55	89,48	"
Среднее	-0,53	89,44	

III. Изверженные породы - 2,5.

IV. Битуминозное вещество - 2,5 (среднее) из кимберлита.

Прежде всего нужно сразу отбросить предположение о какой-либо генетической связи углерода битуминозных веществ (группа IV) и углерода алмазов, имеющих совершенно различный изотопный состав. Кроме того, известно, что при искусственном получении алмаза углерод его не меняет изотопного состава по сравнению с исходным графитом. Такие опыты проводились [26], результаты приведены ниже.

Условия синтеза	$\delta^{13}\text{C}$ графита, использованного для синтеза алмаза, %	$\delta^{13}\text{C}$, полученного искусственного алмаза, %
1500-2000°C		
50-70 кбар	-2,77	-2,79
	То же -2,67	-2,73
	" -2,60	-2,55

Рассеянный углерод изверженных пород ($2 \cdot 10^{-2}\%$ C) также имеет более низкое значение $\delta^{13}\text{C}$ - 2,5% (легкий углерод) по сравнению с углеродом алмазов. Имея это в виду, можно представить, что рассеянный

Таблица 2

Изотопный состав углерода кимберлитов Якутии

Номер образца	Характеристика образцов	Геологическая характеристика	Углерод карбонатов		Углерод битумов		Образцы из коллекции
			$\delta^{13}\text{C}$	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	
—	Кимберлит серый, карбонатизированный	Трубка "Мир", скв.41, гл. 591 м	-0,69	89,60	-2,76	91,51	А.В. Уханова
—	Кимберлит черный, плотный	То же, гл. 1000 м	-0,56	89,49	-3,28	92,00	То же
Мр-24	Кимберлит свежий, темно-зеленый, плотный	Трубка "Мир", юго-восточная часть, из карьера	-0,69	89,60	-2,38	91,16	То же
Мр-19	Кимберлит зеленый, карбонатизированный	Трубка "Мир", западная часть, из карьера	—	—	-3,14	91,87	То же
Мр-23	Кимберлит базальтоидный	Трубка "Мир"	-0,73	89,64	—	—	То же
—	То же	То же, скв. 20, гл. 80 м	-0,79	89,69	-2,25	91,04	Л.А. Попугаевой
15/19	Кимберлит жильного типа	Трубка "Удачная"	-0,61	89,59	-1,64	90,47	То же
36/3	Кимберлит карбонатизированный (светлый)	То же	-0,57	89,50	-2,61	91,37	То же
	Среднее		-0,68	89,60	-2,72	91,48	

в породах углерод не может явиться источником этих алмазов. Изотопный состав углерода I и II групп очень схож, и, следовательно, здесь можно искать генетическую связь углерода углекислоты кимберлита и алмазов. Таким образом, сравнение изотопных данных по $\delta^{13}\text{C}$ алмазов и углеродсодержащих материалов кимберлитовых трубок показывает, что алмазы генетически не связаны ни с карбонатами вмещающих пород [11, 12], ни с битумами, пропитывающими как сами кимберлиты, так и вмещающие породы. Анализ алмазов с разных континентов показывает идентичность изотопного состава их углерода, что указывает на одинаковые условия образования (например, глубина) и одинаковые источники углерода.

Помимо данных, характеризующих распределение изотопов углерода в алмазных кимберлитовых трубках, небезынтересны сведения об изотопном составе особых алмазов — карбонадо, мелкокристаллической разновидности, встречающейся в россыпных месторождениях. Карбонадо из россыпей Бразилии показали совершенно иной изотопный состав [13]: $\delta^{13}\text{C}$ от $-2,78\%$ до $-2,84\%$. По изотопным данным следует, что у карбонадо либо совершенно иной источник углерода, чем у алмазов, либо другой механизм образования, сопровождающийся разделением изотопов. И действительно, обнаружен гетерогенный изотопный эффект при синтезе графита и алмаза из метана [22]. Синтез алмаза производился при 1000°C и давлении метана $0,5$ мм рт.ст. Осаждение велось на алмазную подложку. Изотопный анализ выявил обогащение алмаза тяжелым изотопом более чем на 2% . Возможно, подобный механизм мы имеем при образовании карбонадо из "легкого" метана.

Наши данные по изучению изотопного состава окрашенных разновидностей алмазов приведены в табл. 1. Кроме того, имеются определения, выполненные Э.М. Галимовым и др. [28]. Большинство определений $\delta^{13}\text{C}$ для окрашенных алмазов близко к диапазону $\delta^{13}\text{C}$ неокрашенных разновидностей. Однако в трубке "Мир" встречен один алмаз с необычайно "легким" углеродом $\delta^{13}\text{C} - 3,23\%$ [28]. Анализ фрагментов изотопно-легкого образца дал заметный разброс величин измерений $\delta^{13}\text{C}$, в то время как для бесцветных алмазов анализ ядра и внешних слоев показывает идентичность изотопного состава [26]. "Можно предположить, что необычность изотопного состава углерода окрашенных алмазов связана с особыми условиями их кристаллизации, отличными от условий кристаллизации бесцветных алмазов" [28]. Э.М. Галимов высказал предположение, что при развитии кавитации как механизма образования алмазов могут быть редкие случаи образования цветных алмазов из материала осадочных пород. Отсюда широкий диапазон $\delta^{13}\text{C}$ окрашенных разновидностей, основная же масса алмазов образуется из эндогенной углекислоты с $\delta^{13}\text{C} - 0,7\%$ [23, 24]. Небезынтересны также результаты по изотопному составу углерода алмаза и графита из экогита трубки "Мир". Здесь также наблюдается соответствие $\delta^{13}\text{C}$ обычному алмазному диапазону $0,4 - 0,7\%$ [27]. Таким образом, по изотопным данным очевидным является, что и у карбонадо и у кристаллов алмаза с "легким" углеродом иной источник углерода, чем у бесцветных алмазов кимберлитовых трубок, т.е. у основной массы природных алмазов.

Т а б л и ц а 3

Изотопный состав углерода кальцитов карбонатитов из различных массивов мира

Массив	Число определенных	Диапазон $\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$ %, среднее	Автор
Карбонатиты Африки	10	-0,45—0,78	-0,70	Наши данные [17]
Карбонатиты Сибири	21	-0,38—0,69	-0,58	[16]
Кайзерштуль (ФРГ)	22	-0,54—0,75	-0,64	[44]
Ально, Швеция	8	-0,4	-0,63	[43]
Кольский полуостров	12	-0,92—0,56	-0,64	[29]

Глубинная природа углекислоты по изотопным данным проявилась и при изучении карбонатитов [9, 10]. Карбонатиты — существенно карбонатные породы, приуроченные к комплексу ультраосновных — щелочных пород, часто с богатой редкометальной минерализацией, привлекали в последние годы большое внимание. Однако в вопросе об источнике их углерода не было единого мнения. Не исключено, что углекислота при формировании подобных тел может выступать как один из компонентов летучих, отделяющихся от глубинных систем. Гипотезы эндогенного происхождения углерода карбонатитов придерживались многие, считая их интрузивными или гидротермальными постмагматическими образованиями. Существует также точка зрения, что углерод карбонатитов ассимилирован из вмещающих эти массивы осадочных пород. Сравнительное изучение изотопного состава углерода, карбонатитов и известняков, вмещающих карбонатитовые массивы, показало, что они существенно отличны: диапазон значений для известняков характеризуется $\delta^{13}\text{C}$ от 0,00 до -0,01%, для кальцитов из карбонатитов $\delta^{13}\text{C}$ от -0,47 до -0,67%. Подобная закономерность выявлена для карбонатитовых массивов Кольского полуострова и Кайзерштуля, Сибири и Африки (табл. 3). Это довольно убедительный в геохимическом отношении довод в пользу того, что образование карбонатитов не связано с заметной ассимиляцией известняков, вмещающих эти массивы. Малая дисперсия изотопного состава углерода кальцитов из разных карбонатитовых массивов мира также свидетельствует об однотипном источнике их углерода и о единообразии процесса их образования. Следует отметить, что гидротермальные кальциты некарбонатитового типа из разных районов дают большую дисперсию отношений, что связано как с различием источников вещества, так и условий формирования [37, 49]. Все это дает основание высказать предположение, что углекислота кимберлитов, карбонатитов и углерод алмазов, скоплений графита ультраосновных пород мантии имеют общий ювенильный источник углерода.

Эндогенная углекислота

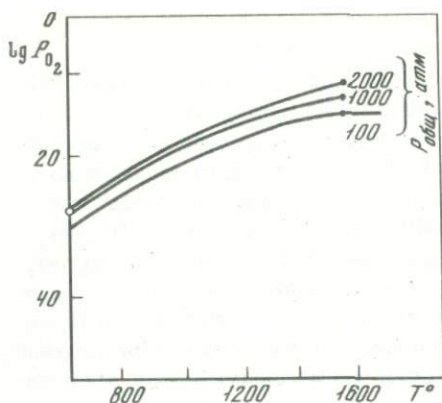
Близость изотопного состава углекислоты кимберлитов и карбонатитов к изотопному составу, определенному для элементарного эндогенного углерода, свидетельствует о том, что элементарный углерод эндогенного генезиса в определенных условиях способен интенсивно окисляться до углекислоты. Имеющиеся данные по изотопному составу кислорода карбонатитов [9, 10, 29], оказавшиеся близкими к соответствующим данным по магматогенным образованиям, служат указанием на то, что это окисление происходит в достаточно глубинных условиях. В этом случае желательна проверка термодинамической возможности окисления углерода в существенно восстановительных условиях, характерных для верхней мантии. С этой целью мы рассмотрели термодинамические свойства систем, содержащих свободный углерод. В простейшем случае, когда система образована углеродом и его кислородсодержащими производными (CO и CO_2), а общее давление зафиксировано, система является невариантной, т.е. каждой температуре отвечает определенное соотношение газов CO_2 , CO и O_2 . На графике это выражается в жесткой зависимости P_{O_2} ($\lg P_{\text{O}_2}$) от T (рис. 1) при постоянном общем давлении. Однако следует подчеркнуть и иметь в виду, что в основе этих построений лежит допущение об обязательном присутствии избыточного элементарного углерода в твердой фазе, что в общем и соответствует действительности, когда речь идет об ультраосновных породах, содержащих углерод.

Расчет состава равновесной со свободным углеродом газовой фазы показывает, что при низких температурах ($\sim 800^\circ\text{K}$) последняя практически целиком состоит из CO_2 , а при 1600°K , хотя и в подчиненных по отношению к CO количествах, но в огромных по абсолютным значениям (27%, т.е. 540 атм при 2000 атм общего давления газов); доля P_{O_2} ничтожно мала и не может быть учтена в общей сумме давления. Взаимодействия в системе $\text{C} - \text{H}_2\text{O}$ более сложные, поскольку наряду с окислен-

Т а б л и ц а 4

Изотопный состав углерода вулканических газов

№ п./п.	Характеристика пробы	Метод взятия пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
1	CO_2 из газопаровой струи	Нальчевское месторождение высокотермальных вод	-0,89
2	Кальцит из отложений на стенке выхода источника	Большое Банное	-0,45
3	CO_2 из газопаровой струи	Долина Гейзеров	-0,90
4	CO_2 из газопаровой струи	Паужетское месторождение высокотермальных вод	-0,80
5	CO_2 из фумарол	Вулкан Эбеко, Восточный цирк	-0,71
6	CO_2 из фумарол	Вулкан Карымский, южный склон	-0,68



Р и с. 1. Кривая парциальных давлений кислорода в системе C—O при различных общих давлениях ($P_{\text{общ}}$ без H_2O)

ными формами углерода образуются и восстановленные (углеводороды). В этом случае внести некоторую определенность в систему можно, допустив, что метан является единственным образующимся в системе углеводородом и что источником кислорода и водорода в системе является только вода (условия изолированной системы). Парциальное давление равновесных газов для этого случая при общем давлении 200 атм и при (предположении подчинении газовой смеси закону Дальтона иллюстрируется следующими цифрами (P атм) :

$T, ^\circ K$	H_2O	CO_2	H_2	CO	CH_4	O_2
800	770	970	13	3	250	$10^{-22,0}$
1600	255	85	540	590	510	$10^{-11,0}$

Любопытно отметить, что парциальное давление углекислоты сравнительно велико и уменьшается с температурой, однако при $1600^\circ K$ составляет еще заметную величину. Проведенный расчет указывает на роль углекислоты в существенно глубинных условиях. В процессе дегазации вещества мантии ее роль очевидна — вулканы продуцируют углекислоту [51]. Изотопный состав вулканической CO_2 , по нашим данным, приведен в табл. 4 и равен $\delta^{13}C_{\text{ср}} - 0,7\%$ [25]. При этом не следует забывать, что пробы в подобных случаях могли быть разбавлены атмосферной углекислотой. Атмосферная углекислота, находящаяся в равновесии с растворенной углекислотой в океанической воде, по многочисленным данным дает среднее значение, близкое к $\delta^{13}C - 0,7\%$. На состав углерода CO_2 атмосферы в какой-то степени влияет масса факторов: деятельность организмов, сжигание топлива и т.д. Однако мы должны принять, что изотопный состав углерода углекислоты вулканического происхождения и атмосферной близки $\delta^{13}C - 0,7$. Эта эндогенная углекислота и служит источником углерода карбонатитов. Механизм образования эндогенной углекислоты с указанным изотопным составом мы рассмотрим ниже.

Углерод метеоритов, первичный углерод Земли

Исходя из гипотезы образования Земли из метеоритного вещества [8, 20], мы провели детальный анализ изотопного состава углерода метеоритов как возможного первичного углерода Земли. Результаты суммированы в табл. 5. Кроме того, в таблице приведены поздние определения изотопного состава углерода в метеоритах и лунном материале. Из рассмотрения этого

Т а б л и ц а 5

Изотопный состав углерода метеоритов и лунных пород

Тип метеорита или пород	$\delta^{13}\text{C}$ валового углерода	$\delta^{13}\text{C}$ органического вещества	$\delta^{13}\text{C}$ алмаза
Углистые хондриты II типа	(-0,85) – (-1,46)	(-2,20) – (-2,26)	–
То же	(-0,39) – (-1,14)	–	–
Углистые хондриты I типа	-2,05	-2,87	–
То же	(-1,29) – (-1,88)	–	–
Углистые хондриты	(-0,00) – (-1,64)	–	–
Уреилиты (бесполовошпатовые ахондриты)	(-0,71) – (-0,84)	-2,77*	-0,57
Хондрит (Каинсаз)	-1,53	-1,88*	–
Бедные углеродом хондриты	–	-2,5	–
Железный метеорит (Ярдымлинский)	–	-2,5	–
Лунные породы	-2,51	–	–

*Неэкстрагированное углеродистое вещество.

Т а б л и ц а 5 (окончание)¹

Тип метеорита или пород	$\delta^{13}\text{C}$ графита	$\delta^{13}\text{C}$ карбонатов	$\delta^{13}\text{C}$ нерастворимого остатка	Источник
Углистые хондриты II типа	–	–	–	Наши данные [15]
То же	–	–	–	[38]
Углистые хондриты I типа	–	–	–	Наши данные [15]
То же	–	–	–	[38]
Углистые хондриты	–	(+2,50) – (+6,10)	– (2,24) – (-2,64)	[46]
Уреилиты (бесполовошпатовые ахондриты)	(-0,15) – (-0,63)	–	–	Наши данные
Хондрит (Каинсаз)	–	–	–	То же
Бедные углеродом хондриты	–	–	–	“
Железный метеорит (Ярдымлинский)	-0,5	–	–	“
Лунные породы	–	–	–	[45]

материала следует, что метеоритный углерод неоднороден по изотопному составу. Карбонатный метеоритный углерод, наиболее “тяжелый”, не известный в земных условиях $\delta^{13}\text{C}$ до +6%. Битуминозное вещество дает $\delta^{13}\text{C}$ “легкого” углерода от -2 до -2,5%; графит, алмазы (-0,7%) – все

для высокоуглеродистых метеоритов; углерод бедных им обычных хондритов имеет $\delta^{13}\text{C} -2,5\%$. Карбиды (редкие находки) $\delta^{13}\text{C} -1,79\%$ и т.д.

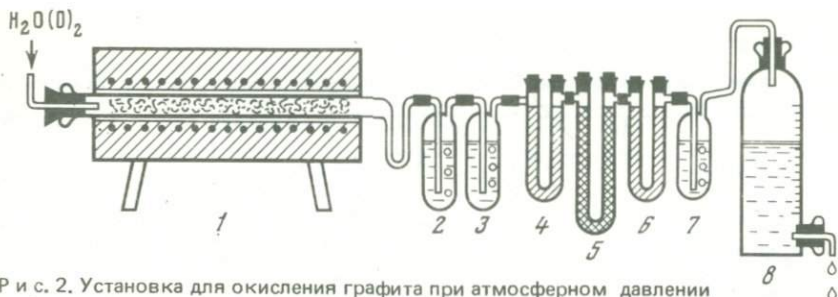
При рассмотрении вопроса о первоначальном изотопном составе углерода Земли мы исходим из метеоритной гипотезы происхождения ее вещества. Следовательно, изотопный состав вещества Земли должен зависеть от состава тех метеоритов, которые были агломерированы при образовании Земли. Обыкновенные метеориты (хондриты) и железные метеориты имеют близкий изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ от $-2,0$ до $-2,5\%$. Очевидно, они и определяют средний изотопный состав углерода Земли. Ультрасосновные изверженные породы земной коры и мантии имеют тот же изотопный состав углерода [21]. Что касается более тяжелого углерода углистых метеоритов, то их количество, исходя из статистики падений углистых метеоритов на Землю и находок, очень мало (в коллекциях мира известно около 30 углистых метеоритов из общего количества около 2000 других метеоритов), а масса этих метеоритов по сравнению с массой железных и обыкновенных хондритов, упавших и найденных на Земле, ничтожно мала. Не требуется даже элементарного подсчета, чтобы показать, что роль их в образовании пород Земли незначительна.

Существуют иные точки зрения: одни исследователи считают, что есть две линии углерода мантии, прямым образом наследующие различные формы метеоритного углерода [22], другие, что углерод высокоуглеродистых метеоритов — единственный родоначальник всех форм природного углерода и, учитывая возможные процессы фракционирования, идущие в низкотемпературных условиях космического вакуума, предлагают считать изотопной характеристикой первичного космического углерода величину $\delta^{13}\text{C} +1,5\%$ [47]. Подобные предположения заставляют более детально рассмотреть вопрос о возможных процессах фракционирования углерода, идущих в верхней мантии. Схема процессов, приводящих к выносу углерода из мантии в кору, неоднократно обсуждалась: первичный углерод Земли, взаимодействуя с водой пород, переходит в газовую форму. Изотопное фракционирование углерода в гетерогенной системе твердая фаза — газ термодинамически и кинетически не исключено. Имеются расчеты констант изотопно-обменных равновесий [39, 50]. Однако трудная практическая реализация подобного эффекта для гетерогенных систем с участием твердых веществ с прочными химическими связями побудила нас провести экспериментальное изучение возможностей изотопного фракционирования углерода в системе $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$ [18, 19].

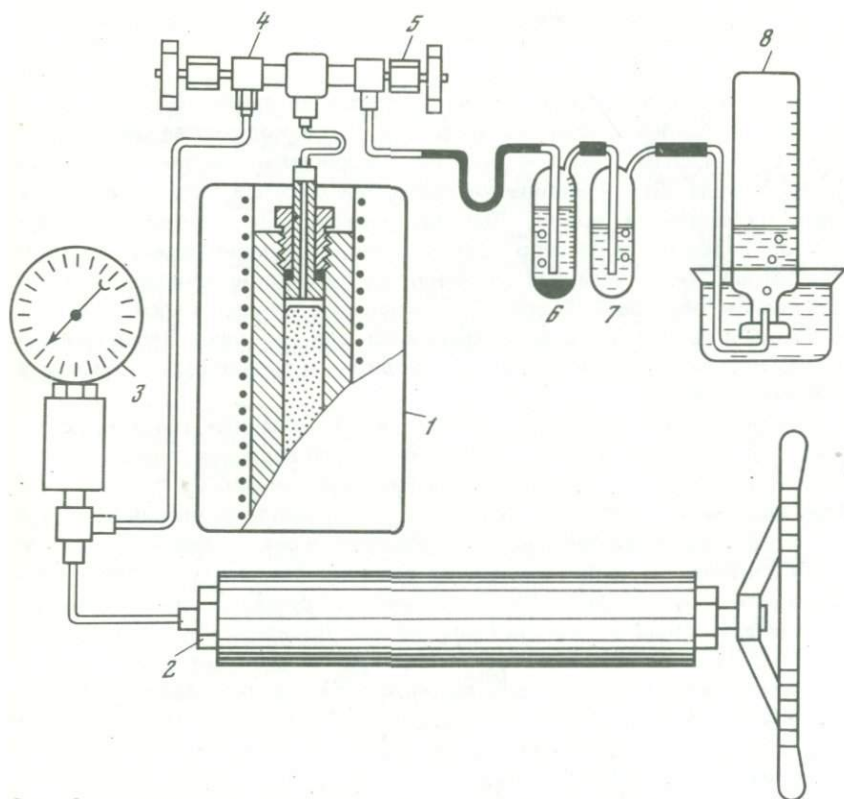
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ПРИ РЕАКЦИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФИТА С ВОДОЙ

Аппаратура и методика

Исследование окисления углерода проводилось в три этапа: на первом — при атмосферном давлении (рис. 2) и на последующих — при высоких давлениях (рис. 3). Для исследования при атмосферном давлении служила установка, схема которой представлена на рис. 2. Искусственный гра-



Р и с. 2. Установка для окисления графита при атмосферном давлении
 1 — печь с кварцевой трубкой и графитом; 2, 3 — ловушка с баритовой водой;
 4, 6 — осушители; 5 — трубка с окислителем CO (гопкалитом); 8 — газосборник



Р и с. 3. Установка для окисления графита водой при высоких давлениях
 1 — печь с бомбой высокого давления и графитом; 2 — ручной пресс; 3 — манометр;
 4, 5 — вентили; 6, 7 — ловушка с баритовой водой; 8 — газосборник

Таблица 6

Состав газовой фазы в системе C-H₂O по экспериментальным данным (в скобках)

Окислитель	T°, C	P, атм	Продолжительность опыта, час
O ₂ (воздух)	480	1	2,5
O ₂ (воздух)	880	1	2
H ₂ O	900	1	2
H ₂ O	880	1	3,3
H ₂ O	750	615	8
H ₂ O	750	615	27

* Состав равновесной газовой смеси в системе C-H-O с участием буфера железо —

фит высокой чистоты (содержание примесей не выше 10⁻⁵%) в виде порошка помещался в кварцевую трубку (1) в количестве около 20 г в смеси с кварцевым боем. Ожидаемыми продуктами реакции могли быть CO₂, H₂ и вода. Для улавливания последней служила U-образная часть трубки, охлаждаемая водой. Для поглощения CO₂ служили склянки (2) и (3), содержащие раствор баритовой воды с концентрацией, близкой к насыщению. Окись углерода определялась путем окисления ее до CO₂ и улавливанием баритовой водой. Для окисления использовался гопкалит (5), который был специально синтезирован для этой цели. Перед окислением газ осушивали ангидроном (4), водород и прочие газы собирали в газосборнике (8).

Схема установки высокого давления, использованной для этих исследований, представлена на рис. 3. Бомба высокого давления, помещенная в печь сопротивления (1), содержала графит, перемешанный с прокаленной окисью алюминия и в отдельных опытах — с буферными окислами NiO и CuO. Перед опытом система вакуумировалась через вентиль (5) при закрытом вентиле (4) и нагревалась до заданной температуры, после чего производили напуск воды с помощью ручного пресса (2). Чтобы не нарушить температурный режим системы, напуск производили постепенно в течение 10–15 мин. Давление устанавливали по манометру (3). После перекрытия вентиля (5) систему выдерживали заданное время. Для регулирования температуры и ее поддержания служило автоматическое терморегулирующее устройство на основе потенциометра ПСР-1. Отбор проб производили через вентиль (5) в систему, состоящую из ловушки для воды и поглотителя CO₂ (баритовая вода): (6) и (7). Остальные газовые компоненты собирали в газосборнике (8). В отличие от предыдущей схемы анализа (см. рис. 2), ловушка для H₂O (6) представляла

указаны теоретические составы по [40]

Состав газовой фазы (округленно), мол. %					
H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	O ₂
—	26	0	—	—	74
—	(91)	(9)	—	—	(0)
—	38	16	—	—	46
—	(1)	(99)	—	—	(0)
97	0,66	0,55	0	2	0
(1)	(1)	(49)	0	(49)	0
99	0,23	0,15	0	0,6	0
(1)	(1)	(49)	0	(49)	0
92	2	—	0,4	5,6	0
87	1,2	—	0,5	11,5	0
(42)	(25)	(3)	(23)	(7)	(0)
(6)*	(2)*	(2)*	(80)*	(10)*	(0)

магнетит

собой градуированный барботер, в который предварительно заливали дозированные количества баритовой воды. Таким образом, в ловушке одновременно с водой собирались основные количества углекислоты, что важно при ее низких содержаниях в системах. Количество воды определяли по приращению количества жидкой фазы в ловушке (6) после опыта. Объем прочих газообразных продуктов реакции измеряли градуированным газосборником. После этого через систему пропускали аргон для окончательного выдувания продуктов реакции. Собранные в сосуде (8) газы состояли в основном из водорода, однако в них могло содержаться и некоторое количество метана (500°C). На этом этапе исследования метан не учитывался.

Количественный учет продуктов реакции (табл. 6) позволил, хотя и приближенно, оценить состав газовой смеси по сравнению с теоретическим составом, который может быть выведен на основе величин констант реакций в системах C-O₂ (реакция Будуара) и C-H-O [40]. Такое сравнение имеет целью оценку степени достижения химического равновесия в системе. Прежде всего очень высоко содержание воды, которое превышает равновесное даже при высоких температурах. Это говорит об отсутствии равновесия, что подтверждается также и тем, что при окислении кислородом воздуха далеко не весь кислород вступал в реакцию. Увеличение длительности опытов не приводит к заметному увеличению выхода газов. При температуре 500°C наблюдается даже обратная картина: некоторое уменьшение количества газовой фазы в пробах со временем, когда опыты проводились на одном и том же образце с последовательным отбором проб и нарастающей продолжительностью. Это происходило, по-видимому, потому, что в первую очередь реагировали тонкодисперсные фракции графита. При опытах в бомбе газовая фаза показывает слабую тенденцию во време-

ни к смещению в сторону составов, отвечающих равновесию в системе С—Н—О в присутствии буфера магнетит—вюстит, с тем, однако, отличием от равновесной системы, что происходит накопление водорода и углекислоты в ущерб метану. Это обусловлено, вероятно, трудностью образования метана.

Обсуждение результатов изотопного анализа

Изотопные исследования выполнены на масс-спектрометре МИ-1305 компенсационным методом сравнения со стандартом [36]. Для увеличения точности анализа за стандартный углерод принят углерод углекислого газа, полученного сжиганием графитов, использованных в эксперименте. Химическая подготовка проб для прецизионного масс-спектрометрического

Таблица 7

Изотопный состав углеродсодержащих компонентов в системе С—Н—О

№ п/п	Характеристика графита	Окислитель	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{атм}$	Продолжительность опыта, мес	$\delta^{13}\text{C}_{\text{гр}}$ (от исходного графита)	
						CO_2	CC
1	Порошкообразный	O_2 (воздух)	500	1	2,5	0,0	—
2	"	O_2 (воздух)	700	1	9	-0,04	+0,01
3	"	O_2 (воздух)	500	1	2,5	-0,0	..
4	"	H_2O	900	1	6	-0,34	—
5	"	H_2O	900	1	2	-0,6	-0,06
6	"	H_2O	900	1	3,3	-0,4	-0,3
7	"	H_2O	500	600	20	+0,98	—
8	"	H_2O	500	600	24	+0,02	..
9	"	$\text{H}_2\text{O} + \text{NiO}$	500	600	120	+1,07	—
10	"	$\text{H}_2\text{O} + \text{NiO}$	500	600	288	+0,46	—
11	"	$\text{H}_2\text{O} + \text{CuO}$	500	600	24	-0,14	—
12	Чешуйчатый	H_2O	515	610	3	+3,01	—
13	"	H_2O	515	610	3	+2,53	—
14	"	H_2O	515	620	20	+2,52	—
15	"	H_2O	515	610	88	+1,54	—
16	Порошкообразный	H_2O	—	—	—	+1,3	—
17	"	H_2O	515	615	20	—	—
18	"	H_2O	515	610	91	+1,66	—
19	"	H_2O	515	620	3,5	—	—
20	"	H_2O	750	615	8	-0,99	—
21	"	H_2O	750	615	27	-0,61	—

Таблица 8

Изотопный состав углерода изверженных пород

Порода	$\delta^{13}\text{C}$ элементарного рассеянного углерода пород			$\delta^{13}\text{C}$ карбонатного углерода породы		$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ % от рассеянного углерода, (диапазон)	Автор
	число определений	диапазон	среднее $\delta^{13}\text{C}$	число определений	диапазон		
Перидотит	—	-2,5 -2,7	-2,5	—	—	—	[13]
"	—	—	—	2	+1,2 +2,48	+3,7 +4,9	[42]
Базальт	18	-2,47 -2,72	-2,56	10	-0,8 -2,47	+1,8 +0,9	[45]
Габбро	6	-2,53 -2,68	-2,60	2	-0,05 -0,49	+2,55 +2,1	То же
Гранит	9	-2,10 -2,89	-2,79	15	-0,4 -1,89	+2,4 +0,9	"

500–515°C в опытах колеблется в интервале от +0,02 до +3,01. По расчетам Боттинга для этой температуры $\delta^{13}\text{C}$ равно +1,01, т.е. величине того же порядка.

Эксперимент, проведенный в бомбе при 750°C, дал те же результаты и по знаку и по порядку величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{гр}}$, что и опыты, проведенные в проточном режиме. Трудно пока судить, наступает ли инверсия изотопного равновесия при этих температурах или кинетика процесса с повышением температуры играет преваляющую роль. Очевидным на основе проведенного эксперимента следует считать, что при температуре порядка 500°C, т.е. при минимальной температуре реакции $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$, в гетерогенной системе фракционирование изотопов реально существует и происходит утяжеление получающейся углекислоты (при отсутствии восстановленных газовых форм углерода) на весьма значительную величину. Механизм и природу этого фракционирования нельзя считать установленными.

В заключение обратимся к основной рассматриваемой проблеме: могут ли полученные экспериментальные данные, кроме подтверждения самого факта фракционирования в гетерогенной системе, дать более широкую информацию о геохимии углерода в эндогенных условиях. Вернемся к вопросу о первичном углероде Земли. Мы принимаем метеоритную гипотезу образования Земли и за первичный углерод — рассеянный углерод обычных хондритов и ультраосновных пород с $\delta^{13}\text{C} = -2,5\%$. Поскольку в качестве одного из возможных механизмов выноса углерода из мантии [4–8] предполагается окисление его водой, обсуждаемый эксперимент можно считать моделью процесса выноса углерода из мантии при ее вып-

лавлении и дегазации. В пользу изотопного фракционирования между твердым углеродом и сосуществующей с ним карбонатной формой углерода свидетельствует картина распределения изотопов углерода в магматических породах и метеоритах [45]. В этой работе Хёфсом получены данные по $\delta^{13}\text{C}$ рассеянного углерода магматических пород и углерода карбонатов этих пород. На основании многочисленных анализов Хёфс, с одной стороны, подтвердил ранее известное положение о соответствии изотопного состава рассеянного углерода ультраосновных изверженных пород углероду обычных хондритов, а с другой — установил различие изотопного состава углерода карбонатов изверженных пород и углерода обогащенных эндогенных его форм (алмазов, карбонатитов) вулканической CO_2 с $\delta^{13}\text{C} - 0,7\%$. Это различие наблюдается и по величине, и по дисперсии значений.

Для рассеянного углерода Хёфс получил $\delta^{13}\text{C} - 2,5\%$, по пятидесяти определениям для карбонатов изверженных пород — широкие пределы колебаний $\delta^{13}\text{C}$ от $-0,49$ до $-2,48\%$.

Необычно тяжелый состав карбонатного углерода найден также и для метеоритного земного материала рядом исследователей [42, 46]. Эти данные суммированы в табл. 5 и 8. Как следует из этих таблиц, для карбонатного углерода существуют весьма высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ — до $+6\%$. Такое утяжеление изотопного состава карбонатной фазы не может произойти только за счет равновесного обмена при реакции $\text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$. Максимальное утяжеление карбоната в этом равновесии по расчетным [39] и экспериментальным [30] данным даже для низких температур не превышает $1,5\%$. Следовательно, нужно предполагать какой-то иной процесс, который приводит к подобному обогащению карбонатной фазы тяжелым изотопом. Многие исследователи [22, 45, 46] полагают, что таким может быть процесс аналогичной реакции Фишера — Тропша, поскольку установлено, что первые порции углекислоты в этой реакции резко обогащены тяжелым изотопом углерода по отношению к исходному углероду [47]. Нам представляется, что полученный нами результат изотопного фракционирования в гетерогенной системе $\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{графит}}$ более обоснован для интерпретации наблюдаемых в природе закономерностей в отношении механизма процессов как для метеоритного, так и земного эндогенного материала. В самом деле, если считать исходным для образования CO_2 в магматических породах элементарный углерод этих пород, то "выгорание" при взаимодействии его с водой может привести к диапазону величин $\delta^{13}\text{C}$, приведенному в табл. 4. Судя по нашим экспериментальным данным этот процесс соответствует интервалу температур $500-700^\circ\text{C}$.

Эндогенная углекислота с $\delta^{13}\text{C} - 0,7\%$, прежде всего вулканическая углекислота, должна образовываться из рассеянного элементарного углерода ультраосновных пород с $\delta^{13}\text{C} - 2,5\%$ ($\Delta^{13}\text{C} + 1,8\%$) в интервале температур $600-700^\circ\text{C}$. Ранее мы отмечали [14], что "постоянство изотопного состава этого углерода, малые его флюктуации, прямо указывают на определенную, установившуюся область под земной корой, где в одинаковых условиях происходят эти процессы фракционирования от первичного состава земного углерода".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бобривич А.П., Бондаренко М.Н., Гневушев М.А., Орасов Т.И., Смирнов Г.И., Юркевич Р.К.* Алмазные месторождения Якутии. М.: Гос. научно-техн. изд-во, 1959.
2. *Бородин Л.С.* Генезис карбонатитовых месторождений, их геологическая связь с массивами ультраосновных пород. — В кн.: Генетические проблемы руд. Доклады советских геологов на XXI сессии МГК. М.: Госгеолтехиздат, 1960.
3. *Васильев В.П., Ковальский В.В., Черский Н.В.* Проблема происхождения алмазов. Якутское кн. изд-во, 1961.
4. *Виноградов А.П.* Геохимия изотопов. — Вестн. АН СССР, 1964, № 5.
5. *Виноградов А.П.* Газовый режим Земли. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964.
6. *Виноградов А.П.* О происхождении вещества земной коры. — Геохимия, 1961, № 1.
7. *Виноградов А.П.* Образование океана. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1967, № 4.
8. *Виноградов А.П.* Вещество метеоритов — Геохимия, 1965, № 11.
9. *Виноградов А.П., Донцова Е.И., Чулахин М.В.* Изотопный состав кислорода изверженных пород и метеоритов. — Геохимия, 1958, № 3.
10. *Виноградов А.П., Донцова Е.И., Герасимовский В.И., Кузнецова Л.Д.* Изотопный состав кислорода карбонатитов континентальных рифтовых зон Восточной Африки. — Геохимия 1971, № 5.
11. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Устинов В.И.* Возможные источники природных алмазов по изотопным данным. — Геохимия, 1965, № 6.
12. *Виноградов А.П., Кропотова О.И.* Источники углерода алмазов кимберлитовых трубок по изотопным данным. — В кн.: Труды II совещания по геологии алмазных месторождений. Пермь, 1967.
13. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Орлов Ю.Л., Гриненко В.А.* Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо. — Геохимия 1966, № 12.
14. *Виноградов А.П., Кропотова О.И.* Об изотопном фракционировании углерода в геологических процессах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 11.
15. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Вдовыкин Г.И., Гриненко В.А.* Изотопный состав различных фаз углерода высокоуглеродистых метеоритов. — Геохимия, 1967, № 3.
16. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Эпштейн Е.М., Гриненко В.А.* Изотопный состав углерода кальцитов различных стадий карбонатитового процесса в связи с проблемами генезиса карбонатитов. — Геохимия, 1967, № 5.
17. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Герасимовский В.И., Федоренко Б.Г.* Изотопный состав углерода карбонатитов Африки. — Геохимия, 1971, № 6.
18. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Малинин С.Д.* Экспериментальное изучение изотопного разделения углерода в системе углерод — вода. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970.
19. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Малинин С.Д., Бобров В.А.* Экспериментальное изучение изотопного разделения изотопов углерода при реакциях взаимодействия графита с водой в условиях высоких температур и давлений. — В кн.: Тезисы докладов V Всесоюз. симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1974.
20. *Вдовыкин Г.П.* Угlistое вещество метеоритов в связи с их происхождением. — Геохимия, 1964, № 4.
21. *Галимов Э.М., Петерсилье А.В.* Об изотопном составе углеводородных газов и битумов из щелочных изверженных пород Хибинского Ловозерского и Ил-лимаусакского массивов. — Докл. АН СССР, 1967, 176, № 4.
22. *Галимов Э.М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973.
23. *Галимов Э.М.* Кавитация как механизм синтеза природных алмазов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 1.
24. *Галимов Э.М.* О происхождении окрашенных алмазов — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972.
25. *Кравцов А.И., Кропотова О.И., Онищенко С.К., Федоренко Б.В.* Изотопный состав углерода газов действующих вулканов и термальных источников Курило-

- Камчатской вулканической дуги. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1975, № 9.
26. *Кропотова О.И., Гриненко В.А., Безруков Г.Н.* О возможных изотопических эффектах при синтезе алмазов. — Геохимия, 1967, № 8.
 27. *Кропотова О.И., Федоренко Б.В.* Изотопный состав углерода алмаза и графита из эклогита. — Геохимия, 1970, № 10.
 28. *Ковальский В.В., Галимов Э.М., Прохоров В.С.* Изотопный состав углерода окрашенных разновидностей якутских алмазов. — Докл. АН СССР, 1972, 203, 12.
 29. *Кухаренко А.А., Донцова Е.И.* К проблеме генезиса карбонатитов. — Геол. рудных месторождений, 1962, № 2.
 30. *Малинин С.Д., Кропотова О.И., Гриненко В.А.* Экспериментальное определение констант изотопного обмена углерода в системе CO_2 (газ) \rightleftharpoons HCO_3^- (раств.) при гидротермальных условиях. — Геохимия, 1967, № 8.
 31. *Никишов К.Н., Маршинцев В.К.* Интрузивные карбонатиты и их отношение к кимберлитам Якутии. — В кн.: Труды совещания по геологии алмазных месторождений. Пермь, 1967.
 32. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М., Наука, 1973.
 33. *Пожарицкая Л.К., Эпштейн Е.М.* Петрохимические особенности процесса образования карбонатитов. — В кн.: Труды III Всесоюзного петрографического совещания. М.: Наука, 1964.
 34. *Трофимов А.В.* Изотопный состав углерода магматических пород. — Докл. АН СССР, 1952, 85, с. 169.
 35. *Трофимов А.В.* Соотношение изотопов углерода в метеоритах. — Докл. АН СССР, 1950, 72, с. 663.
 36. Труды кимберлит-карбонатитового симпозиума. 1964.
 37. *Baertschi P.* Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralien. — Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 1957, 37, Hf. 1.
 38. *Boato G.* The isotopic composition of hydrogen and carbon in carbonaceous chondrites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1954, 6, 209.
 39. *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, 1969, 33, N 1, 49.
 40. *Cairns E.I., Tekebauch A.D.* Carbon deposition boundaries in the C—H—O system at several pressures. — Chem. Engineer. Data, 1965, 10, N 4, 359.
 41. *Graig H.* The geochemistry of the stable isotopes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1953, 3, 53.
 42. *Deins P.* The carbon and oxygen composition of carbonates from a micaperidotite dike near Dixonville, Pennsylvania. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1968, 32, N 6, 613.
 43. *Eckermann H.* The genesis of the Alno alkaline rocks. — In: Rep. Int. Geol. Congr. XVIII, 1948 pt. 3.
 44. *Gonfiantini F., Tongiorgi E.* La composition isotopique des carbonatites du Kaiserstuhl. — Atom. Euratom, 1964, N 1627, 193.
 45. *Hoefs I.* Ein Beitrag zur Isotopen — geochemie des Kohlenstoffs in magmatischen Gesteinen. — Contribs. Mineral. Petrol., 1973, 41, N 4, 277.
 46. *Krouse H.R., Modzeleski V.E.* $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ abundances in components of carbonaceous chondrites and terrestrial samples. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1970, 34, N 4, 459.
 47. *Lancet M.S., Anders E.* Carbon isotope fractionation in the Fischer. — Tropisch Synthesis and in meteorites. Science, 1970, 170, N 3961.
 48. *Pecora N.T.* Carbonatites: a review. Bull. Geol. Sos. America, 1956, 67.
 49. *Rankama K.* Progress in isotopic geology. London, 1963.
 50. *Urey H.C.* Thermodynamic of the isotopic substances. — J. Chem. Soc. 1947, p. 562—581.
 51. *White D.E., Waring G.A.* Volcanic emanation data of geochemistry. Sixth edition. Chapter K. 1963.
 52. *Wickman F.E.* The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, 9, 136.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВАРИАЦИЙ ПЕРВИЧНОГО ОТНОШЕНИЯ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ ТИПОВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Ю. М. АРТЕМОВ

Величина первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ определяется значением отношения этих изотопов, существовавшим в некотором геологическом объекте в момент его обособления и консолидации. В общем случае изотопная распространенность ^{87}Sr , выражаемая в виде этого отношения, увеличивается в веществе Земли за счет радиоактивного β распада ^{87}Sb . Однако неодинаковое геохимическое поведение Rb и Sr приводит к вариациям отношения Rb/Sr в различных источниках и с течением времени к вариациям этого отношения в материалах обособляющихся и консолидирующихся геологических объектов. В настоящей работе рассматриваются случаи вариаций первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в некоторых генетически связанных сериях изверженных пород. Эти случаи, как нам кажется, имеют особое значение ввиду принципиального характера вопроса о возможных геохимических процессах, вызывающих регистрируемую изотопную неоднородность. Некоторые данные для указанного типа пород различного состава представлены в табл. 1. В таблице указаны также оценки величин отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во вмещающих породах, сделанные с учетом временного фактора. Обобщение данных произведено по работам различных авторов [1, 5, 7, 10, 12]. Главной особенностью этих результатов является невозможность объяснения положительной аномалии в отношении $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для наиболее кислых членов серий ни возрастными различиями, ни явлениями прямой контаминации материала вмещающих пород из-за неприемлемо больших величин соответствующих эффектов в том и другом случае [4].

Приемлемое решение поставленного вопроса принципиально может быть найдено в моделях как закрытой, так и открытой относительно Sr и Rb геологических систем. В пределах закрытой системы обогащение изотопом ^{87}Sr той или иной части дифференцирующей системы рассматривается как следствие накопления его за счет распада ^{87}Rb в докристаллизационный период. Принципиально такое решение, которое может объяснить общую геологическую историю пород и в то же время отвечает требованию отсутствия обменного изотопного уравнивания между ними, предложено Ю.М. Артемовым и А.А. Ярошевским [4]. Главная трудность, возникающая в практическом использовании этой модели, связана с существенно большими оценками времени от начала дифференциации вещества до его кристаллизации, которые для ряда объектов кажутся маловероятными.

Т а б л и ц а 1

Вариации отношений ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в некоторых генетически связанных типах пород

Порода, объект	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ перв. для крайних членов серий	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ пород вмещающей толщи
1. Феррогаббро-гранофиры, Скергард, Гренландия [7]	От 0,7060 до 0,7105	0,716
2. Гранит-пегматит, Адирондак, США [10]	От 0,710 до 0,716	0,720
3. Гранит-пегматит, Енисейский кряж [5]	От 0,709 до 0,740	0,712
4. Разновидность габбро-диабазов, Енисейский кряж [1]	От 0,707 до 0,725	От 0,720 до 0,740
5. Нориты и габбро-сиениты, каледониды Шотландии [12]	От 0,704 до 0,716	От 0,716 до 0,730

Рассмотрение вопроса в пределах открытой относительно Sr и Rb системы связано с характером взаимодействия рассматриваемого объекта с вмещающей толщей. Из-за невозможности объяснения возникающих вариаций явлениями прямой контаминации требуется механизм, обеспечивающий избирательную подвижность некоторой части стронция вмещающих пород, которая была бы существенно обогащена ^{87}Sr радиогенным по сравнению со средним уровнем отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для вмещающих пород [4, 9, 11, 12]. Кроме того, при рассмотрении процесса в условиях открытой системы необходимо иметь в виду требование о пространственной локализации или разрыве во времени кристаллизации для отдельных членов серий изверженных пород. Изученный нами случай отвечает варианту открытой системы относительно Sr и имеет, по нашему мнению, достаточно общий характер для явлений подобного типа, в том числе для некоторых случаев, приведенных в табл. 1. Он относится к геологической ситуации в исследованном ранее (в геохронологическом отношении) районе южной части Енисейского кряжа, где маломощная дайка (несколько десятков метров) габбро-диабазов прорывает древнюю гранитогнейсовую толщу [1, 2, 5, 6].

Результаты исследований, представленные в табл. 2, включают также повторные измерения ранее исследовавшихся образцов, выполненные специально для этой работы. Методические вопросы в основном рассмотрены ранее [1, 3, 5]. Масс-спектрометрические измерения проведены на модернизированном масс-спектрометре типа MC-4, отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ нормализовано к величине отношения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Воспроизводимость измерений этого отношения (в пределах 2δ) $\pm 0,15\%$. В табл. 2 показана аномалия в содержании ^{87}Sr радиогенного, рассчитанная по результатам соответствующих определений, отнесенных к действительному значению возраста $1,9 \cdot 10^9$ лет ($\lambda_{\text{Rb}}^{87} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$) для минералов древних гранито-гнейсов, имевших первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} 0,703$ для мелкозернистого габбро-диабазы значение возраста принято равным

Т а б л и ц а 2

Sr-изотопные данные для некоторых пород и минералов участка в районе р. Кан в южной части Енисейского края

Пород, минерал	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ современное	Аномалия в содер- жании ^{87}Sr радио- генный, %	Содержание ^{86}Sr , ч. н. млн.
1. Габбро-диабаз мелкозер- нистый, рвущий гранито- гнейсовую толщу	0,725	Избыток радиоген- ного ^{87}Sr до нес- кольких раз отно- сительно расчетного количества	43,1
2. Габбро-диабаз из юго-за- падного района распро- странения кордиерит-пироксено- вых пород	0,708	Не устанавливается	49,0
3. Биотит из гранита, вблизи контакта с мелкозернистым габбро-диабазом	2,370	-65,0	2,29
4. Микроклин из гранита вбли- зи контакта с мелкозерни- стым габбро-диабазом	0,875	-7	16,3
5. Биотит в малоизмененном участке вмещающих грани- тов на юго-востоке района	3,73	-8	1,03

1500·10⁶ лет при ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) первичное = 0,706 [1, 5]. Приведенные в табл. 2 результаты для габбро-диабазы и биотита гранитов (обр. 2 и 5) из других участков района показаны для сравнения. Следует отметить, что в изученном районе, как было показано ранее [5], широко развито несколько этапов метаморфизма, в том числе и с возрастом около 700·10⁶ лет, сопровождающегося, как установлено, на отдельных участках гидротермальными явлениями.

Однако несомненным фактором является очень существенное аномальное обогащение габбро-диабазы, прорывающего древние граниты радиогенным ^{87}Sr . В то же время в граните вблизи контакта с диабазом установлены различные уровни потерь радиогенного ^{87}Sr для различных минералов гранита. При этом возраст гранита, как породы в целом, на контакте также изменен в сторону омоложения примерно на 12%, как следствие потери породой части накопленного ранее радиогенного ^{87}Sr при отношении $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в граните в указанное время близком к 0,740 [5, 1].

Нам кажется, что изученная ситуация интересна тем, что в отличие от многих других исследований различных авторов, проведенных на самых разнообразных объектах, здесь удалось установить новые факты. В частности, наличие аномального обогащения ^{87}Sr радиогенным более позднего образования и различные уровни потерь ^{87}Sr радиогенного минералами вмещающего гранита в области контакта. По-видимому, эти данные являются

Таблица 3

Результаты измерения отношения $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ в биотитах и химическом реактиве

Минерал	Отношение $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$
Биотит из гранита, вблизи контакта с мелкозернистым диабазом	$0,006685 \pm 0,000040$ [2σ]
Биотит из участка мелоизмененного гранита	$0,006710 \pm 0,000050$ [2σ]
SrCO_3 , химический реактив квалификации о.ч.	$0,006695 \pm 0,000032$ [2σ]

убедительным доводом в пользу возможности осуществления мобилизации части стронция, более обогащенной ^{87}Sr радиогенным, чем среднее отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в породах вмещающих толщ, и, что может быть особенно важно, осуществления переноса этого стронция и фиксации его в новообразованном объекте (это альтернативно явлениям рассеяния подобного стронция, которое надежно не устанавливается экспериментальным изучением).

Сам механизм потерь ^{87}Sr радиогенного из метаморфизируемых минералов обычно принимается диффузионным. Как было показано Хартом [12], при этом наряду с потерями ^{87}Sr радиогенного биотитом, увеличивающимися от центра к периферии, имеет место встречное обогащение биотита по направлению от периферии зерна к центру обычным стронцием. Мы проделали измерения отношения $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ для двух биотитов, ранее указанных в табл. 2 (обр. 5 и 3), а также для стронция из химического реактива. Экспериментальные вопросы, связанные с подобными измерениями, рассмотрены ранее [3]. Ошибки указаны по результатам трех параллельных измерений для каждого образца. Основной идеей этой части исследования была попытка найти значимый изотопный эффект фракционирования, если механизм привноса обычного Sr в метаморфизируемый биотит (этот биотит обогащен им по сравнению с малоизмененным) был диффузионным. Исходя из известного соотношения $\sqrt{m_1/m_2}$, такой эффект может быть оценен по порядку величины на уровне 1,0–1,5% для отношения $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$. Как видно из данных табл. 3, не найдено значимого эффекта изотопного фракционирования стабильных изотопов стронция в изученных образцах и, следовательно, отсутствие указанного эффекта на этом уровне.

Возможно, что основными процессами изменения биотита, как это следует и из петрографического изучения образца гранита из контактной зоны, были процессы, подобные перекристаллизации, сопровождающиеся появлением зерен биотита нескольких генераций. На основании проведенного исследования, нам кажется, необходимо сделать следующее заключение. В открытой относительно стронция и рубидия системе имеются возможности для реализации стронциево-изотопной неоднородности (по значению $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ первичное) для отдельных членов генетических связанных серий изверженных пород в зависимости от конкретных условий их взаимодействия с материалом вмещающей толщи, локализацией их в пространстве и наличием разрыва во времени консолидации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Артемов Ю.М.* О возможной интерпретации данных Rb-Sr метода определения абсолютного возраста, полученных по породам южной части Енисейского кряжа. — *Геохимия*, 1967, № 6.
2. *Артемов Ю.М.* Абсолютный возраст некоторых пород южной части Таракского массива Енисейского кряжа. — *Геохимия*, 1963, № 2.
3. *Артемов Ю.М.* Масс-спектрометрическое определение изотопного состава стронция и условия оптимизации результатов измерения. — В кн.: Второй всесоюз. симпозиум по применению стабильных изотопов в геохимии. Тезисы докладов. М., 1968.
4. *Артемов Ю.М., Ярошевский А.А.* О возможности интерпретации изотопного состава стронция пород в качестве критерия процесса дифференциации и его длительности. — *Геохимия*, 1965, № 9, с. 1101—1105.
5. *Герлинг Э.К., Артемов Ю.М.* Абсолютная геохронология южных и центральных районов Енисейского кряжа. — *Геохимия*, 1964, № 7, с. 610—622.
6. *Жиров К.К., Артемов Ю.М., Волобуев М.И.* и др. О возрасте Таракской интрузии Енисейского кряжа. — В кн.: Труды VII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
7. *Hamilton E.I.* The isotopic composition of strontium in the Skaergaard Intrusion, East Greenland. — *J. Petrol.*, 1964, 4, p. 383—391.
8. *Hart S.R.* The petrology and isotopic mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. — *J. Geol.*, 1964, 72, p. 493—525.
9. *Heier K.S.* Rubidium-strontium and Sr^{87}/Sr^{86} ratios in deep crustal material. — *Nature*, 1964, 202, p. 477—478.
10. *Hills A., Gast P.W.* Age of pyroxene-hornblende granitic gneiss of the eastern Adirondacks by the rubidium-strontium wholerock method. — *Bull. Geol. Soc. America*, 1964, 75, p. 8.
11. *Lanphere M.A., Wasserburg G.J., Albee A.L., Tilton G.R.* Redistribution of strontium and rubidium isotopes during metamorphism, World-Beater Complex, Panamint Range, California. — In: *Isotope and Cosmic Chemistry*, Amsterdam; North-Holland Publ. Co., 1964, p. 269—320.
12. *Pankhurst R.J.* Strontium isotopic studies related to petrogenesis in the Caledonian basic igneous province of northeast Scotland. — *J. Petrol.*, 1969, 10, p. 115—143.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА РАКОВИН И СКЕЛЕТОВ МОРСКИХ ОРГАНИЗМОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ ГЕОХИМИИ

Р. В. ТЕЙС

В своей книге "Введение в геохимию океана", посвященной происхождению, химическому составу и эволюции океана, А.П. Виноградов [2] упоминает о необходимости привлечения к исследованию истории океана, изучения изотопного состава океанической воды и существующих равновесий ее с донными отложениями, газами, солевыми отложениями и живым веществом. Частью таких равновесных процессов является отложение карбонатных раковин и скелетов морскими организмами. Равновесность такого отложения доказана исследованиями многих авторов, советских и иностранных. Карбонатные скелеты являются как бы свидетелями происходящих в водной среде процессов, своеобразной "записью" некоторых ее свойств и явлений, происходящих в настоящее время и происходивших в геологическое время. В этой краткой статье приводятся некоторые примеры расшифровки, "прочтения" этих записей по карбонатному материалу современных и древних отложений. Изотопный анализ кислорода природных карбонатов интенсивно развивался с тех пор, как Юри [18] на основе термодинамических расчетов определил величину изотопного фракционирования между кислородом воды и карбонатами для разных температур и предложил приложить его для изучения палеотемператур древних морей.

Первые исследования и проводились авторами с такими палеотермометрическими целями, и результаты приводились в виде температурных записей, дающих более или менее достоверные палеотемпературы. Однако сложность происходящих в природе процессов требует очень осторожного подхода к таким выводам и детального изучения многих вопросов. Одной из основных сложностей является вопрос о постоянстве изотопного (и связанного с ним солевого) состава океанической воды во времени. До настоящего времени нет единообразного решения этого существенного вопроса и происходят дискуссии между разными авторами. Обзор этих различных взглядов приводился нами в 1973 г. [4]. Вместе с тем изотопное равновесие между кислородом воды и карбоната зависит не только от температуры, но и еще в большей степени от изотопного состава "водного фона". А. П. Виноградов в своей книге [2] говорит об установлении с некоторых пор в океане карбонат-бикарбонатного равновесия, об образовании как бы некоторого буфера. По-видимому, большая часть авторов приходит к мнению о постоянстве водного фона начиная с кембрия. Можно думать о постоянном значении изотопного состава среднеокеанической

Т а б л и ц а 1

Значения $\delta^{18}\text{O}$ для различных образцов тоарского времени

Район	Возраст и число определений	Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$, ‰	Разброс значение, $\delta^{18}\text{O}$, ‰ / ‰	Среднее значение температурного $\delta^{18}\text{O}$, °C
Восточная Сибирь	Тоар (18)	-4,61	От -1,12 до -7,90	40,3
	(12)	-3,37	От -1,12 до -4,63	32,3
Болгария	Тоар (9)	-3,58	От -2,21 до -4,48	33,6
	Плинсбах	-2,23	От -0,33 до -1,74	25,6
ФРГ	Тоар	-2,51	От -1,55 до -3,12	27,2

Т а б л и ц а 2

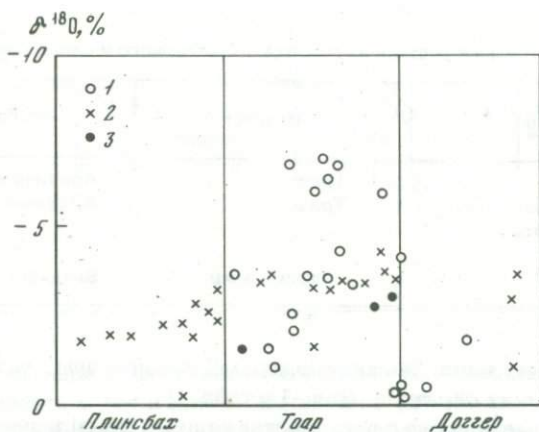
Значения $\delta^{18}\text{O}$ в неизменных и измененных участках раковин

Характеристика	Значение $\delta^{18}\text{O}$, ‰
Внешне неизменный участок	-8,4
Изменный участок	-15,42
Внешне неизменный участок	-8,33
Изменный участок (кальцит)	-13,09

воды также и на основании довольно реального значения полученных разными авторами температур, по крайней мере для мезозоя. Но по мере приближения к наиболее глубоким отложениям мезозоя возникает некоторая неопределенность выводов. Эти затруднения показаны и на полученных нами и другими авторами значениях палеотемператур нижней юры.

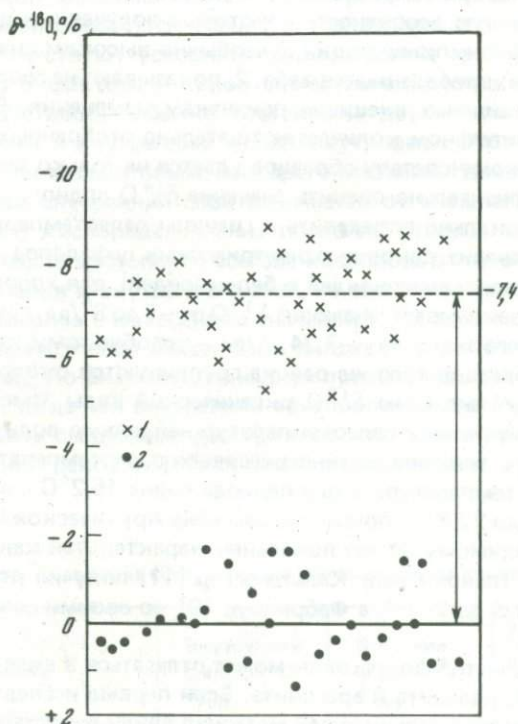
Систематически анализируя юрские образцы из Восточной Сибири (белемниты), мы получали средние значения $\delta^{18}\text{O}$, например, для верхнеюрских образцов $-0,45\text{‰}$ ($\sim 16,5^\circ$). Значения $\delta^{18}\text{O}$ нижнеюрских образцов, особенно из тоара, поразительно отличаются от этих цифр своим низким значением (соответственно высокими палеотемпературами): Также низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ дали полученные нами из Болгарии образцы нижнеюрских белемнитов, хотя они выше сибирских цифр (см. табл. 1 и рис. 1) Боуэн [5, 6, 7], Боуэн и Фритц [8] и Фритц [10] также получали для образцов из Западной Европы низкие значения (от $-1,52$ до $-3,25\text{‰}$). Все это может привести к двум предположениям: или о потеплении климата в тоарское время или о широком опреснении. Возможность опреснения предполагает и Фритц (10). Однако произведенные нами параллельно анализы $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ восточносибирских образцов не указывают на опреснение.

Различие $\delta^{18}\text{O}$ сибирских и тоарских образцов Болгарии, ФРГ скорее всего может объясняться меньшей сохранностью образцов из Сибири,



Р и с. 1. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ в юрских образцах из различных районов

1 — образцы из Восточной Сибири; 2 — образцы из Болгарии; 3 — образцы из ФРГ



Р и с. 2. Различия $\delta^{18}\text{O}$ между раннетриасовыми и верхнеюрскими организмами

1 — неизмененные образцы раковин раннетриасовых цефалопод; 2 — образцы верхнеюрских белемнитов

Таблица 3

Сопоставление изотопного состава кислорода прокаленного и непрокаленного материала раковин

Раковина	Возраст	Район
<i>Anlacoceratida</i> Кальцит, замещающий раковину арагонита	Триас Триас	Арктическая Сибирь Арктическая Сибирь
<i>Chlamys Swifti</i> (часть раковин)	Современный	Владивосток

дающих значения, явно "выскакивающие" за пределы, установленные для других тоарских образцов (рис. 1 и табл. 1).

Вторым (кроме вопроса о постоянстве водного фона) моментом, вносящим неуверенность в определения, является возможность вторичных изменений материала. Иногда получение маловероятных палеотемператур служит доказательством наличия изменений первичного состава. В табл. 2. приведен изотопный анализ измененных и внешне неизмененных частей двух раковин раннетриасовых моллюсков. Выше (см. табл. 1) уже указывалось на малую вероятность некоторых полученных цифр для тоара Восточной Сибири, приводящих к необычно высоким значениям даже для тоара. Цифры, приведенные в табл. 2, показывают на соответствие данных изотопного анализа внешним признакам изменения. В некоторых случаях при значительном количестве тщательно отобранных и проверенных по минеральному составу образцов удается не только заметить опреснение, но и приблизительно оценить значение $\delta^{18}\text{O}$ водного фона, а отсюда очень приблизительно определить и границы палеотемператур древних бассейнов. Так, анализ раковин раннетриасовых цефалопод Арктической Сибири (наутилоидей, аммоноидей и белемноидей) для хорошо сохранившихся раковин показывает значения $\delta^{18}\text{O}$ от -5 до 8 ‰, группируясь относительно среднего значения $-7,24$ ‰, подобно тому, как цифры для верхнеюрских образцов того же района группируются около линии, близкой к "нулевому" значению $\delta^{18}\text{O}$ океанической воды (рис. 2). Отсюда, вводя в уравнение расчета палеотемператур найденную водную поправку, можно прикинуть величины раннетриасовых палеотемператур. По этим данным средняя температура этого периода равна $15,2^\circ\text{C}$ с крайними значениями от $10,0$ до $22,8^\circ$. Опреснение бассейна Арктической Сибири в раннем триасе, по-видимому, имеет локальный характер, так как для рэтских раковин Штирии (район Альп) Кальтенэггер [11] получил значения палеотемператур от $21,5$ до $24,5^\circ$, а Фабрициус [9] со своими соавторами — не менее $16,5^\circ$.

Как известно, материал раковин может отлагаться в виде двух минеральных разновидностей: кальцита и арагонита. Если первые исследователи предпочтительно выбирали кальцитовый материал ввиду метастабильности арагонита, то в последнее время некоторые авторы считают наиболее надежным материалом арагонитовые раковины [15, 16]. Существование арагонитовых раковин как бы является гарантией того, что материал не под-

териала раковин

Минеральный состав	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ без прокаливания	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ прокаленного материала	Влияние прокаливания, $\delta^{18}\text{O}$, ‰
Арагонит, (96,5)	-6,18	-6,22	+0,04
Кальцит	-1,36	-1,37	-0,01
Арагонит	+0,20	+0,20	0,00

вергался вторичным изменениям. По-видимому, представляется возможным использовать и тот и другой материал в равной степени, не изменяя способа его обработки. Хотя при обычном прокаливании (450°C) арагонит неизменно переходит в кальцит, изотопный состав кислорода при этом не меняется. Подтверждение можно видеть в табл. 3.

В понимании процесса отложения карбонатов значительную помощь может оказать исследование современных морских раковин. Они могут показать, какой материал может характеризовать среднегодовые температуры, а какой образуется только в определенные сезоны; какие части раковин соответствуют условиям среды, а какие зависят в основном от биологического фактора и каков минеральный состав частей раковины. Раковины двустворок обычно составлены двумя слоями: внешним — призматическим и внутренним — перламутровым. Этот внутренний слой может быть или кальцитовым, или арагонитовым. Независимо от минерального состава внутренний слой отличается от внешнего по изотопному составу своего кислорода. Анализ послойно отобранного материала показал зависимость изотопного состава кислорода от сезона отложения. Замечены изменения и внутреннего слоя, но они менее четки и амплитуда их мала по сравнению с колебанием значений $\delta^{18}\text{O}$ во внешнем слое. Температура внутреннего слоя может быть и ниже и выше температуры призматического слоя. По-видимому, внешний призматический слой отражает условия среды, тогда как внутренний обусловлен биологическим фактором. Можно привести следующие два примера изотопного анализа разных слоев современных раковин из Японского моря (табл. 4).

Таблица 4

Изотопный состав кислорода внутреннего и внешнего слоев раковины

Раковина	Внутренний слой, $\delta^{18}\text{O}$, ‰	Внешний слой, $\delta^{18}\text{O}$, ‰	Разность между внутренним и внешним слоем, $\delta^{18}\text{O}$, ‰
<i>Swiftopecten swifti</i>	+0,52	+0,05	+0,47
<i>Crenomytilus graganus</i>	-1,49	+0,17	-1,66

Влияние биологического фактора в водной среде велико, поэтому изотопный состав кислорода природного материала иногда не соответствует как теоретическим расчетам, так и лабораторному воспроизведению процесса. Достаточно привести два примера: отсутствие обмена кислорода фосфатов с водой даже при высоких температурах [1, 3] и доказанный Лонжинелли [13, 14] равновесный обмен природных фосфатов в морской среде. Другой пример касается как раз соотношения кальцита и арагонита. Теоретические расчеты показывают, что между этими двумя минеральными формами должно существовать фракционирование, причем арагонит оказывается богаче кальцита ($\delta^{18}\text{O} = 0,6\text{‰}$). Тарутани и другие [17], производившие этот расчет, подтвердили его в лабораторных опытах, но не обнаружили никакого фракционирования в природе. Между тем бывают и другие случаи. В той же статье Тарутани и другие исследователи утверждают, что нет различия между палеотермометрической шкалой, полученной неорганическим осаждением CaCO_3 и путем анализа раковин, росших в морской воде при определенных температурах.

В настоящее время стало ясно, что не может быть создан второй кислородный минерал-термометр, который помог бы точно установить постоянство или изменение изотопного состава океанической воды с палеозойского времени до наших дней. Причина этой невозможности заключается в том, что карбонатный, фосфатный [13, 14] и силикатный термометры [12] имеют один и тот же температурный коэффициент. Сейчас можно в основном установить изотопный состав воды древних водных бассейнов таким методом, как установлено было опреснение воды одного участка Арктической Сибири в раннем триасе (см. рис. 2). Точность такого определения зависит от числа минеральных образцов. В нашей практике это единственный случай, в котором пришлось встретиться с явно заметным значительным опреснением.

Работа производилась в постоянном сотрудничестве с Д.П. Найдиным (МГУ). Образцы представлены: триасовые образцы Арктической Сибири — Ю.Д. Захаровым (Биолого-почвенный институт ДВНЦ АН СССР), тоарские образцы — членом-корреспондентом АН СССР В.Н. Саксом (СО АН СССР, Институт геологии и геофизики); болгарские образцы — М. Стояновой-Вербиловой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский А.И., Лененок-Бурмакина В.А. Обмен кислорода между карбонатом кальция и водой в связи с геологическим термометром. — Докл. АН СССР, 1955, 101.
2. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967.
3. Тейс Р.В., Громова Т.С., Кочеткова С.Н. Изотопный состав природных фосфатов. — Докл. АН СССР, 1958, 122, № 6.
4. Тейс Р.В., Найдин Д.П. Палеотермометрия и изотопный состав органических карбонатов. М.: Наука, 1973.
5. Bowen R. Paleotemperature analyses of mesozoic Belemnoida from Germany and Poland. — J. Geol., 1961, 69, N 1.
6. Bowen R. Paleotemperature analyses of Belemnoida and Jurassic paleotermometry. — J. Geol., 1963, 69, N 3.

7. *Bowen R.* Oxygen isotope paleotemperature measurements on lower Jurassic Belemnoides from Bamberg (Bavaria, Germany). — *Experientia*, 1963, **19**, N 8.
8. *Bowen R., Fritz P.* Oxygen isotope paleotemperature measurements of Lower Jurassic and Middle Jurassic fossils from Pleinsbach, Worttemberg (Germany). — *Experientia*, 1963, **19**, N 9.
9. *Fabricius F., Friedrichsen H., Jacobshagen V.* Paläotemperaturen und Paläoklima in Obertrias und Lias der Alpen. — *Geol. Rundschau*, 1970, **59**, H. 2.
10. *Fritz P.* O^{18}/O^{16} Isotopenanalysen und Paläotemperaturbestimmungen an Belemniten aus dem Schwabischen Jura. — *Geol. Rundschau*, 1964, **54**, H.1.
11. *Kaltenegger W.* Paläotemperaturbestimmungen an aragonitischen Dibranchiatarostren der Trias. — *Naturwissensch.*, 1967, **54**, N 19.
12. *Labeyrie L., Jun.* New approach to surface seawater palaeotemperatures using O^{18}/O^{16} ratios in silica of diatom frustules. — *Nature*, 1974, **248**, p. 40–41.
13. *Longinelli A.* Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. — *Nature*, 1965, **207**, N 4998.
14. *Longinelli A.* Ratios of O^{18}/O^{16} in phosphate and carbonate from living fossil marine organisms. — *Nature*, 1966, **211**, N 5052.
15. *Spaeth Chr.* Aragonitische und calcitische Primärstrukturen in Schalen eines Belemniten aus der englische Unterkreide. — *Paläontol. Z.*, 1971, **45**, H. 1-2.
16. *Stahl W., Jorden R.* General consideration in isotopic paleotemperature determinations and analyses of Jurassic ammonitis. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1969, **6**, N 3.
17. *Tarutani T., Clayton R.N., Mayeda T.R.* The effect of polymorphism magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, **33**, N 8.
18. *Urey H.* The thermodynamic properties of isotopic substance. — *J. Chem. Soc. London*, 1947.

ДОСТОВЕРНОСТЬ ИЗОТОПНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

С. И. ЗЫКОВ, Н. И. СТУПНИКОВА

Достоверная интерпретация изотопных геохимических данных, колеблющихся в незначительных пределах, зависит от точности методов анализа — основного фактора, характеризующего степень надежности получаемых значений. Случайную ошибку метода анализа (при отсутствии или учете систематической ошибки) общепринято представлять через среднеквадратичную ошибку или стандартное отклонение. Стандартное отклонение используют для оценки метода анализа, а также для сравнения средних значений и при сопоставлении результатов анализа, полученных разными методами или в разных лабораториях. Однако это можно выполнять только тогда, когда наряду со среднеквадратичной ошибкой указано и число отдельных измерений или соответствующее число степеней свободы. Неслучайно поэтому публикуемые изотопные данные, как правило, содержат статистические параметры.

Исследования в одних и тех же геологических объектах изотопных вариаций свинца, стронция или других элементов показали, что между результатами анализа имеются расхождения, подчас значительно превышающие средние квадратичные ошибки воспроизводимости, или что между последними существует значимое различие. Такое же положение наблюдается и при анализе стандартных изотопных проб, гомогенность которых не вызывает сомнения. Это хорошо видно по результатам анализов стронциевого стандарта Eimer and Amend SrCO_3 и свинцовых стандартных образцов. Коэффициент вариации изменяется от измерения к измерению в широких пределах: 0,009—0,058% (см. табл. 1), и при строгом рассмотрении данных анализов можно отметить, что, по критериям Фишера и Барллета, существует значимое различие между среднеквадратичными ошибками воспроизводимости. Это означает, что средние лабораторные значения нельзя сравнивать между собой, так как они различаются больше, чем это допускает случайная ошибка внутри серий анализа. По всей вероятности, это обусловлено тем, что в некоторых группах анализа имеются нескрытые систематические ошибки, но указать, в каких именно сериях можно ожидать их появления, нельзя без дополнительного проведения анализов стандартной пробы по единой схеме симметричных опытов, для того чтобы при помощи простого дисперсионного анализа выявить и устранить частные ошибки, а также сравнить лабораторные средние значения и вычислить по ним наиболее надежное межлабораторное среднее значение. Такую работу целесообразно проводить в рамках международной и нацио-

Т а б л и ц а 1

Результаты измерения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартном образце Eimer and Amend SrCO_3

Исследователи	Число анализов (серий)	Среднее значение нормализованного отношения	Среднеквадратичная ошибка воспроизводимости
Hildreth, Henderson [19]	4	0,707981	$\pm 0,000062 (0,009)^*$
Peterman et al. [23]	5	0,70791	$\pm 0,000116 (0,016)$
Kaushal, Wetherill [21]	6	0,70827	$\pm 0,00041 (0,058)$
Murthy, Beiser [22]	8	0,70829	$\pm 0,00039 (0,055)$
Hamilton [18]	6	0,70795	$\pm 0,00024 (0,034)$
Faure et al. [15]	9	0,7084	$\pm 0,0003 (0,042)$
Средние межлабораторные значения		0,708134	$\pm 0,00021 (0,030)$

* В скобках приведен коэффициент вариации (%). Отношение $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ нормализовано при условии, что $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ равно 0,1194.

нальной комиссий. Первые шаги по созданию изотопных стандартов и их анализу были предприняты Комиссией по изотопным стандартам для геохимических исследований при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, созданной по решению 2-го Симпозиума по стабильным изотопам в геохимии (1968 г.). Некоторая несогласованность исследователей при выполнении первого этапа работ не позволила, к сожалению, применить при обработке данных дисперсионный анализ.

До внедрения единой схемы анализа стандартных изотопных проб имеющиеся на сегодняшний день результаты измерений изотопных стандартов можно в первом приближении обобщать, приняв средние лабораторные значения за отдельные измерения, как это практически нередко делают особенно в тех случаях, когда публикуются только средние значения без указания числа анализов и стандартного отклонения. Обработка таким приемом данных измерения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ пробы Eimer and Amend SrCO_3 (см. табл. 1) дала следующие результаты: среднее значение отношения равно 0,708134 и коэффициент вариации — 0,030%, которые можно признать удовлетворительными.

Стандартный образец ^{87}Sr -карбонат-70 был проанализирован на серийном масс-спектрометре МИ 1309, имеющем масс-анализатор с однородным магнитным полем с углом отклонения ионов 90° и радиусом траектории 300 мм. Образец наносили на вольфрамовый ионизатор трехленточного источника ионов вместе с алюмосиликатным эмиттером в форме нитрата и карбоната стронция. Регистрация полного масс-спектра стронция проводилась с помощью электронного самописца ЭПП-09 в последовательности от массы 88 до массы 84. В рабочем диапазоне масс-спектра фона не было, а вакуум в камере анализатора — $3 \cdot 10^{-8}$ Тор. Проба ^{87}Sr -карбонат-70 была проанализирована пять раз, причем в каждой серии масс-спектр стронция регистрировали по 16 раз. Ионный ток стронция от

Т а б л и ц а 2

Данные измерения изотопных отношений в стандартной пробе ^{87}Sr -карбонат-70

Серия, дата	Пара-метр*	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измеренное	$^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ измеренное	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измеренное	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ нормализо- ванное ^{2*}
1-я серия	\bar{x}	0,056824	0,084598	0,71003	0,70928
24.V 1972	s	$\pm 0,000123$	0,000088	0,00099	—
2-я серия	\bar{x}	0,056621	0,084563	0,71034	0,70929
25.V 1972	s	$\pm 0,000099$	0,000128	0,00061	—
3-серия	\bar{x}	0,056662	0,084592	0,71013	0,70930
27.V 1972	s	$\pm 0,000096$	0,000093	0,00090	—
4-я серия	\bar{x}	0,056671	0,084642	0,71100	0,70995
29.V 1972	s	$\pm 0,000089$	0,000067	0,00101	—
5 серия	\bar{x}	0,056649	0,084626	0,71012	0,70944
2.VI 1972	s	$\pm 0,000138$	0,000160	0,00087	—
Средние зна- чение из пя- ти серий	$\bar{\bar{x}}$	0,056685	0,084604	0,71032	0,70945
Среднеквад- ратичная ошиб- ка воспроиз- водимости	$s_{\bar{x}}$	$\pm 0,000079$	$\pm 0,000031$	$\pm 0,00039_5$	$\pm 0,00028_6$
Коэффициент вариации, %	$v_{s_{\bar{x}}}$	$\pm 0,139$	$\pm 0,036$	$\pm 0,056$	$\pm 0,040$

* \bar{x} — среднее арифметическое значение отношений;
 s — среднеквадратичная ошибка измерения.
^{2*} Измеренные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ нормализованы по отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, при-
нятому равным 0,1194.

серии к серии изменялся от $7,87 \cdot 10^{-12}$ А до $9,93 \cdot 10^{-12}$ А при входном сопротивлении усилителя постоянного тока 10^{12} Ом. Такой ионный ток стронция необходим был для надежного измерения изотопа стронция 84 . Расчет изотопного состава стронция осуществляли по изотопным отношениям. В начале вычисляли по каждому масс-спектру серии изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, затем по этим отношениям рассчитывали полный изотопный состав стронция. Относительные среднеквадратичные ошибки измерения отношений от серии к серии варьировали для $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от 0,157 до 0,244%, для $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ от 0,079 до 0,189% и для $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от 0,086 до 0,142%. Коэффициент вариации определения содержания каждого изотопа по сериям изменяется для ^{84}Sr от 0,221 до 0,328%, для ^{86}Sr от 0,111 до 0,194%, для ^{87}Sr от 0,069 до 0,156% и для ^{88}Sr от 0,019 до 0,036%. Такое распределение ошибок находится в соответствии со сложностями регистрации изотопов малой распространенности, будь то изотоп стронция-84 или свинца-204.

Результаты измерения стандартного образца ^{87}Sr -карбонат-70 представлены в табл. 2. Здесь даны изотопные отношения по сериям, а также среднеквадратичные ошибки измерения. Нормализованное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартной пробе определено по пяти сериям с относительной средней квадратичной ошибкой воспроизводимости $\pm 0,040\%$, что соответствует современному уровню масс-спектрометрической аппаратуры. Отношение $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ определено с большей погрешностью (коэффициент вариации, $\pm 0,139\%$), что обусловлено измерением малых величин, как это видно из данных табл. 3, в которой представлены содержания каждого изотопа стронция. Действительно, наибольший разброс между сериями имеют результаты измерения содержания изотопа стронция-84 (относительная среднеквадратичная ошибка воспроизводимости составляет $\pm 0,165\%$). Но так как при решении геохимических задач и проблем используется в основном отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, измерение которого проводится с более высокой точностью (см. табл. 1 и 2), и обычно не регистрируют содержание изотопа стронция-84, то естественно, упрощается техника измерения остальных изотопных отношений, а тем самым может быть повышена их точность.

Изотопное отношение $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ приблизительно равно 0,057, а отношение $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ "обыкновенного" свинца колеблется от 0,051 до 0,107 (чаще измерения проводят в интервале от 0,053 до 0,081). И если в первом случае точность измерения отношения не имеет никакого значения, при интерпретации изотопных стронциевых данных, то во втором случае от погрешности определения изотопа свинца-204 зависит степень надежности решения геохимических проблем. Иными словами, к точности измерения отношения $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ предъявляются повышенные требования, а это означает, что при изотопном анализе свинца необходимо иметь более устойчивую ионизацию свинца (т.е. значительно стабильнее ионный ток свинца) и высоко надежную систему регистрации. Условия проведения эксперимента усложняются также тем, что потенциал ионизации свинца выше (для свинца — 7,4 В, для стронция — 5,7 В). В силу этих особенностей разброс данных анализа свинца одной и той же пробы, полученных в разных лабораториях, существенно превышает разброс стронциевых данных, что затрудняет геохимическую интерпретацию свинцовых результатов. Наибольшая погрешность измерения отмечается при определении содержания изотопов свинца-204, именно того изотопа, к которому относят содержания других изотопов свинца, а также изотопов урана и тория при аналитическом рассмотрении моделей формирования изотопного состава свинца. Этим объясняются высокие требования к технике изотопного измерения свинца и стремление исследователей достигнуть наибольшей точности в воспроизводимости результатов анализов, для чего за последние двадцать лет было создано большое число свинцовых изотопных стандартов в разных странах. Некоторые из них исследовались во многих лабораториях мира.

Представляет интерес рассмотреть результаты анализов стандартных проб NBS 200 (галенит из месторождения Ивигтут, Гренландия, стандартная проба приготовлена Национальным Бюро стандартов США) и СГТ-1 (металлический свинец, подготовленный геохимической группой Кали-

Таблица 3

Изотопный состав стронция стандартной пробы ^{87}Sr -карбонат-70

Серия, дата	Параметр*	Содержание изотопов стронция, ат. %			
		^{84}Sr	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr
1-я серия	\bar{x}	0,5593	9,8427	6,9886	82,6094
24.V 1972	s	$\pm 0,00127$	0,0154	0,0061	0,0198
2-я серия	\bar{x}	0,5569	9,8357	6,9867	82,6207
25.V 1972	s	$\pm 0,00123$	0,0109	0,0091	0,0195
3-я серия	\bar{x}	0,5576	9,8411	6,9884	82,6129
27.V 1972	s	$\pm 0,00161$	0,0177	0,0059	0,0238
4-я серия	\bar{x}	0,5573	9,8349	6,9927	82,6151
29.V 1972	s	$\pm 0,00124$	0,0135	0,0048	0,0158
5-я серия	\bar{x}	0,5578	9,8444	6,9907	82,6072
2.VI 1972	s	$\pm 0,00183$	0,0191	0,0109	0,0296
Средние значения из пяти серий	$\bar{\bar{x}}$	0,5578	9,8398	6,9894	82,6131
Среднеквадратичная ошибка воспроизводимости	$s_{\bar{x}}$	$\pm 0,00092$	0,00425	0,00232	0,00535
Коэффициент вариации, %	$v_{s_{\bar{x}}}$	$\pm 0,165$	0,043	0,033	0,0065

* \bar{x} — среднее арифметическое значение содержания изотопа;
 s — среднеквадратичная ошибка измерения.

форнийского технологического института). Данные анализов пробы NBS 200 сведены в табл. 4 и 5. Здесь, как и в случае со стронциевым стандартом Eimer and Amend, существует, по критерию Фишера, значимое различие между среднеквадратичными лабораторными ошибками воспроизводимости. Однако с тем же допущением можно усреднить результаты восьми лабораторий (см. табл. 4 и 5). В целом данные анализы можно признать удовлетворительными; действительно, относительная средняя квадратичная ошибка воспроизводимости не превышает величины $\pm 0,60\%$ (отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, табл. 4). И все же измерения изотопа 204 во всех лабораториях проводятся со значительной ошибкой по сравнению с погрешностями определения других изотопов свинца. В масс-спектрометрической технике измерения, как правило, определения содержания распространенности изотопов и изотопного отношения приблизительно равных изотопов осуществляют с наименьшей погрешностью. В данной пробе отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ близко к 1 и в семи лабораториях получено значение чуть больше 1, а в одной лаборатории (Колумбийский университет) это отношение оказалось меньше 1, что указывает на наличие систематической ошибки, вызванной дискриминацией измеряемых сигналов. Размах варьирования отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ наибольший и равен 0,601

Т а б л и ц а 4

Отношение изотопов свинца в пробе NBS 200

Лаборатория, автор	Число анализов	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Университет Британской Колумбии, Канасевич и др. [20]	8*	14,680	14,804	34,876
Ламонт, Колумбийский университет, Бейт [см. 6]	11*	14,771	14,745	34,843
Национальное Бюро стандартов, Дибелер [см. 6]	11*	14,791	14,824	34,745
Калифорнийский технологический ин-т, Чоу- [см. 6]	36 ^{2*}	14,597	14,688	34,649
Национальное Бюро стандартов, Катанзаро [7]	6 ^{2*}	14,630	14,709	34,636
Геологическая служба США, Стифф [6]	3 ^{3*}	14,641	14,708	34,628
Окридж, Национальное управление, Харман [6]	12 ^{3*}	14,604	14,727	34,604
Окриджская Национальная лаборатория, Камерон и др. [6]	16 ^{2*}	14,535	14,581	34,275
Средние межлабораторные значения, \bar{x}		14,656	14,723	34,657
Среднеквадратичная ошибка воспроизводимости, $s_{\bar{x}}$		$\pm 0,0876$	$\pm 0,0747$	$\pm 0,185$
Кoeffициент вариации $\nu_{s_{\bar{x}}}$		$\pm 0,598$	$\pm 0,507$	$\pm 0,535$

* Электронная ионизация паров $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$,
^{2*} Термоионная ионизация с применением эмиттеров,
^{3*} Электронная ионизация паров PbI_2 .

(1,8% от среднего значения), для отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ он составляет приблизительно 1,7% от средних значений и обусловлен в основном размахом варьирования содержания изотопа 204 (~1,5% от среднего значения). Такое различие может быть вызвано дрейфом сигнала или дискриминаций масс в масс-спектрометре, неустранение которых приводит к появлению необнаруженных систематических ошибок. С метрологических позиций данные анализа пробы NBS 200 не могут попадать под какое-либо сомнение; однако с геохимических позиций они могут вызвать неудовлетворительность исследователя. Действительно, если бы результаты, полученные в лаборатории Университета Британской Колумбии и Окриджской национальной лаборатории, относились бы к раз-

Таблица 5

Результаты определения содержания изотопов свинца в пробе NBS 200

Лаборатория	Пара-метр*	Содержание изотопов, ат. %			
		^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Университет Британской Колумбии	\bar{x}	1,53	22,46	22,65	53,36
	s	$\pm 0,002$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$
Ламонт, Колумбийский университет	\bar{x}	1,53	22,60	22,56	53,31
	s	$\pm 0,006$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$
Национальное Бюро стандартов, I	\bar{x}	1,53	22,63	22,68	53,16
	s	$\pm 0,02$	$\pm 0,17$	$\pm 0,21$	$\pm 0,19$
Калифорнийский технологический институт	\bar{x}	1,54	22,48	22,62	53,36
	s	$\pm 0,002$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
Национальное Бюро стандартов, II	\bar{x}	1,539	22,517	22,637	53,307
	s	$\pm 0,002$	$\pm 0,008$	$\pm 0,012$	$\pm 0,031$
Геологическая служба США	\bar{x}	1,539	22,532	22,636	53,293
	s	$\pm 0,003$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,06$
Окридж, Национальное управление	\bar{x}	1,54	22,49	22,68	53,29
	s	$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$
Окриджская национальная лаборатория	\bar{x}	1,553	22,573	22,645	53,229
	s	$\pm 0,006$	$\pm 0,020$	$\pm 0,041$	$\pm 0,096$
Межлабораторные средние значения	$\bar{\bar{x}}$	1,538	22,535	22,638	53,289
	$s_{\bar{\bar{x}}}$	$\pm 0,0078$	$\pm 0,0606$	$\pm 0,0381$	$\pm 0,0667$
Межлабораторная среднеквадратичная ошибка					
Коэффициент вариации	$\nu_{s_{\bar{\bar{x}}}} \%$	$\pm 0,507$	$\pm 0,269$	$\pm 0,168$	$\pm 0,125$

* \bar{x} — среднее лабораторное значение; s — среднеквадратичная внутрिलाбораторная ошибка воспроизводимости.

ным природным объектам (см. табл. 4), то большинство исследователей предположили бы генетическое различие между ними, а следовательно, сделали бы разные геохимические выводы.

Разброс данных по изотопным отношениям пробы CIT shelf standard lead № 1, полученных многими лабораториями, значительно больше (см. табл. 6). В табл. 6 (то же и в табл. 4 и 5 для пробы NBS 200) представлены далеко не все изотопные анализы пробы CIT № 1, поскольку их доступность для использования затруднена, так как основная масса из разбросана по разнообразным журналам, докладам, тезисам. Однако приведенные результаты, полученные в 23 лабораториях в течение последних 15 лет, достаточно полно характеризуют уровень техники изотопного измерения свинца и значение погрешности измерения для расшифровки геохимических процессов и понимания геологических событий. В табл. 6 в тех случаях, когда в оригинальной работе указаны лабораторные среднеквадратичные ошибки воспроизводимости, приведены их значения и не даны ошибки, если в опубликованной статье представлены погрешности измеренных отношений $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ или $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$. Ана-

Таблица 6

Некоторые опубликованные изотопные измерения свинца стандарта № 1 (СИТ № 1)

Исследователь	Число анализов	Изотопные отношения		
		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Купер и Ричардс [10]	5	16,790	15,713	37,023
Купер и др. [11]	2	16,77*	15,67	36,90
Делево [12]	3	16,76*	15,61	36,60
Чоу, Паттерсон [9]	10	16,756*	15,671	36,947
Татсумото [см. 14]	6	16,752*	15,655	36,890
Хедж, Уолтхолл [см. 16]	—	16,75	15,65	36,84
До и др. [14]	6	16,749*	15,642	36,843
Татсумото [24]	7	16,744*	15,638	36,50
До и др. [14]	8	16,735*	15,621	36,756
С.И. Зыков, Н.И. Ступникова, настоящая работа	4	16,728*	15,604	36,920
Хедж, Уолтхолл, [16]	—	$\pm 0,025$	$\pm 0,018$	$\pm 0,052$
О.М. Левченков [3]	—	16,72	15,60	36,70
А.В. Повцюс [4]	—	$\pm 0,08$	$\pm 0,08$	$\pm 0,17$
До и др., 1965 [14]	—	16,71	15,68	36,73
До и др., 1965 [14]	—	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$
До и др., 1965 [14]	5	16,706*	15,606	36,700
До и др., 1965 [14]	3	16,659*	15,523	36,469
Грезер, 1969 [17]	6	16,657	15,569	36,717
До и др., 1965 [14]	6	$\pm 0,032$	$\pm 0,032$	$\pm 0,101$
Чоу, Маккинней, 1958 [8]	10	16,651*	15,514	36,451
Тилтон, Штейгер, 1965 [25]	—	16,644	15,515	36,452
Катанзаро, 1967 [7]	—	16,63*	15,51	36,35
Дое, 1962 [13]	12	16,625*	15,475	36,300
Кравченко Э., Рюнгенен Г., 1972 [5]	16	16,62*	15,49	36,34
Чухонин А., 1970 [2]	—	16,62	15,41	35,94
	—	16,54	15,40	36,07
	—	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,009$

Примечание. Данные в таблице расположены по убыванию величин отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Звездочкой отмечены результаты, полученные с тщательной юстировкой и калибровкой аппаратуры.

лиз свинца проводили в разных лабораториях как на масс-спектрометрах одной модели, так и на разных моделях приборов с усилителями постоянного тока или с электронными умножителями, применяя электронный, термоионный и другие способы ионизации свинца, разнообразные конструкции ионизирующих ячеек ионных источников, ренийевые, вольфрамовые, танталовые и платиновые ионизаторы и испарители, а также вводя свинец в прибор в виде тетраметила, йодида, нитрата, сульфида и других соединений. В отдельных лабораториях наблюдаемые изотопные отношения исправлялись с помощью корректирующих коэффициентов. Так, при применении электронного умножителя вводилась поправка на пропорциональность квадратному корню из отношения регистрируемых масс; иногда вводили поправку на пропорциональное дискретное изменение магнитного поля, а также калибровочный коэффициент электрометрических шкал. Устранение систематических ошибок и калибровку масс-спектрометров в некоторых лабораториях осуществляли с помощью так называемой двойной калибровки прибора по двум искусственно приготовленным изотопным смесям из четырех моноизотопов. Обычно делают две изотопные смеси: $Pb^{206} + Pb^{208}$ и $Pb^{204} + Pb^{207}$ и по ним калибруют масс-спектрометрическую аппаратуру. Если рассмотреть результаты измерений, выполненных с тщательной юстировкой и калибровкой аппаратуры (в табл. 6 отмечены звездочкой), то отмечается, что размах варьирования всех отношений, полученных в этих лабораториях, меньше, чем для всего ряда измерений. Однако для геохимических задач желательно иметь меньший размах варьирования, а следовательно, меньшие ошибки межлабораторные и сопоставимости.

Проба СГТ № 1 проанализирована нами на том же масс-спектрометре МИ 1309, на котором измерен изотопный состав стронция ^{87}Sr -карбонат-70. Нитрат свинца пробы наносили на тонкую пленку эмиттера, высушенного на вольфрамовом ионизаторе трехленточного источника. Состав эмиттера (в вес.%): SiO_2 особой чистоты — 24,4%, ZrO_2 особой чистоты — 35,1% и P_2O_5 х.ч. — 40,5%. Смесь компонентов тщательно растирали в агатовой ступке и хранили в эксикаторе. Эмиттер на ленту источника переносили микрокаплей бидистиллированной воды. Масс-спектр свинца записывался последовательно от массы 208 до массы 204 при интенсивности ионного тока свинца $7,5 \cdot 10^{-12}$ А. Результаты измерений изотопных отношений и вычисленный по ним изотопный состав свинца представлены в табл. 7 и 8. Полученные данные по пробе СГТ № 1 (см. табл. 7 и 8) находятся в согласии с основной группой результатов анализа других лабораторий (см. табл. 6). Погрешности измерения содержания отдельных изотопов (стандартное отклонение ошибки воспроизводимости) невелики однако коэффициент вариации для изотопа 204 несколько больше, чем для остальных изотопов.

На этом же приборе проанализирован также Всесоюзный изотопный стандарт ^{204}Pb -галенит-70. Методика анализа и регистрация масс-спектра такие же, как и при анализе пробы СГТ № 1. В пяти сериях анализов ионный ток свинца варьировал от $7,6 \cdot 10^{-12}$ А до $1,52 \cdot 10^{-11}$ А, в каждой серии было записано по 16 масс-спектров. Обработка записей масс-

Таблица 7

Измеренные и вычисленные изотопные отношения свинца в пробе СГТ № 1*

Дата измерения и параметр ^{2*}	Измеренные отношения		
	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$
3.XII 1970	0,059650±0,000108	0,93236±0,00012	0,42264±0,00027
2.II 1971	0,059850±0,000066	0,93346±0,00061	0,42319±0,00034
10.II 1971	0,059814±0,000071	0,93257±0,00076	0,42230±0,00036
3.V 1971	0,059798±0,000072	0,93273±0,00073	0,42245±0,00032
\bar{x}	0,059778	0,93278	0,42264
$s_{\bar{x}} \pm$	0,000088	0,00048	0,00039
$\nu_{s_{\bar{x}}} \pm$	0,147%	0,051%	0,092%

* В каждой серии указано стандартное отклонение измерения.
^{2*} x — среднее значение из четырех серий;
 $s_{\bar{x}}$ — внутривлабораторная среднеквадратичная ошибка воспроизводимости.
 $\nu_{s_{\bar{x}}}$ — коэффициент вариации ошибки воспроизводимости.

Таблица 7 (окончание)

Дата измерения и параметр ^{2*}	Вычисленные отношения		
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
3. XII 1970	16,764	15,630	36,981
2.II 1971	16,708	15,597	36,855
10.II 1971	16,718	15,591	36,919
3.V 1971	16,723	15,598	36,923
\bar{x}	16,728	15,604	36,920
$s_{\bar{x}} \pm$	0,025	0,018	0,052
$\nu_{s_{\bar{x}}} \pm$	0,147%	0,113%	0,139%

спектра проводилась следующим образом: в начале рассчитывали отношения $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, а затем вычисляли содержания изотопов и отношения трех основных изотопов к изотопу 204. Результаты измерений и вычислений представлены в табл. 9 и 10.

В силу специфических особенностей изотопного анализа свинца, как уже указывалось, ошибки воспроизводимости при регистрации изотопных отношений несколько больше, чем при анализе стронция (см. табл. 2 и 9), хотя желательнее иметь ошибку измерения изотопа 204 значительно меньше, чем достигнуто на сегодняшний день на последних моделях масс-спектрометров.

Таблица 8

Данные определения изотопного состава свинца пробы С1Т № 1

Дата измерения и параметр	Число изме- рений	Содержание изотопов, ат. %			
		²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb
3. XII 1970	25*	1,421	23,821	22,210	52,548
2. II 1971	20	1,425	23,814	22,231	52,530
10. II 1971	18	1,424	23,805	22,201	52,570
3. V 1971	15	1,424	23,807	22,205	52,564
Средние значе- ния	4	1,423	23,812	22,212	52,553
Среднеквадра- тичная ошибка воспроизводимос- ти \bar{s}_x	±	0,0017	0,0073	0,013	0,018
Коэффициент вариации ν_{s_x} , %	±	0,122	0,031	0,060	0,034

Относительные среднеквадратичные ошибки воспроизводимости для отношений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ не превышают $\pm 0,10\%$, а для содержания изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb лежат в интервале $\pm 0,03\% \div \pm 0,07\%$ (см. табл. 7, 8, 9, и 10). Для вычисленных отношений (см. табл. 7 и 9) коэффициент вариации колеблется от $\pm 0,11\%$ до $\pm 0,18\%$. Это обусловлено погрешностями измерения содержания изотопа 204 (см. табл. 8 и 10). В общем внутрिलाбораторные ошибки воспроизводимости вычисленных изотопных свинцовых отношений невелики, в то время как размах варьирования данных анализа одной и той же пробы в разных лабораториях значителен (см. табл. 4 и 6). Такое положение осложняет сопоставимость изотопных значений и их геологическую интерпретацию, а также обращает внимание на необходимость повышения уровня масс-спектрометрических измерений. По-видимому, надежность изотопных определений свинца будет быстро возрастать, а в то же время доступность результатов становится для исследователя все более затруднительной из-за изобилия журналов, в которых публикуются изотопные данные. Ошибка сопоставимости свинцовых изотопных отношений, значение которой оказывает существенное влияние при построении одно- и многостадийной модели эволюции изотопного состава свинца, может быть уменьшена путем тщательной калибровки и юстировки прибора и совершенствования способа регистрации, особенно изотопа 204 (см. табл. 4, 5, 6).

При проведении изотопных исследований иногда имеются ограниченные количества земного или неземного вещества и не представляется возможным тем самым провести необходимое число параллельных определений, что уменьшает степень надежности получаемых данных и геологических выводов. В подобных случаях при интерпретации приходится более строго учитывать доверительную вероятность экспериментальных данных. Так, например, крайние значения анализа пробы NBS 200 (см. табл. 4) по

Т а б л и ц а 9

Данные измерения стандартной пробы ^{204}Pb -галенит-70*

Серия, дата, параметр ^{2*}	Измеренные отношения		
	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$
1-я серия 3.V 1972	0,063409±0,000191	0,97647±0,00286	0,43168±0,00077*
2-я серия 6.V 1972	0,063453±0,000170	0,97413±0,00216	0,43109±0,00065
3-я серия 13.V 1972	0,063297±0,000204	0,97421±0,00212	0,43059±0,00072
4-я серия 18.V 1972	0,063313±0,000140	0,97528±0,00243	0,43097±0,00042
5-я серия 23.V 1972	0,063329±0,000077	0,97552±0,00066	0,43090±0,00022
\bar{x}	0,063353	0,97512	0,43105
$s_{\bar{x}} \pm$	0,000073	0,00098	0,00043
$\nu_{s_{\bar{x}}} \% \pm$	0,115	0,101	0,100

* Во второй строке каждой серии приведены значения стандартного отклонения измерения изотопного отношения.

^{2*} \bar{x} — среднее лабораторное значение из пяти серий;

$s_{\bar{x}}$ — среднеквадратичная ошибка воспроизводимости;

$\nu_{s_{\bar{x}}}$ — коэффициент вариации.

Т а б л и ц а 9 (окончание)

Серия, дата, параметр ^{2*}	Вычисленные отношения		
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
1-я серия	15,771	15,399	35,673
2-я серия	15,760	15,352	35,613
3-я серия	15,799	15,391	35,745
4-я серия	15,795	15,404	35,743
5-я серия	15,799	15,413	35,769
\bar{x}	15,785	15,392	35,709
$s_{\bar{x}} \pm$	0,018	0,024	0,064
$\nu_{s_{\bar{x}}} \% \pm$	0,115	0,153	0,180

правилам математической статистики достаточно уверенно нельзя считать имеющими значимое различие, если в расчетах использовать указанные в таблице межлабораторные ошибки воспроизводимости и допустить, что в каждой лаборатории было выполнено два параллельных определения. Однако если принять крайние значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, полученные при анализе стандартной пробы Eimer and Amend SrCO_3 , за результаты

Т а б л и ц а 10

Изотопный состав свинца стандартной пробы ^{204}Pb -галенит-70

Серия, дата, параметр	Параметр*	Содержание изотопов, ат.%			
		^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
1-я серия	\bar{x}	1,474	23,246	22,698	52,582
3.V 1972	$s \pm$	0,0033	0,059	0,023	0,062
2-я серия	\bar{x}	1,477	23,270	22,668	52,585
6.V 1972	$s \pm$	0,0033	0,044	0,020	0,049
3-я серия	\bar{x}	1,472	23,256	22,656	52,616
13.V 1972	$s \pm$	0,0046	0,049	0,020	0,056
4-я серия	\bar{x}	1,472	23,247	22,673	52,608
18.V 1972	$s \pm$	0,0045	0,044	0,019	0,038
5-я серия	\bar{x}	1,471	23,241	22,672	52,616
23.V 1972	$s \pm$	0,0017	0,014	0,0059	0,014
Среднее значение из пяти серий	\bar{x}	1,4731	23,252	22,673	52,602
Среднеквадратичная ошибка воспроизводимости	$s_x \pm$	0,0024	0,011	0,015	0,017
Коэффициент вариации, %	$\nu_{s_x} \pm$	0,163	0,049	0,067	0,032

* \bar{x} — среднее значение каждой серии из 16 измерений; s — средняя квадратичная ошибка измерения.

анализа двух разных геологических проб и межлабораторную относительную ошибку воспроизводимости (0,030%) за суммарную ошибку при сравнении двух средних значений крайних величин и при этом учесть число параллельных определений (см. табл. 1), то можно было бы утверждать, что между этими данными существует значимое различие.

В общем с определенной доверительной вероятностью можно утверждать, что по изотопным отношениям (будь то $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ или другие отношения) две пробы (породы) различаются, если разница между ними больше критического значения, т.е.

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > t_{(p, f)} \cdot S_* \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}},$$

где \bar{x}_1 — среднее значение изотопного отношения из n_1 параллельных определений пробы 1; \bar{x}_2 — среднее значение изотопного отношения из n_2 параллельных определений пробы 2, $t_{(p, f)}$ — табличное значение t критерия при выбранной доверительной вероятности (P) и степеней свободы ($f = n_1 + n_2 - 2$); S_* — суммарная среднеквадратичная ошибка.

Критический анализ изотопных данных по стронцию и свинцу, опубликованных за последние пять лет, и детальное рассмотрение геохимических и геохронологических задач и проблем, решаемых с помощью этих данных, показывает, что при измерении отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ желательно

Таблица 11

Воспроизводимость изотопных отношений при анализе свинца на масс-спектрометре МС-3

Серия	Стандарт Pb-1		
	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$
1-я	17,95	15,69	38,34
2-я	17,93	15,65	38,27
3-я	17,92	15,74	38,37
4-я	17,92	15,68	38,12
5-я	18,02	15,64	38,08
Средние значения	17,95	15,68	38,24
Среднеквадратичная ошибка воспроизводимости, $s_{\bar{x}}$	$\pm 0,043$	$\pm 0,039$	$\pm 0,124$
Коэффициент вариаций, $\nu_{s_{\bar{x}}}, \%$	$\pm 0,24$	$\pm 0,25$	$\pm 0,32$

Таблица 11 (окончание)

Серия	Стандарт Pb-2		
	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$
1-я	15,38	15,26	34,60
2-я	15,33	15,20	34,69
3-я	15,37	15,24	34,58
4-я	—	—	—
5-я	—	—	—
Средние значения	15,36	15,23	34,62
Среднеквадратичная ошибка воспроизводимости, $s_{\bar{x}}$	$\pm 0,027$	$\pm 0,029$	$\pm 0,059$
Коэффициент вариации, $\nu_{s_{\bar{x}}}, \%$	$\pm 0,17$	$\pm 0,19$	$\pm 0,17$

иметь относительную погрешность не более $\pm 0,01\%$, а при определении отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — не более $\pm 0,05\%$.

Точность определения изотопных отношений зависит от типа (модели), применяемого для анализа масс-спектрометра и поставленных целей, а потому опубликованные данные имеют различную степень надежности и иногда наиболее ранние из них в связи с этим невозможно сравнивать с данными последних лет, имеющими лучшую точность, например, при решении генетических региональных задач.

Таблица 12

Результаты анализа моноизотопов свинца

Индекс моноизотопа	Содержание изотопов, ат.%			
	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Свинец-204А	99,64	0,10	0,08	0,18
Свинец-204Б	99,67	0,13	0,07	0,13
Свинец-207	—	0,12	99,72	0,16
Свинец-208А	0,03	0,10	0,61	99,26
Свинец-208Б	0,06	0,31	2,12	97,51
Свинец-208В	0,017	0,860	2,424	96,699
Свинец-206М*	0,006	99,397	0,378	0,219

* Свинец выделен из уранового минерала.

Масс-спектрометры, предназначенные для изотопного анализа свинца и стронция, настраивают разными способами в зависимости от требуемой точности измерения. В одном случае прибор настраивают по известным изотопным отношениям элементов, имеющих стабильный изотопный состав, таких, как ртуть, таллий и другие, а затем по внутрилабораторным стандартам вычисляют ошибку воспроизводимости и, наконец, по этому же стандарту, периодически анализируя его, проверяют стабильность работы масс-спектрометра. Во втором варианте прибор после юстировки калибруют по изотопному составу свинца или стронция межлабораторной стандартной пробы, изотопный состав которой определен с большей степенью надежности, и вычисляют корректирующие коэффициенты. И наконец в третьем случае отъюстированный масс-спектрометр калибруют по искусственно приготовленным с высокой точностью изотопным смесям из моноизотопов. Последний вариант позволяет получать наиболее точные изотопные данные.

Наши данные, опубликованные до 1970 г., получены с помощью масс-спектрометра типа МС-3, отъюстированного по изотопным отношениям ртути и таллия. Стабильность настройки прибора и ошибки воспроизводимости проверяли по лабораторным стандартным пробам свинца, изотопные отношения которых даны в табл. 11. Здесь же приведены средние значения, а также стандартные отклонения и коэффициенты вариации для каждого отклонения. Естественно, что в таблице представлена только небольшая часть данных анализа двух стандартных лабораторных проб, характеризующих ошибку воспроизводимости. Коэффициент вариации изотопных отношений свинца для масс-спектрометра типа МИ 1309 в 2—1,5 раза меньше, чем для прибора МС-3 (см. табл. 7, 9 и 11). Такой небольшой выигрыш обусловлен в основном каналом измерения ионных токов и регистрирующим устройством, не отвечающим современному уровню измерительной техники. Однако повышение качества только этих двух узлов масс-спектрометра не позволит значительно повысить точность

Т а б л и ц а 13

Эталонный набор изотопов свинца

Индекс эталона	Ориентировочный изотопный состав эталонного свинца			
	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Эталон 204А	1,00	15,70—16,70	15,35—15,50	35,60—36,30
Эталон 204Б	1,00	17,10—19,10	15,55—15,75	37,00—39,00
Эталон 206	0,01—0,08	94,43—90,41	5,20—6,54	0,36—2,97
Эталон 208	0,04—0,07	6,91—4,73	1,26—1,45	91,79—93,75

измерений. Одновременно необходимо также проводить калибровку прибора либо по всесоюзным или международным изотопным стандартам, либо по прецизионно приготовленным изотопным смесям. Изотопные смеси в любых соотношениях изотопов можно приготовить весьма точно, например, из моноизотопов свинца, представленных в табл. 12. Эти моноизотопы свинца получены в 1960—1961 гг. электромагнитным методом разделения изотопов и использованы нами в работе.

Поскольку такой набор моноизотопов не всегда доступен для каждой лаборатории, то можно рекомендовать применять в лабораториях так называемый рабочий эталонный набор изотопов свинца [1], выделенных из природных объектов и измеренных с достаточно высокой степенью надежности. Предлагаемый вариант рабочего эталонного набора изотопов свинца представлен в табл. 13.

Естественно, эталоны свинца, входящие в набор, должны быть изотопно гомогенны, химического состава, удобного для перевода в другую форму (вероятнее, в виде нитрата свинца) и приготовлены в достаточном количестве, чтобы могли быть рабочими эталонами. Такие рабочие эталонные наборы позволят существенно повысить точность измерения в отдельных лабораториях и особенно — уменьшить ошибку сопоставимости при сравнении результатов, полученных в разных лабораториях. Предлагаемый эталонный набор изотопов свинца охватывает все встречающиеся соотношения изотопов свинца, а потому его можно считать универсальным. Созданный Всесоюзный стандартный свинец ^{204}Pb -галенит-70 может служить одним эталоном рабочего эталонного набора. Таким же эталоном может быть и стронциевый стандарт ^{87}Sr -карбонат-70.

Интерпретация изотопных геохимических данных находится в прямой зависимости от точности изотопных методов анализа. Значимое различие природных изотопных отношений во многих случаях можно наблюдать с большой степенью надежности только с помощью высоко прецизионных измерений, имеющих коэффициент вариации $\pm 0,05 \div \pm 0,01\%$. Свинцовые и стронциевые изотопные данные на существующих масс-спектрометрах получают с относительной ошибкой воспроизводимости не более $\pm 0,2$ и $\pm 0,1\%$ соответственно. Однако современные геохимические проблемы настоятельно требуют повышения точности изотопных измерений. Дальнейшее повышение качества измерений станет возможным при наличии новых

более совершенных моделей масс-спектрометров с регистрирующими устройствами высокого класса точности. Изотопные стандартные вещества для геохимических исследований способствуют уменьшению ошибки воспроизводимости, а также ошибок межлабораторной и сопоставимости и тем самым согласованию геохимических и геологических выводов, основанных на измерениях, выполненных отдельными лабораториями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зыков С.И.* Стандарты для изотопного анализа свинца. — В кн.: Тезисы докладов Второго симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1968.
2. *Искандерова А.Д.* Автореф. канд. дис. Л.: ВСЕГЕИ МГ СССР, 1970.
3. *Левченко О.М.* Автореф. канд. дис. Л.: ИГГД АН СССР, 1970.
4. *Соботович Э.В.* Автореф. докт. дис. Л.: Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, 1967.
5. *Шестаков Г.И.* Автореф. канд. дис. Апатиты: Геологический ин-т Кольского филиала АН СССР, 1972.
6. *Cameron A.E., Smith D.H., Walker R.L.* Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. — *Analyt. Chem.* 1969, **41**, N 3, p. 525.
7. *Catanzaro E.J.* Absolute isotopic abundance ratios of three common lead reference samples. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1967, **3**, p. 343.
8. *Chow T.J., Mckinney C.R.* Mass Spectrometric determination of lead in manganese nodules. — *Anal. Chem.*, 1958, **30**, N 9, p. 1499.
9. *Chow T.J., Patterson C.C.* Correction. — *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1962, **26**, p. 973.
10. *Cooper J.A., Richards J.R.* Solid source lead isotope measurements and isotopic fractionation. — *Earth Planet. Sci. Lett.* 1966, **1**, p. 58.
11. *Cooper J.A., Reynolds P.H., Richards J.R.* Double-spike calibration of the Broken Hill standard lead. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1969, **6**, p. 467.
12. *Delevaux M.H.* Lead reference sample for isotopic abundance ratios. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 1963, 475-B, Art. 42.
13. *Doe B.R.* Relationships of lead isotopes among granites, pegmatites and sulfide ores near Balmat, New York. — *J. Geoph. Res.*, 1962, **67**, N 7, p. 2895.
14. *Doe B.R., Tilton G.R., Hopson C.A.* Lead isotopes in feldspars from selected granitic rocks associated with regional metamorphism — *J. Geoph. Res.*, 1965, **70**, N 8, p. 1947.
15. *Faure G., Hurley P.M., Powell T.L.* The isotopic composition of strontium in surface water from the North Atlantic. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, **29**, p. 209.
16. *Gast P.W., Tilton G.R., Hedge C.E.* Isotopic composition of lead and strontium from Ascension and Gough Islands. — *Science*, 1964, **145**, p. 1181.
17. *Graeser S.* Isotopic composition of lead in some basic and ultrabasic rocks from the Alps. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1969, **6**, p. 491.
18. *Hamilton E.I.* The isotopic composition of strontium in Atlantic Ocean water. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1966, **1**, p. 435.
19. *Hildreth R.A., Henderson W.T.* Comparison of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for sea-water strontium and the Eimer and Amend SrCO_3 . — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, **35**, N 2.
20. *Kanasewich E.R., Slawson W.F.* Precision intercomparisons of lead isotope ratios: Ivigtut Greenland. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, **28**, p. 541.
21. *Kaushal S.K., Wetherill G.W.* $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$ age of bronzite (H group) chondrites. — *J. Geophys. Res.*, 1969, **74**, p. 2717.
22. *Murthy V.R., Beiser V.R.* Strontium isotopes in ocean water and marine sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, **32**, p. 1121.
23. *Peterman Z.E., Hedge C.E., Tourtelot H.A.* Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. — *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1970, **34**, N 1.
24. *Tatsumoto M.* Isotopic composition of lead in volcanic rocks from Hawaii, Iwo Jima and Japan. — *J. Geoph. Res.*, 1966, **71**, p. 1721.
25. *Tilton G.R., Steiger R.H.* Lead isotopes and the age of the Earth. — *Science*, 1965, **150**, p. 1805.

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ В ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ФРАКЦИЯХ РЕГОЛИТА „ЛУНЫ-16 И 20“

И. К. ЗАДОРЖНЫЙ

Незащищенная атмосферой лунная поверхность непрерывно подвергается облучению ионами солнечного ветра и высокоэнергетическим галактическим и солнечным космическим излучением. В процессе бомбардировки ионами солнечного ветра, на поверхности твердых частиц лунного реголита в тонком слое (до 0,2 мкм) происходит непрерывное накопление газов солнечного ветра, в том числе и инертных газов. Состав захваченных газов в общем случае не соответствует истинному составу корпускулярного потока солнечного ветра.

Измерения инертных газов в лунном реголите показали, что компонента захваченных инертных газов солнечного ветра является преобладающей, на фоне которой обнаруживаются лишь небольшие количества компонентов космогенных и радиогенных инертных газов. В лунном реголите присутствуют два типа газов, принципиально различающихся характером распределения их в веществе реголита. Газы солнечного ветра, имплантированные на поверхности твердых частиц, коррелируются с величиной суммарной поверхности частиц и в общем случае их концентрация будет возрастать с уменьшением размеров частиц. Космогенные и радиогенные инертные газы распределены по всему объему твердых частиц, коррелируются с величиной их суммарного объема и не зависят от величин общей поверхности частиц. Исследование инертных газов в гранулометрических фракциях, полученных просеиванием валовой пробы через сита различных размеров, позволяет получить отдельную оценку содержания и изотопного состава поверхностно-распределенных захваченных газов солнечного ветра и распределенных по объему космогенных и радиогенных инертных газов. В предлагаемой работе сообщаются результаты изучения компонентов инертных газов в гранулометрических фракциях, выделенных из валовых проб реголита, доставленного автоматическими станциями "Луна-16 и -20". Задачей проводимых исследований было выяснить вариации элементного и изотопного состава инертных газов в различных гранулометрических фракциях, зависимость их состава от места отбора проб и глубины залегания в реголите. Это позволило провести: а) сравнительный анализ распределения инертных газов в реголите из двух районов лунной поверхности, представленных породами морского типа ("Луна-16") и породами материкового типа ("Луна-20") и б) получить оценку вариаций изотопного и элементного состава компоненты захваченных газов солнечного ветра из двух районов лунной поверхности.

ОПИСАНИЕ ПРОБ

Были исследованы газы в шести гранулометрических фракциях: < 7,5, 7,5–37, 37–64, 64–83, 0–83, 83–127 и 127–200 мкм, отобранных из различной глубины колонок "Луны-16" и "Луны-20". В табл. 1 показана схе-

Т а б л и ц а 1

Схема отбора проб реголита по глубине колонок

"Луна-16"	А	Б	В	Г
Зоны отбора проб				
Интервалы глубины, см	0–8	8–15	15–22	22–30
№ проб	1603	1606	1609	1608
"Луна-20"				
Зоны отбора проб	1	2	3	4
Интервалы глубины, см	0–5	5–10	10–15	15–20
№ проб	2001	2002	2003	2004

ма отбора проб. Фракции < 7,5, 7,5–37, 37–64, 64–83 мкм отобраны только из зоны А "Луны-16" и зоны 1 "Луны-20". Фракции < 83, 83–127 и 127–200 мкм отобраны из всех зон обеих колонок.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ газов проводился на модернизированном масс-спектрометре МИ 1311 в статическом режиме. Пробы реголита, взвешенные с точностью $\pm 0,005$ мг, упаковывались в алюминиевую фольгу и загружались в боковой карман реактора без напуска воздуха в обалсть реактора. Образцы предварительно обезгаживались при температуре 100°C в течение 10 час. Плавление проб проводилось в цельнометаллическом молибденовом реакторе в электромагнитном поле высокочастотного генератора. Пробы выдерживались при температуре 1700°C в течение 30 мин. Температура измерялась вольфрамо-рениевой термопарой, приваренной к дну тигля. Ошибка измерения $\pm 15^\circ\text{C}$.

Фон холостого опыта при температуре 1700°C не превышал следующих значений (в нсм³): $^4\text{He} - 3 \cdot 10^{-9}$, $^3\text{He} - 3 \cdot 10^{-11}$, $^{20}\text{Ne} - 1 \cdot 10^{-9}$, $^{36}\text{Ar} - 5 \cdot 10^{-11}$, $^{40}\text{Ar} - 1 \cdot 10^{-8}$, $^{84}\text{Kr} - 5 \cdot 10^{-13}$, $^{132}\text{Xe} - 2 \cdot 10^{-13}$. Результаты измерений корректировались на фон холостого опыта по ^{40}Ar и изотопам Кг и Хе, величина которого не превышала 5% от измеряемой интенсивности. На остальные изотопы коррекция не вводилась. Фон в области ^3He , за исключением редких случаев, отсутствовал. Углеродородный фон в области масс ^{78}Kr ^{80}Kr уверенно разрешался от основных пиков. Установленная в линии напуска газов дополнительная ловушка с активированным углем, охлаждаемым жидким азотом, полностью снимала фон дважды ионизированных пиков ^{40}Ar и CO_2 в области изотопов неона. Очистка инертных газов от химически активных проводилась последовательным пропуском газов через систему трех геттеров: титано-молибденовую проволоку, нагретую до $\sim 1000^\circ\text{C}$, Ti фольгу при 850°C и сплав Ti–Zr при 850°C .

Абсолютные количества газов оценивались методом сравнения интенсивностей пиков с воздушными инертными газами, полученными очисткой точно дозированной порции воздуха. Разделение газов проводилось на активированном угле на четыре последовательно выделяемые фракции: He и Ne при температуре жидкого азота, Ar при -100°C , Kr при -50°C и Xe при $+100^{\circ}\text{C}$. Ввиду больших количеств He и Ne в анализируемых пробах для анализа использовались дозированные порции этих газов, в количествах от 1 до 10% от их общего содержания в пробе. Поправка на дискриминацию изотопов вводилась по измерению воздушных газов в смеси с He^3 . Фракционирование для изотопов гелия достигало 10%, для изотопов других элементов оно варьировало в пределах 0,5% на единицу массы. Ошибки измерения абсолютных количеств газов не превышали в случае He и Ne 10%, Ar — 5%, Kr и Xe — 15%. Ошибки измерения абсолютных количеств газов включают ошибки измерения интенсивностей пиков, дозирования эталонных газов, взвешивания проб и коррекции на холстой опыт. Ошибки измерения изотопных отношений включают стандартные ошибки обработки спектров, поправки на холстой опыт и дискриминацию и не превышали $\pm 1,5\%$ для изотопов Ar и $\pm 3\%$ для изотопов других газов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Результаты масс-спектрометрического анализа инертных газов представлены в табл. 2 и 3. Высокие концентрации изотопов ^4He , ^{20}Ne , ^{36}Ar , ^{86}Kr и ^{132}Xe , измеренные во всех фракциях, обусловлены присутствием в них компоненты захваченных газов солнечного ветра, содержание которой в общей смеси с другими компонентами достигало 99% и более. Поправки на космогенные газы и радиогенный ^4He для указанных выше основных изотопов не превышали 1% и не принимались во внимание при последующих обсуждениях. В работах [7, 8, 14–16] показано, что наблюдается обратная корреляция между содержанием компоненты захваченных газов и размерами частиц реголита, т.е. концентрация всех редких газов систематически уменьшалась с увеличением зерен реголита. Наши измерения концентрации изотопов ^4He , ^{20}Ne , ^{36}Ar , ^{86}Kr и ^{132}Xe в гранулометрических фракциях реголита "Луны-16" и "Луны-20" показали аналогичную тенденцию. Концентрация основных изотопов увеличивалась с уменьшением размера зерен во фракциях. Эта зависимость может быть аппроксимирована выражением вида

$$C \sim C_0 \cdot d^{-n},$$

где C — концентрация газов во фракции, C_0 — константа, d — средний размер фракции, n — показатель степени. В идеальном случае присутствия только компоненты поверхностно-коррелируемых захваченных газов показатель n будет равен единице.

Зависимость между концентрацией газов и средними размерами фракций показана на рис. 1, в координатах $\log C \sim \log d$. За средние размеры фракций приняты среднеарифметические величины двух смежных значе-

Таблица 2

Результаты измерений содержания и изотопного состава He, Ne и Ar в гранулометрических

№ проб	Фракция, мкм	Вес мг	⁴ He	²⁰ Ne
			10 ⁻⁸ нсм ³ /г	
1603-3,22	127-200	2,505	5050 000±350 000	92 700±4 500
1606-3,22	127-200	1,947	5730 000±300 000	94 700±4 200
1609-3,21	127-200	1,512	4870 000±450 000	78 100±4 700
1608-3,22	127-200	1,770	4450 000±400 000	73 400±4 700
1603-2,21	83-127	1,892	5390 000±450 000	115 600±5 000
1606-2,21	83-127	1,115	6230 000±540 000	106 400±5 200
1609-2,20	83-127	1,910	6380 000±500 000	97 000±5 000
1608-2,21	83-127	1,854	5410 000±500 000	97 500±5 100
1603-1,23	0-83	0,740	14300 000±1 200 000	249 000±12 000
1609-1,20	0-83	1,207	15600 000±1 300 000	251 000±17 000
1608-1,22	0-83	1,170	12200 000±1 100 000	210 000±14 000
1603	64-83	0,365	6 200 000±550 000	136 000±10 000
1603	37-64	0,847	7600 000±600 000	155 000±12 000
1603	7,5-37	1,200	14050 000±1 100 000	288 000±21 000
1603	0-7,5	0,710	46900 000±2 100 000	708 000±50 000
2001-3,5	127-200	3,200	1190 000±100 000	35 000±2 100
2002-3,8	127-200	1,905	880 000±70 000	39 900±3 000
2003-3,2	127-200	2,452	730 000±70 000	24 100±2 500
2004-3,8	127-200	1,242	680 000±70 000	29 000±2 300
2001-2,2	83-127	0,893	1 470 000±100 000	47 700±3 600
2002-2,5	83-127	1,087	1780 000±150 000	55 000±3 900
2003-2,1	83-127	0,970	1140 000±120 000	46 300±3 600
2004-2,5	83-127	0,808	1180 000±130 000	39 500±3 200
2001-1,9	0-83	0,530	5100 000±400 000	148 400±11 500
2002-1,19	0-83	0,850	4230 000±400 000	149 800±11 000
2003-1,5	0-83	0,726	3600 000±300 000	143 200±11 200
2004-1,14	0-83	1,395	5160 000±400 000	161 200±12 000
2001	37-64	0,880	2260 000±200 000	70 900±6 000
2001	7,5-37	0,580	5600 000±400 000	217,500±15 000
2001	0-7,5	0,390	11600 000±900 000	418 000±22 000

* Газы потеряны при анализе

ний ситовых размеров. Можно видеть, что все точки, за исключением точек, отвечающих фракции 0-83 мкм, ложатся на соответствующие прямые линии. Это отклонение можно объяснить непропорционально высоким вкладом газов из субмикронной пыли, содержащей очень высокие количества захваченных газов. Наклон графиков, определяемый показателем n , варьирует для разных изотопов в образцах реголита "Луны-16" в интервале 0,44-0,66, в реголите "Луны-20" в пределах 0,54 - 0,70. При этом наклон графиков для "Луны-20" несколько больше, чем для "Луны-16". Все газы, в том числе и тяжелые, показали аналогичную зависимость, в пределах ошибок измерений. Полученная корреляция, иден-

фракциях из реголита "Луны-16" и "Луны-20"

³⁶ Ar	⁴ He ³ He	²⁰ Ne ²² Ne	²² Ne ²¹ Ne	³⁶ Ar ³⁸ Ar	⁴⁰ Ar ³⁶ Ar
31 900±1 800	2 360±60	12,60±0,20	23,75±0,3	5,26±0,06	1,10±0,02
29 800±1 600	2 300±70	12,57±0,20	25,2±0,3	5,26±0,06	1,08±0,02
28 200±1 800	2 200±80	12,40±0,40	23,4±0,4	5,25±0,07	1,10±0,04
28 000±1 400	2 300±80	12,34±0,30	24,7±0,3	5,14±0,06	1,14±0,04
29 500±1 300	2 250±70	12,20±0,30	25,1±0,3	5,23±0,04	1,05±0,02
34 900±2 100	2 460±70	12,33±0,40	25,2±0,4	5,27±0,04	1,04±0,02
28 000±2 000	2 450±60	12,65±0,30	24,2±0,3	5,22±0,04	1,06±0,02
29 000±2 200	2 500±80	12,85±0,30	23,8±0,3	5,27±0,06	1,08±0,02
59 800±2 500	2 370±90	12,39±0,20	29,0±0,3	5,27±0,06	0,92±0,04
65 400±3 600	2 640±70	12,51±0,20	28,4±0,2	5,30±0,05	0,98±0,03
48 600±2 200	2 260±70	12,40±0,30	27,0±0,3	5,34±0,07	0,94±0,03
42 000±2 100	2 490±90	12,43±0,20	24,3±0,4	5,28±0,07	0,92±0,03
37 500±2 000	2 560±80	12,23±0,20	25,2±0,3	5,24±0,07	0,99±0,04
56 400±2 300	2 640±60	13,29±0,30	27,4±0,3	5,26±0,06	0,96±0,03
160 000±10 000	2 600±70	12,44±0,30	30,3±0,2	5,28±0,05	0,82±0,02
19 200±1 100	2 400±80	12,33±0,20	21,8±0,3	5,12±0,06	1,88±0,04
14 000±800	2 140±100	12,20±0,3	21,5±0,4	5,10±0,06	1,58±0,04
9 000±500	1 730±100	11,70±0,4	17,6±0,4	5,06±0,07	1,89±0,06
12 400±700	2 200±100	11,85±0,4	18,8±0,4	5,14±0,08	1,71±0,06
21 000±1 100	2 190±100	12,16±0,3	24,2±0,4	5,11±0,05	1,64±0,04
16 200±800	2 260±80	12,30±0,3	23,5±0,3	5,26±0,06	1,57±0,04
15 800±800	2010±100	12,38±0,3	21,4±0,3	5,18±0,06	1,82±0,05
	2 130±100	12,23±0,3	20,7±0,5	*	*
45 100±2 000	2 540±80	12,34±0,2	28,5±0,3	5,15±0,05	1,49±0,02
46 800±2 100	2 470±80	12,21±0,2	28,4±0,4	5,31±0,07	1,51±0,04
35 200±1 800	2 840±100	12,27±0,3	26,9±0,4	5,25±0,05	1,52±0,03
40 000±1 900	2 450±80	12,28±0,3	28,3±0,4	5,22±0,06	1,60±0,03
25 800±1 100	2 400±90	12,95±0,3	24,7±0,4	5,18±0,07	1,46±0,04
55 000±2 500	2 360±80	12,50±0,2	28,7±0,3	5,18±0,05	1,44±0,02
114 000±6 000	2 580±70	12,69±0,2	31,1±0,3	5,22±0,05	1,48±0,02

тичная для всех газов из обоих районов поверхности Луны, служит дополнительным подтверждением общности происхождения легких и тяжелых газов как компонентов солнечного ветра, а также идентичности радиационной обстановки в обоих районах лунной поверхности.

В образцах реголита из коллекции "Аполлон" наблюдаются значительные вариации показателя n . В случае валовых проб реголита "Аполлона-11 и -12" показатель n изменялся в пределах 0,55-0,70 для разных изотопов. В случае образцов ильменита из этих же отборов он изменялся в интервале 0,74-1,15 и для легких газов варьировал около единицы [8]. В идеальном случае присутствия только компоненты поверхностно-коррелируе-

Таблица 3

Средние содержания и отношения элементов в гранулометрических фракциях

№ Проб	Фракции, мкм	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	
		10 ⁻⁵ нсм ³ /г			
1603-1609	127-200	5000±600	84,7±7	29,5±2	
1603-1609	83-127	6350±800	104,1±9	30,3±3	
1603-1609	0-83	14000±1500	237,0±18	58,0±7	
1603	64-83	6200±550	136,0±10	42,0±2	
1603	37-64	7600±600	155,0±12	37,5±2	
1603	7,5-37	14050±1100	288±21	56,4±2,3	
1603	0-7,5	46900±2100	708±50	160±10	
2001-2004	127-200	870±200	32,2±5	13,6±3	
2001-2004	83-127	1390±300	47,2±7	17,7±3	
2001-2004	0-83	4150±600	150±7	41,8±4	
2001	37-64	2260±200	71±6	25,8±1,1	
2001	7,5-37	5660±400	217±15	55,0±2,5	
2001	0-7,5	11600±900	418±22	114±6	

* Результаты измерений во фракциях 127-200, 83-127 и 0-83 мкм усреднены

мых захваченных газов солнечного ветра показатель степени должен быть равен 1, поскольку содержание газов будет возрастать пропорционально увеличению суммарной поверхности частиц при уменьшении их размеров. Отклонение показателя от 1 в меньшую сторону отвечает более медленному увеличению концентрации газов, что эквивалентно или добавлению свежееобразованного материала, не содержащего захваченных газов, или загрузке солнечными газами не всей поверхности частиц реголита до состояния насыщения.

Дробление кристаллических пород как источника свежего материала, свободного от газов, вероятно, следует исключить, поскольку загрузка вещества реголита до состояния насыщения, как показано в работе [7], происходит за сравнительно короткое время (300-1000 лет) по сравнению со временем экспонирования реголита солнечному ветру, достигающим сотен миллионов лет. Вопрос о всесторонней имплантации газов на всей поверхности частиц однозначно пока не решается масс-спектральными методами анализа газов, однако результаты изучения радиационных нарушений с помощью электронного микроскопа [2] указывают на образование радиационно нарушенного аморфного слоя, почти равномерно покрывающего всю поверхность частиц реголита. Измерения Не методами микрозондовой техники указывают на недостаточно равномерное распределение концентрации газов на поверхности частиц [18]. В работе [7] обсуждены некоторые механизмы, ответственные за наблюдаемый эффект. Наиболее важным из перечисленных механизмов является примесь компоненты захваченных газов, распределенной в объеме вещества реголита, концентрация которой не зависит от размеров зерен реголита. Это могут быть газы, захваченные магмой в период кристаллизации из окружающей атмосферы,

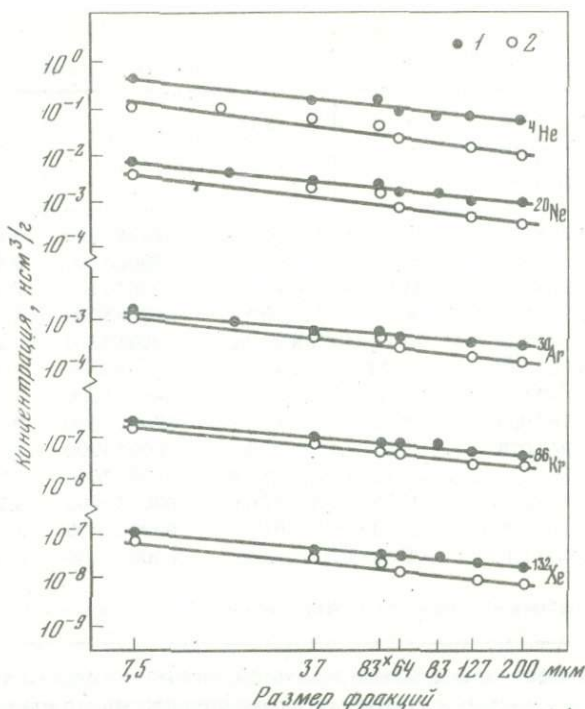
из реголита "Луны-16" и "Луны-20" *

⁸⁶ Kr	¹³² Xe	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	⁸⁶ Kr
		10 ⁻⁸ нсм ³ /г		³⁶ Ar / ⁸⁶ Kr	⁸⁶ Kr / ¹³² Xe
4,39±1	1,85±0,3	59±3	2,9±0,5	6700±1000	2,40±0,5
5,09±1,5	2,40±0,3	60±5	3,4±0,6	5900±1100	2,12±0,5
8,34±2,2	3,50±0,7	59±3	4,1±0,6	7000±1100	2,38±0,6
7,71±1,2	2,96±0,4	46±2	3,2±0,4	5400±1000	2,60±0,6
7,11±1,2	3,20±0,4	49±2	4,2±0,6	5300±1300	2,22±0,5
9,86±1,5	4,60±0,7	49±2	5,1±0,6	5700±1100	2,14±0,5
23,48±4,0	10,70±2,0	66±4	4,4±0,5	6800±1500	2,20±0,4
2,62±0,5	0,76±0,14	27±5	2,4±0,5	5200±1600	3,45±0,6
2,82±0,4	0,94±0,20	29±3	2,7±0,5	6300±1200	3,00±0,7
5,10±1,1	2,30±0,4	27±3	3,6±0,6	6200±1600	2,22±0,5
4,50±0,6	1,40±0,2	32±3	2,8±0,4	5700±1200	3,20±0,6
8,48±1,2	2,90±0,4	26±3	4,0±0,4	6500±1400	2,92±0,4
18,0±3	6,60±1,1	28±3	3,7±0,4	6300±1100	2,72±0,5

по всем пробам в обоих колонках соответственно

газы, диффундировавшие в объем вещества, микрочастицы на поверхности более крупных частиц и др. Не исключая определенного влияния этого фактора, следует указать, что этот механизм трудно согласовать с фактом относительного постоянства показателя степени *n*, т.е. его незначительных вариаций в пределах около 0,5 в валовых пробах реголита из различных районов лунной поверхности и для всех основных изотопов инертных газов. Кроме того, для снижения показателя *n* до величины 0,5 потребовались бы высокие концентрации этой компоненты, сравнимые с концентрацией основной поверхностно-коррелируемой компоненты солнечных газов, что не отвечает фактическим наблюдениям.

Наиболее реальным и постоянно действующим фактором, приводящим к относительному снижению концентрации захваченных газов в реголите, являются диффузионные потери газов в радиационно нарушенном тонком (до 0,1 мкм) слое на поверхности частиц реголита без их фракционирования по массам. Как показано в работе [6], поверхностный слой частиц реголита под действием бомбардировки тяжелыми частицами солнечного ветра подвергается разрушению и превращается из кристаллического состояния в аморфное. Захваченные солнечные газы распределены в основном в аморфном слое, термические потери из которого не подчиняются закону фракционирования по массам и происходят в равной степени одинаково для легких и тяжелых газов. При этом устанавливается некоторое динамическое равновесие между скоростью потерь газов и состоянием насыщения на уровне, который определенно будет более низким, чем это достижимо в случае ненарушенной кристаллической поверхности. Вероятно, наблюдаемые вариации величин показателя степени *n* связаны с вариациями степени разрушений верхнего слоя частиц реголита и, в частности,



Р и с. 1. Изменение концентраций компоненты захваченных газов ${}^4\text{He}$, ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{36}\text{Ar}$, ${}^{86}\text{Kr}$ и ${}^{132}\text{Xe}$ в реголите "Луны-16" и "Луны-20" в зависимости от размеров фракций. Точка 83* отвечает среднему размеру фракции 0–83 мкм
1 — "Луна-16"; 2 — "Луна-20"

несколько повышенная величина показателя n для пород "Луны-20" может быть объяснена меньшей степенью радиационных нарушений ввиду меньшего периода времени облучения.

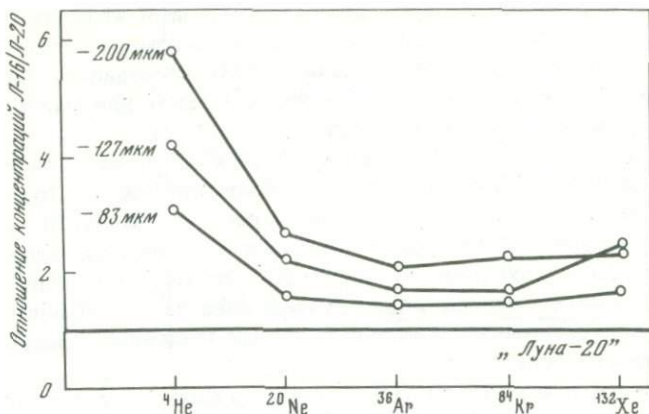
Из рис. 1 можно видеть, что содержание компоненты захваченных газов от ${}^4\text{He}$ до ${}^{132}\text{Xe}$ во всех фракциях реголита "Луны-16" выше, чем в реголите "Луны-20". На рис. 2 показаны усредненные по всей колонке величины концентраций газов в трех гранулометрических фракциях "Луны-16", нормированные по отношению к их концентрациям в соответствующих фракциях "Луны-20". Концентрация газов в образцах "Луны-20" принята равной 1. Концентрационные профили во всех гранулометрических фракциях "Луны-16" систематически ложатся выше соответствующих точек "Луны-20". Наблюдается весьма отчетливая тенденция в изменении относительной концентрации газов. Максимальное отклонение наблюдается для крупных фракций и минимальное для тонкой фракции, изменяясь от 3–5 раз для ${}^4\text{He}$ до 15–2 раз в случае Kr и Xe. Вероятно, этот факт можно объяснить сорбционными свойствами вещества. Частицы морского реголита способны сорбировать большие количества газов до состояния насыщения, чем частицы реголита материкового типа. Последние значительно легче теряют захваченные газы, осо-

бенно He и Ne. В противоположность наблюдаемому нами эффекту при сравнительной оценке относительной концентрации захваченных газов в брекчии 10021 по сравнению с валовой пробой 10087 наблюдалось обратное соотношение — максимальное отклонение измерено для наиболее тонкой фракции (5 мкм) и минимальное для грубой [4].

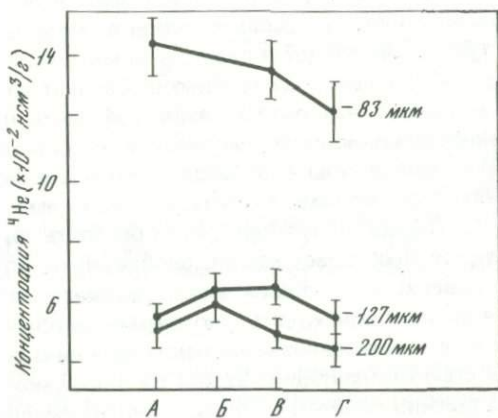
Вариации содержаний ^4He и ^{20}Ne в трех фракциях по глубине колонок "Луны-16" и "Луны-20" показаны на рис. 3 и 4 соответственно. Во всех фракциях и для всех без исключения изотопов в реголите "Луны-16" наблюдается слабая, но явно выраженная тенденция к снижению содержания газов с глубиной. Для проб реголита "Луны-20" подобной тенденции не наблюдается; измеренные вариации находятся в пределах колебаний содержания газов и не показывают какой-либо общей тенденции, присущей одновременно всем изотопам.

Элементный и изотопный состав захваченных газов. Как можно видеть из табл. 2, изотопные отношения $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$, $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ показывают значительные вариации в зависимости от размеров фракций. Эти вариации обусловлены главным образом присутствием космогенной компоненты, вклад которой в малораспространенные изотопы ^3He , ^{21}Ne и ^{38}Ar является существенным и может быть оценен с помощью метода корреляционных графиков. Следует указать, что такие процессы, как диффузионные потери газов и эффекты насыщения, оказывают определенное влияние на формирование изотопного состава захваченных газов. Захваченные газы в образцах реголита с разными минералогическими и морфологическими характеристиками имеют различный изотопный состав [1]. Период облучения частиц реголита солнечным ветром на много порядков превышает время, необходимое для достижения насыщения газами поверхностного слоя частиц реголита, поэтому за время экспонирования может происходить многократный обмен захваченных газов, в результате чего устанавливается некоторое динамическое равновесие между скоростью имплантации газов и их диффузионными потерями, что неизбежно должно привести к определенным смещениям в изотопном составе захваченных газов.

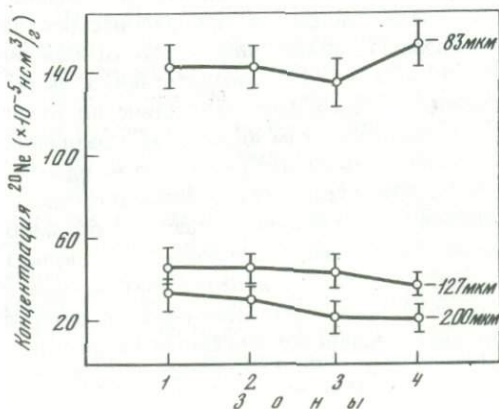
Метод корреляционных графиков, подробно изложенный в работе [1], позволяет получить оценку изотопного состава компоненты захваченных газов, а также содержание космогенной компоненты для малораспространенных изотопов. На рис. 5 и 6 показаны графики зависимости отношения $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ и $^{1/21}\text{Ne}$ для "Луны-16" и "Луны-20" соответственно, вычисленные с помощью метода наименьших квадратов. Большинство точек, соответствующих различным гранулометрическим фракциям и различной глубине отбора, расположены на прямой линии, что указывает на идентичный двухкомпонентный состав газов, состоящий из переменной смеси поверхностно-коррелируемой компоненты захваченных газов и объемно-коррелируемой компоненты космогенных газов. Возможность использования метода корреляционных графиков для разделения захваченных и космогенных газов основана на выполнении определенных условий, а именно постоянной скорости продуцирования космогенных газов и постоянства изотопных отношений $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}_{\text{захв.}}$ и $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}_{\text{косм.}}$ во всех



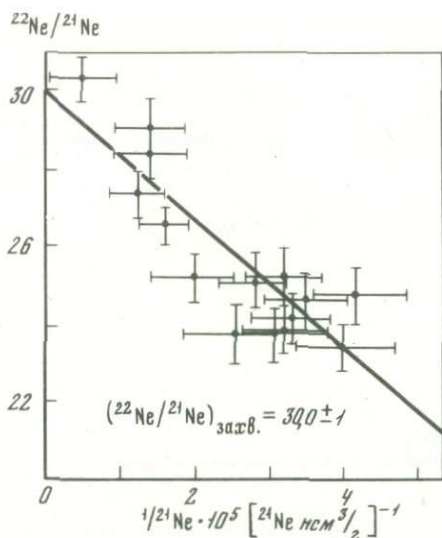
Р и с. 2. Нормализованные средние концентрации компоненты захваченных газов в трех гранулометрических фракциях "Луны-16". Концентрация газов в соответствующих фракциях "Луны-20" принята равной 1



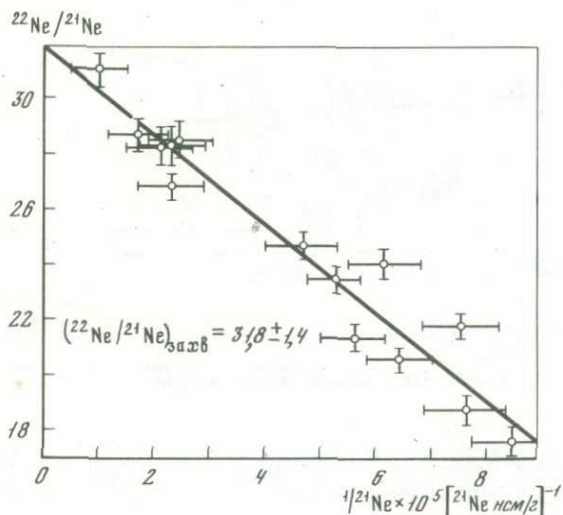
Р и с. 3. Вариации содержания ^4He в трех гранулометрических фракциях в зависимости от глубины отбора проб в колонке "Луны-16". Наблюдается общая тенденция к уменьшению содержания газов с глубиной от зоны А к зоне Г в интервале глубины 0–30 см



Р и с. 4. Изменения содержания ^{20}Ne в зависимости от глубины отбора проб в колонке "Луны-20". Глубина возрастает от зоны 1 к зоне 4 в интервале 0–20 см

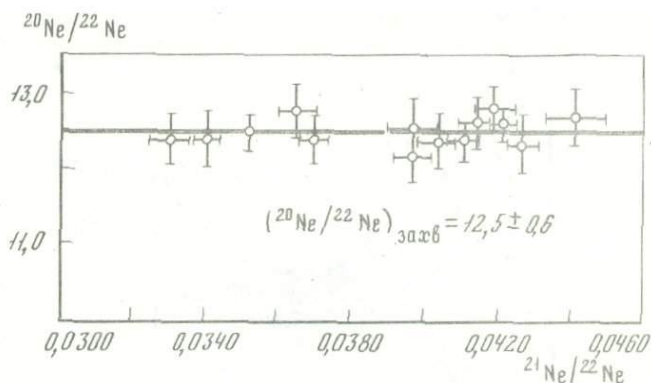


Р и с. 5. Корреляционный график зависимости отношения $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ от $1/^{21}\text{Ne}$. Корреляционная линия построена по точкам, отвечающим всем гранулометрическим фракциям, отобранным из четырех зон колонки "Луны-16". На этом и последующих графиках корреляционные линии получены с помощью метода наименьших квадратов



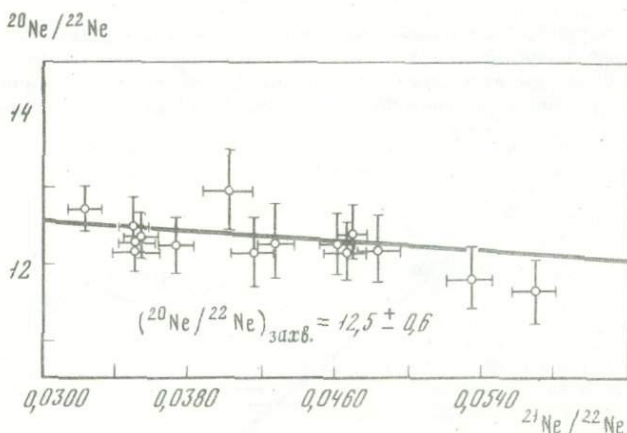
Р и с. 6. Корреляционный график зависимости отношения $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ от $1/^{21}\text{Ne}$ для "Луны-20". Использованы все фракции из четырех зон

гранулометрических фракциях. Это условие, вероятно, будет выполняться, если гранулометрические фракции не очень различаются по минералогическому и химическому составу, а также имеют одинаковую радиационную историю. Некоторые точки на графике находятся за пределами корреляционной линии, что, вероятно, обусловлено неприменимостью к ним вышеуказанного условия.



Р и с. 7. Корреляционный график зависимости отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ от отношения $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для "Луны-16".

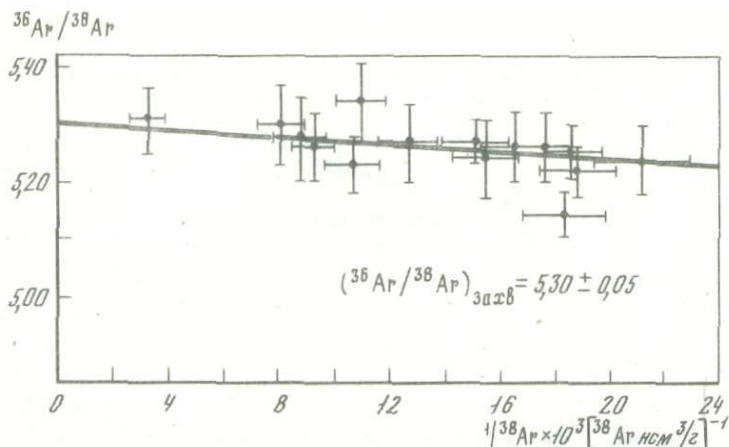
В расчетах использованы все фракции из четырех зон



Р и с. 8. Корреляционный график зависимости отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ от отношения $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для "Луны-20".

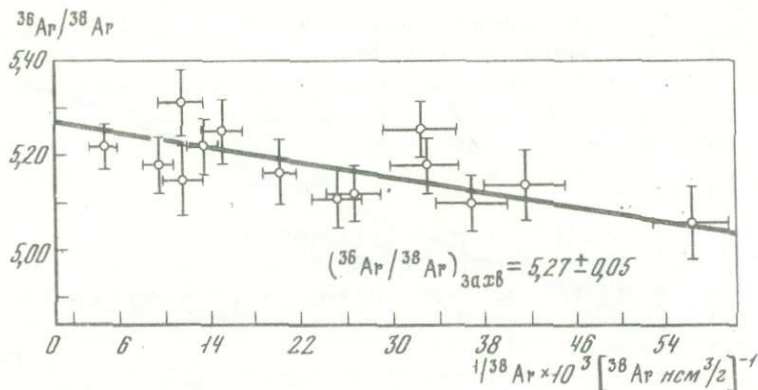
В расчетах использованы все фракции из четырех зон

В соответствии с работой точка пересечения корреляционного графика с осью ординат, отвечающая отношению $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne} = 30,0 \pm 1,0$, соответствует изотопному составу компоненты захваченного неона в реголите "Луны-16". Из величины наклона графика получаем значение космогенной компоненты $^{21}\text{Ne}_{\text{косм.}} = (59 \pm 6) \cdot 10^{-8} \text{ нсм}^3/\text{г}$, что отвечает радиационному возрасту реголита "Луны-16", равному 450 млн. лет, при скорости продуцирования $^{21}\text{Ne}_{\text{косм.}}$, равной $0,13 \cdot 10^{-8} \text{ нсм}^3/\text{г}$ за 1 млн. лет. Из аналогичного графика для "Луны-20" получаем $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}_{\text{захв.}} = 31,8 \cdot 1,4$ и $^{21}\text{Ne}_{\text{косм.}} = (51,6 \pm 7) \cdot 10^{-8} \text{ нсм}^3/\text{г}$ и соответственно радиационный возраст 280 млн. лет, при скорости продуцирования $^{21}\text{Ne}_{\text{косм.}} = 0,18 \cdot 10^{-8} \text{ нсм}^3/\text{г}$ за 1 млн. лет, оценка которой проводилась



Р и с. 9. Корреляционный график зависимости отношения $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ от $1/^{38}\text{Ar}$ для "Луны-16"

В расчетах использованы все фракции из четырех зон

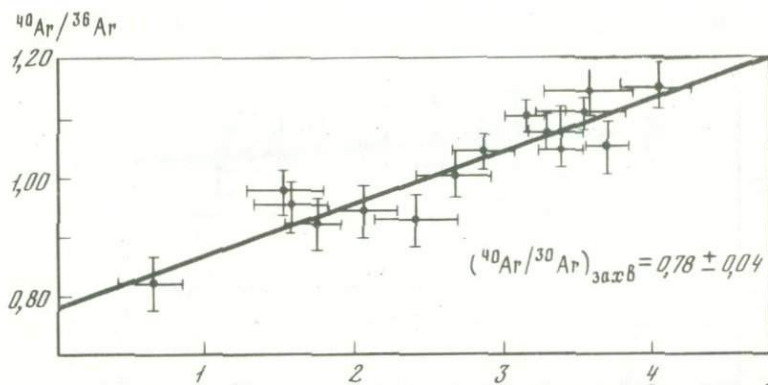


Р и с. 10. Корреляционный график зависимости отношения $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ от $1/^{38}\text{Ar}$ для "Луны-20"

Использованы все фракции из четырех зон

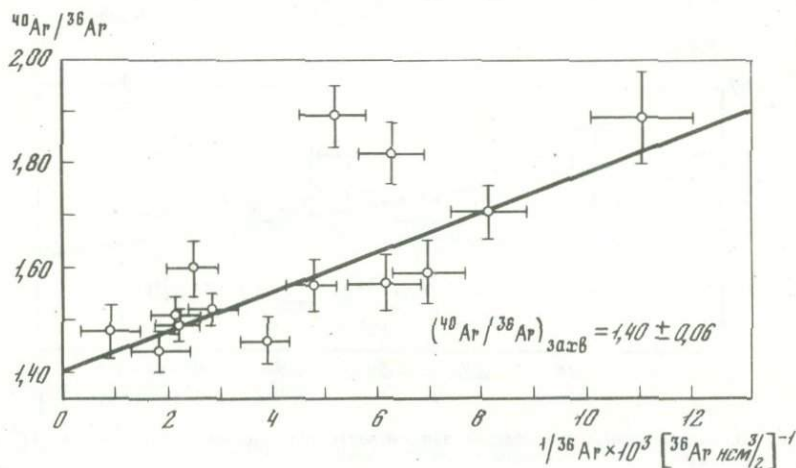
по формулам [8, 9]. Полученные величины согласуются с результатами определений этих отношений в образцах "Луны-20" [10] и коллекции "Аполлон" [2, 4, 5].

Из графиков отношений $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в зависимости от $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 7, 8) получаем отношения изотопов для компоненты захваченного неона $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{захв.}} = 12,5 \pm 0,6$ для "Луны-16" и $12,5 \pm 0,6$ для "Луны-20". Полученные отношения не различаются для обоих районов лунной поверхности и валовых проб реголита "Аполлона-11 и -12", но несколько ниже соответствующих отношений в ильмените из районов посадки "Аполлона-11 и -12" [2, 4]. Из корреляционных графиков (рис. 9, 10) зависимости $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ от $1/^{38}\text{Ar}$ получаем значения изотопных отношений



Р и с. 11. Корреляционный график зависимости отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от $1/^{36}\text{Ar}$ для "Луны-16"

В расчетах использованы все фракции из четырех зон



Р и с. 12. Корреляционный график зависимости отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от $1/^{36}\text{Ar}$ для "Луны-20"

В расчетах использованы все фракции, за исключением двух точек, отвечающих фракциям 200-мкм зоны 1 и 127 мкм зоны 3, показавших наибольшие отклонения

для компоненты захваченного аргона $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{\text{захв.}} = 5,30 \pm 0,05$ для "Луны-16" и $5,27 \pm 0,05$ для "Луны-20". Из графиков отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в зависимости от $1/^{36}\text{Ar}$ (рис 11, 12) получаем величины отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{захв.}} = 0,78 \pm 0,04$ и $1,40 \pm 0,06$ для "Луны-16" и "Луны-20" соответственно, которые существенно различаются для этих районов поверхности.

Изотопные отношения, откорректированные на примесь космогенной компоненты, соответствуют изотопному составу захваченной компоненты солнечного ветра, хотя и не отвечают истинному изотопному составу

Таблица 4

Средний изотопный состав компоненты захваченных газов в реголите "Луны-16", "Луны-20" и "Аполлона-11 и -12"

Отношение изотопов	"Луна-16"	"Луна-20"	"Аполлон-11"	"Аполлон-12"
$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	55±5	28±3	96±18	49–87
$^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$	3,6±0,4	3,0±0,6	6,8±2	5,1±0,7
$^{36}\text{Ar}/^{86}\text{Kr}$	6500±1500	6700±1200	5100±1200	4500±300
$^{86}\text{Kr}/^{132}\text{Xe}$	2,40±0,20	2,70±0,40	1,65±0,55	1,9±0,1
$^4\text{He}/^3\text{He}$	2700±100	2650±100	2720±90	2700
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	12,5±0,6	12,5±0,6	12,6±0,2	12,6±0,3
$^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$	30,0±1,0	31,8±1,4	31,0±1,2	30,8
$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	5,27±0,05	5,30±0,05	5,32	5,29±0,03
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	0,78±0,04	1,40±0,06	0,95±0,06	0,42±0,02

потока инертных газов в солнечном ветре. Это еще в большей степени относится к элементному составу. Отношения элементов показывают значительные вариации в образцах реголита, полученного из различных районов посадки станций, а также в различных гранулометрических фракциях. Это вызвано диффузионными потерями газов, различием сорбционных свойств лунных пород из различных районов, эффектом насыщения, эрозии и др. [2].

Относительная распространенность компоненты захваченных газов в реголите "Луны-16" выше, чем в "Луны-20". Аналогичная особенность наблюдается и для отношений элементов $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ и $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ (табл. 4). Отношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в образцах "Луны-16" изменяется от 60 до 49 при среднем значении 55. В образцах "Луны-20" соответственно от 26 до 31 при среднем значении 28, что согласуется с результатами работы [10]. Широкий диапазон вариаций отношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ наблюдался также для образцов "Аполлон". Максимальное значение было измерено в образцах "Аполлона-11" — около 100 для валовой пробы реголита и 230 в ильмените [1]. В образцах материковых пород "Аполлона-15 и -16" были измерены относительно низкие значения [5]. В работах [5, 9, 11] указано, что отношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ коррелирует с содержанием TiO_2 таким образом, что низкому содержанию TiO_2 соответствует более низкое отношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$.

В образцах "Луны-20" и "Аполлона-15 и -16" измерены наиболее низкие концентрации TiO_2 (0,5–1,15%) [12–14], которые коррелируют с низкими величинами отношений $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$. Для "Луны-20", вероятно, существенную роль может играть и такой фактор, как высокое содержание плагиоклаза, богатого кальцием. Как известно, плагиоклаз в ахондритах (звкритях) обладает плохой сохранностью He и Ne [15, 16]. Отношение $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ в образцах "Луны-20" также несколько занижено по отношению к реголиту "Луны-16" и варьирует в пределах 2,3–3,80 и 3,20–4,00

соответственно. Отношения других элементов в образцах обеих станций изменяются приблизительно в одинаковых пределах (табл. 4).

Проблема ^{40}Ar . Отношения $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ компоненты захваченного аргона идентичны для обоих районов и не отличаются от их отношений в образцах реголита из коллекции "Аполлон", а также в земной атмосфере. Полученное отношение несколько ниже величины, измеренной в образцах "Луны-20" [10]. Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ компоненты захваченного аргона существенно различаются для обоих районов и составляют $0,78 \pm 0,04$ и $1,40 \pm 0,06$ для "Луны-16" и "Луны-20" соответственно. Полученная величина совпадает с измеренной величиной этого отношения для реголита "Луны-20" [10]. Значительные вариации отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (от 0,3 до 7,6) измерены в образцах реголита из коллекции "Аполлон" [2,5, 17–20]. ^{40}Ar в лунном реголите представляет смесь не менее трех компонентов: — радиогенной, накопившейся в результате распада ^{40}K in situ, космогенной и компоненты, имплантированной вместе с солнечным ветром. Количество имплантированного ^{40}Ar намного превышает его количество, непосредственно присутствующее в корпускулярном потоке солнечного ветра, в котором отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 10^{-4}$ [21]. Измеренный в реголите ^{40}Ar не представляет истинную компоненту солнечного ветра.

Как было показано [1, 22], ^{40}Ar , измеренный в лунном реголите, представляет сорбированный из лунной атмосферы радиогенный ^{40}Ar , образовавшийся при распаде ^{40}K в лунных породах. Поступивший в лунную атмосферу ^{40}Ar ионизируется под действием ультрафиолетового излучения или в результате обмена зарядом с ионами солнечного ветра. Время жизни нейтральных атомов в атмосфере по отношению к процессам ионизации около 0,5 лет и намного меньше времени их жизни по отношению к скорости диссипации. Образовавшиеся ионы ускоряются в электромагнитном поле солнечного ветра, частично возвращаются на поверхность Луны и захватываются в реголите [19, 23]. Измеренное в реголите отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ представляет сложную функцию многих процессов: скорости дегазации Ar из лунных пород, вариаций интенсивности потока ионов ^{36}Ar солнечного ветра, вариаций электромагнитного поля, селенографической широты и долготы положения пробы, сорбционной способности пород, эффекта насыщения, диффузионных потерь и др.

Рассмотренная модель в наибольшей степени позволяет объяснить происхождение избыточного ^{40}Ar в лунном реголите, хотя не все исследователи согласны с подобной трактовкой [24, 25]. В связи со сложностью и многообразием процессов, участвующих в формировании отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, в настоящее время не имеется достаточно экспериментальных данных для того, чтобы установить причины наблюдаемых вариаций в конкретных пробах. Для решения подобных вопросов необходимо иметь данные о радиационной обстановке в данном конкретном районе и более детально выяснить зависимость вариаций отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от тех или иных конкретных факторов.

Вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в пробах реголита из коллекции "Аполлон" обсуждались в ряде работ [18–20]. Широкий диапазон вариаций

отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (от 0,3 до 7,5) измерен в пробах реголита, отобранных на поверхности и на различной глубине колонок, причем более чем трехкратные вариации измерены в образцах керна "Аполлона-15" в интервале глубины до 1 м [20, 26] и "Аполлона-16" в интервале до 2 м [20]. В среднем постоянное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ наблюдается на поверхности в пределах нескольких сотен метров и по глубине колонок в интервале 10–15 см [20].

В образцах реголита "Луны-16" и "Луны-20" отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ существенно различаются между собой, однако при этом не было обнаружено какой-либо тенденции зависимости отношения от глубины в обеих исследованных колонках. Наблюдаемые вариации в зависимости от размеров фракций полностью объясняются присутствием радиогенного ^{40}Ar . Более высокое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в реголите "Луны-20" можно объяснить двумя факторами: широтным эффектом и влиянием локальной атмосферы. Место посадки "Луны-20" лежит на 120 км севернее района посадки станции "Луна-16". Эффективность ресорбции газов из лунной атмосферы возрастает от экватора к полюсу [23], что приводит к некоторому увеличению концентрации ресорбированного ^{40}Ar в реголите при прочих равных условиях.

В соответствии с рассматриваемой моделью [23] ресорбция ^{40}Ar происходит в основном из локальной атмосферы, не подвергнувшейся диффузионному рассеиванию, характерной для данного района. В этой связи вариации содержания ^{40}Ar в атмосфере будут отвечать вариациям его концентрации в местных породах и оказывать решающее влияние на локальные вариации отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Более древние материковые породы из района посадки "Луны-20" создают более высокий поток радиогенного ^{40}Ar в атмосферу и как следствие — более высокую концентрацию ресорбированных в реголите атомов ^{40}Ar . При отсутствии значительных вариаций в потоке ионов ^{36}Ar солнечного ветра будет наблюдаться постоянное в некоторых пределах отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, характерное для данного района лунной поверхности. Этот вывод подтверждается результатами измерений отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в образцах керна "Аполлона-16", состав пород которого приближается к составу пород "Луны-20". Измеренное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ компоненты захваченного аргона в пределах всей глубины колонки "Аполлона-16" и на поверхности этого района, за исключением единичных случайных выбросов, оставалось постоянным и равным в среднем 1,3 [20], что лишь немного ниже величины отношения, измеренного в реголите "Луны-20".

Постоянство отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в районах посадки обеих станций позволяет сделать вывод о спокойной радиационной обстановке в этих районах лунной поверхности в период формирования реголита и отсутствии выбросов в значительных количествах продуктов грунта из других районов, в том числе и примеси материковых пород в реголите "Луны-16".

Автор выражает свою искреннюю благодарность Л.С. Тарасову и А.В. Иванову за подготовку образцов и постоянную помощь в работе и А.Ч. Хуршуту за помощь в проведении масс-спектральных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов А.П.* Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией "Луна-20". — *Геохимия*, 1972, № 7, с. 763—774.
2. *Дюрро Л., Журе К., Бибринг Ж.Р., Менье Р., Моретт М.* Радиационные нарушения и структура, регистрируемые с высоким разрешением в зернах из тонких фракций грунта "Луна-16". — В кн.: *Лунный грунт из Моря Изобилия*. М.: Наука, 1974, с. 430—435.
3. *Bansal V.M., Church S.E., Gast P.W., Hubbard N.J., Rhodes J.M., Wiesmann H.* The chemical composition of soil from the Apollo 16 and Luna 20 sites. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, 17, p. 29—35.
4. *Baur H., Frick U., Funk H., Schultz L., Signer P.* Thermal release of helium, neon and argon from lunar fines and minerals — In: *Proc. Third Lunar Sci. Conf.*, 1972, 2, p. 1947—1966.
5. *Bogard D.D., Nyquist L.E.* $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ variations in Apollo 15 and 16 regolith. — In: *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf.*, 1973, 2, p. 1975—1985.
6. *Clayton D.D.* Principles of stellar evolution and nucleosynthesis. McGraw-Hill, 1968.
7. *Eberhardt P., Geiss J., Graf H., Grögler N., Krähenbühl U., Schwaller H., Schwarzmüller, Stettler A.* Trapped solar wind noble gases, exposure age and K/Ar age in Apollo 11 lunar fine material. — In: *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 1970, 2, p. 1037—1070.
8. *Eberhardt P., Geiss J., Graff H., Grögler N., Mendia M.D., Mörgeli M., Schwaller H., Stettler A.* Trapped solar wind noble gases in Apollo 12 lunar fines 12001 and Apollo 11 breccia 10046. — In: *Proc. Third. Lunar Sci. Conf.*, 1972, 2, p. 1821—1856.
9. *Frick U., Baur H., Funk H., Phinney D., Schafer Chr., Schultz L., Signer P.* Diffusion properties of light noble gases in lunar fines. — In: *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf.*, 1973, 2, p. 1987—2002.
10. *Heymann D., Lakatos S., Walton J.R.* Inert gases in a terra sample: measurements in six grain-size fractions and two single particles from Luna 20. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, p. 875—885.
11. *Heymann D., Mazor E., Anders E.* Ages of calcium-rich achondrites, I, Eucrites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, 32, p. 1241—1268.
12. *Heymann D., Yaniv A.* ^{40}Ar anomaly in lunar samples from Apollo 11. — In: *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 1970, 2, p. 1261—1267.
13. *Heymann D., Yaniv A., Lakatos S.* Inert gases in twelve particles and one "dust" sample from Luna 16. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, 13, p. 400—406.
14. *Hintenberger H., Weber H.W.* Trapped rare gases in lunar fines and breccias. — In: *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf.*, 1973, 2, p. 2003—2019.
15. *Hintenberger H., Weber H.W., Takaoka N.* Concentrations and isotopic abundances of the rare gases in lunar matter. — In: *Proc. Second Lunar Sci. Conf.*, 1971, 2, p. 1607—1625.
16. *Hintenberger H., Weber H.W., Voshage H., Wänke H., Begemann F., Wlotzka F.* Concentration and isotopic abundances of the rare gases, hydrogen and nitrogen in Apollo 11 lunar matter. — In: *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 1970, 2, p. 1269—1282.
17. *Hübner W., Heymann D., Kirsten T.* Inert gas stratigraphy of Apollo 15 drill core section 15001 and 15003. — In: *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf.*, 1973, 2, p. 2021—2036.
18. *Kirsten T., Müller O., Steinbrunn F., Zähringer J.* Study of the distribution and variation of rare gases in lunar material by a microprobe technique. — In: *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 1970, 2, p. 1331—1344.
19. *Kirsten T., Steinbrunn F., Zähringer J.* Location and variation of trapped gases in Apollo 12 lunar samples. — In: *Proc. Second Lunar Sci. Conf.*, 1971, 2, p. 1643—1650.
20. *Manka R.H., Michel F.C.* Lunar atmosphere as a source of lunar surface elements. — In: *Proc. Second Lunar Sci. Conf.*, 1971, 2, p. 1717—1728.
21. *Megrué G.H.* Rare gas chronology of calcium-rich achondrites. — *J. Geophys. Res.*, 1966, 71, p. 4021—4027.

22. *Vinogradov A.P., Zadorozhny I.K.* Rare gases in regolith and fragments of rocks supplied by the automatic station Luna 20. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 2065–2077.
23. *Walton J.R., Lakatos S., Heymann D.* Distribution of inert gases in fines from the Cayles-Descartes region. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 2079–2095.
24. *Wänke H., Baddenhausen H., Dreibus G., Jagoutz E., Kruse H., Palme H., Spettel B., Teschke F.* Multielement analyses of Apollo 15, 16 and 17 samples and the bulk composition of the Moon. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1461–1481.
25. *Yaniv A., Heymann D.* Atmospheric ⁴⁰Ar in lunar fines. — In: Proc. Third Lunar Sci. Conf., 1972, 2, p. 1967–1980.
26. *Yaniv A., Taylor G.J., Allen S., Heymann D.* Stable rare gas isotopes produced by solar flares in single particles of Apollo 11 and Apollo 12 fines. — In: Proc. Second Lunar Sci. Conf., 1971, 2, p. 1705–1715.

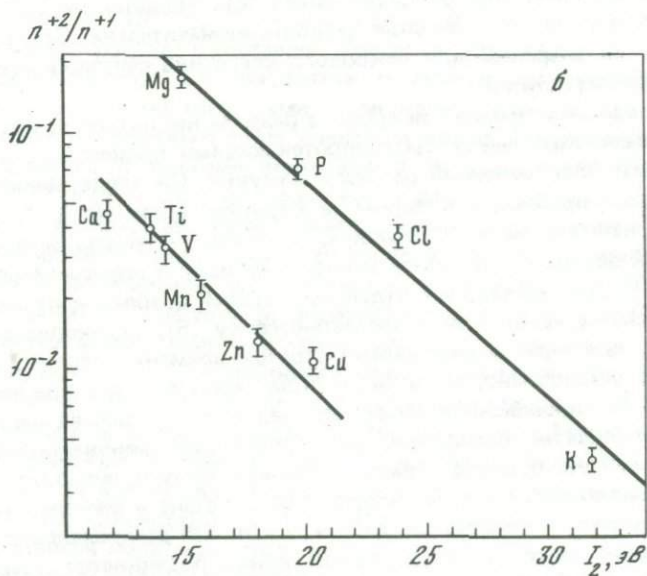
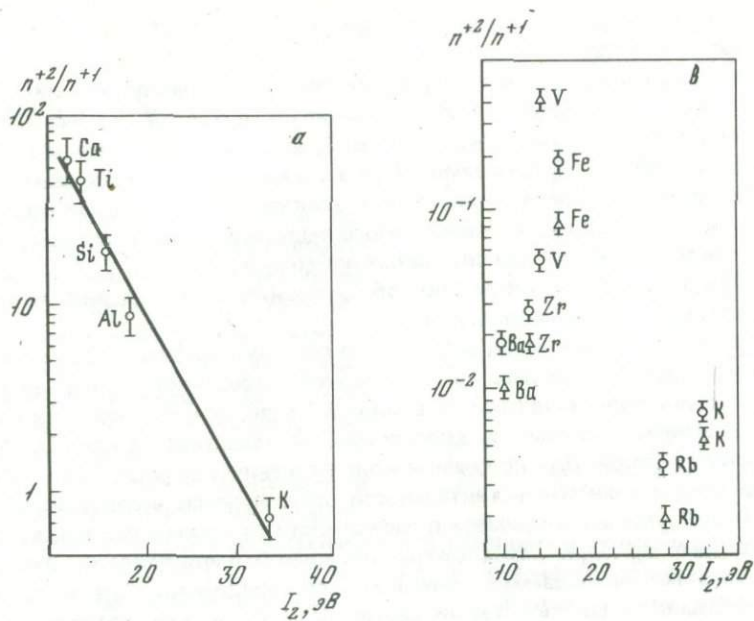
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Г. И. РАМЕНДИК, М. С. ЧУПАХИН

Масс-спектрометрия в применении к анализу твердых тел — это комплекс физических методов, основанных на разделении ионов по массам, но отличающихся друг от друга способами образования ионов. Заряженные частицы образуются при взаимодействии с веществом искрового разряда, лазерного излучения, первичного ионного пучка или высокоэнергетических электронов.

В Советском Союзе развитие масс-спектрометрических методов элементного анализа твердых тел связано с именем академика А.П. Виноградова, по инициативе и под непосредственным руководством которого в течение многих лет проводились работы по совершенствованию и использованию, в частности, метода искровой масс-спектрометрии. Искровая масс-спектрометрия обладает уникальными характеристиками. Ее абсолютная и относительная чувствительность составляют соответственно 10^{-12} г и $10^{-7}\%$, при этом обеспечивается одновременная регистрация нескольких десятков элементов, содержащихся в анализируемом твердом теле [8]. Этот метод отличается большой универсальностью: с его помощью выполнены исследования геологических и космохимических образцов, в том числе и лунного грунта, доставленного на Землю советскими автоматическими станциями "Луна-16", "Луна-20" и "Луна-24", а также американскими кораблями "Аполлон"; разработаны способы высокочувствительного анализа тонких полупроводниковых пленок и замороженных жидкостей, осуществляются исследования распределения примесей на поверхности и в объеме твердого тела.

Для локального анализа областей диаметром 10–100 мкм хорошо зарекомендовал себя масс-спектрометрический метод с лазерным ионным источником [1]. С помощью вторичной ионно-ионной эмиссии в настоящее время достигнуто рекордное разрешение по глубине (около 30 \AA) при проведении послойного масс-спектрометрического анализа. Этот метод является структурно чувствительным [7], а также позволяет получить сведения о физико-химических процессах, происходящих на поверхности твердого тела. Перечисленные методы применяются для определения среднего содержания и закономерностей распределения в образце широкого круга элементов, в том числе и газообразующих примесей. Однако последняя задача более успешно решается масс-спектрометрическим методом электронно-ионной эмиссии [2]. Таким образом, масс-спектрометрические методы, взаимно



Р и с. 1. Отношение содержания двухзарядных ионов к однозарядным
 а — при малой; б — при средней; в — при большой емкости отсечки

дополняя друг друга, позволяют получить большой объем информации о составе и свойствах твердых тел.

Дальнейший прогресс в этой области масс-спектрометрии нами связывается с фундаментальными исследованиями процессов, происходящих при взаимодействии ионов, квантов света, электронов с твердым телом и с образовавшейся из него плазмой. При этом необходимо установить:

1. Возможно ли достижение полной адекватности соотношения ионов в ионном пучке составу анализируемого вещества, а также каковы причины его систематических или случайных изменений.

2. При каких условиях разброс образующихся ионов по энергиям может достигать минимальной величины.

В настоящее время несоответствие по составу образующегося ионного пучка исследуемому образцу корректируется введением коэффициентов относительной чувствительности, а большой разброс ионов по энергиям — использованием сложных и дорогостоящих масс-анализаторов с двойной фокусировкой. Для получения количественных результатов коэффициенты относительной чувствительности определяются экспериментально для каждой отдельной примеси в зависимости от основы вещества и для конкретного прибора. Предложено несколько эмпирических формул, связывающих наблюдаемые значения коэффициентов относительной чувствительности со свойствами вещества, такими, как теплота сублимации атомов и потенциалы их ионизации. На практике, однако, полученные значения этих коэффициентов, как правило, не воспроизводятся, и поэтому их фактическая ценность незначительна. Большой разброс ионов по энергиям для искрового источника считается его традиционной характеристикой.

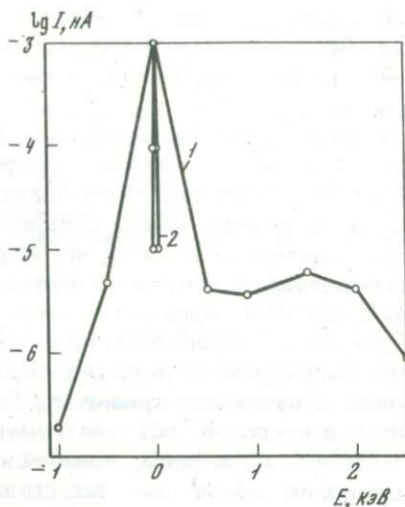
При исследовании физики искрового разряда нас интересовали прежде всего вопросы управления быстропротекающими процессами, которые сопровождают электрический разряд в вакууме. Он представляет собой нестационарный процесс, в котором за короткое время (10^{-6} с) изменяются как напряжение на электродах, так и ток, проходящий через межэлектродный зазор. В результате условия ионизации атомов не остаются постоянными. Для выделения отдельных стадий разряда и их изучения нами предложено использовать емкость-отсечку [5], служащую для прерывания разряда через определенный отрезок времени после его начала. В результате установлено, что в "коротком" искровом разряде за время порядка 10^{-8} с небольшому объему исследуемого вещества передается значительная энергия, вследствие чего происходит равновероятная атомизация. При этом переход атомов в газовую фазу происходит, минуя стадию расплавления вещества. Атомы, поступившие в межэлектродный зазор, ионизируются, и образуется плазма, в которой распределение интенсивности одно-, двух- и трехзарядных ионов подчиняется уравнению Саха—Ленгмюра [4], что подтверждается полученными отношениями интенсивности двухзарядных к однозарядным ионам для различных элементов. Их зависимость от второго потенциала ионизации атомов представлена на рис. 1а [5]. С помощью этого графика удастся определить параметры плазмы: эффективную температуру T^* и концентрацию N^* электронов. Полученные значения позволяют рассчитать плотность ней-

Р и с. 2. Энергетическое распределение ионов, образующихся в искровом разряде, при большой (кривая 1) и малой (кривая 2) длительности разряда

тральных атомов в плазме, и, поскольку из масс-спектра содержание ионов различных зарядностей известно, можно определить действительную концентрацию примесей в твердом теле, а следовательно, коэффициенты относительной чувствительности для конкретных условий эксперимента.

При увеличении длительности разряда происходит локальный разогрев вещества и его расплавление, что приводит к селективному испарению атомов пробы и, следовательно, к изменению структуры масс-спектра. В результате этого выделяются отдельные группы элементов, каждой из которых соответствует собственное значение T^* и N^* , как это представлено на рис. 1, б. И наконец, когда длительность разряда возрастает до $n \cdot 10^{-6}$ с, установить какую-либо закономерность связи состава плазмы разряда с составом образца не удастся, что и приводит к невозпроизводимости коэффициентов относительной чувствительности (см. рис. 1, в). Кроме того, нами установлена связь между длительностью разряда и энергетическим спектром ионов. Сокращение времени разряда привело к резкому уменьшению разброса ионов по энергиям (рис. 2) [9]. Как следует из приведенных данных, исследование физики искрового разряда, целенаправленное управление условиями его протекания позволяют решить проблему воспроизводимого получения коэффициентов относительной чувствительности на уровне 6–10% и существенно (до 50 эВ) снизить энергетический разброс ионов. К аналогичному выводу можно прийти и при внимательном рассмотрении результатов, полученных в масс-спектрометрии с лазерным ионным источником.

Известно, что первые попытки использования лазеров в масс-спектрометрии оказались малообещающими (см. [3], глава 14), однако после создания лазерных устройств с модулируемой добротностью ситуация изменилась, так как представилась возможность получения коротких импульсов света мощностью до 10^9 Вт/см² и благодаря этому была достигнута степень ионизации плазмы, близкая к 100% [1]. По-видимому, при уменьшении плотности светового потока, воздействующего на вещество, и сохранении малой длительности импульса существенно снизится и энергетический разброс образуемых ионов. Такое заключение можно распространить и на метод электронно-ионной эмиссии, так как взаимодействие пучка высокоэнергетических электронов с поверхностью твердого тела во многом аналогично действию искрового разряда в вакууме.



Поэтому в последнее время интенсивно развивается метод импульсной электронно-ионной масс-спектрометрии [6] с целью получения более точных результатов, чем при непрерывном воздействии электронного луча на пробу.

В методе вторичной ионно-ионной эмиссии разброс ионов по энергиям около 30 эВ, однако разброс коэффициентов относительных чувствительностей часто достигает трех порядков величины. Кроме того, в масс-спектре вторичных ионов содержится большое количество многоатомных и комплексных ионов, что затрудняет аналитическое использование этого метода. Если в этом методе реализовать импульсный характер взаимодействия первичного ионного пучка с мишенью-образцом, роль вторичных факторов, ответственных за сложную картину масс-спектров и невоспроизводимость коэффициентов относительной чувствительности, должна существенно снизиться. Таким образом, исследования, проведенные в искровой масс-спектрометрии, могут привести к глубоким последствиям в лазерном, ионно-ионном и электронно-ионном способах образования ионов при исследовании твердых веществ. Для этого необходимо на анализируемую пробу воздействовать короткими (до $10^{-8} - 10^{-9}$ с) импульсами электронов, светового потока или ионов, несущими энергию до $10^9 - 10^{11}$ Вт/см². В результате может быть достигнута практически 100% ионизация атомов анализируемого вещества, существенно упростится масс-спектр, так как будут исключены ответственные за это вторичные процессы теплового воздействия на твердый образец, будет достигнуто высокое разрешение по глубине (до 30—50 Å) и локальность на площади (порядка 1 мкм). Можно также уменьшить разброс ионов по энергиям до 30 эВ или меньше.

Для дальнейшего развития методов элементного анализа и масс-спектрометрии твердого тела два следствия, вытекающих из этой работы, представляются особенно существенными. Достижение 100%-ной ионизации анализируемого вещества позволит разработать безэталонные методы исследования твердых веществ, а малый разброс ионов по энергиям дает возможность существенно упростить аппаратное оформление. Вместо сложных приборов с двойной фокусировкой можно будет использовать масс-спектрометры квадрупольного или монопольного типа. Если принять во внимание, что каждый из рассмотренных способов ионнообразования имеет свои особенности, что обычно отражается в масс-спектрах, то очевидно, что при их совместном использовании можно получить очень большой объем информации о составе и свойствах твердых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быковский Ю.А., Басова Т.А., Белоусов В.И., Гладской В.М., Горшков В.В., Дегтярев В.Г., Лаптев И.Д., Неволин В.Н. О возможности безэталонного количественного анализа твердых тел на масс-спектрометре с лазерным источником ионов. — Журн. техн. физики, 1976, 46, с. 1338.
2. Лакомский В.И., Смилян О.Д. Некоторые особенности проведения локального масс-спектрального анализа металлов на содержание газовых примесей. — В кн.: Методы определения газов в металлах и сплавах. М., Металлургия, 1971, с. 115.

3. Масс-спектрометрический метод определения следов металлов. М.: Мир, 1975.
4. Рамендик Г.И., Держиев В.И. Физика искрового разряда в вакууме и проблема количественного масс-спектрометрического анализа. — Журн. аналит. химии, 1977, **32**, с. 1416.
5. Рамендик Г.И., Держиев В.И., Гуцин В.Н., Чупахин М.С. Энергетическое распределение ионов, образованных при электрическом пробое вакуумного промежутка. — Докл. АН СССР, 1975, **221**, с. 1076.
6. Смиян О.Д. Исследование явления высоковольтной электронно-ионной эмиссии для исследования состава твердых тел с помощью масс-спектрометра. — В кн.: Тезисы докладов на Второй Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии. Л.; Наука, 1974, с. 43.
7. Черепин В.Т., Васильев М.А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1975.
8. Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972.
9. Чупахин М.С., Рамендик Г.И., Держиев В.И., Тацкий Ю.Г., Поталов М.А. Способ достижения равновероятной ионизации атомов в искровом вакуумном разряде. — Докл. АН СССР, 1973, **210**, с. 1074.

К ИСТОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЛУНЫ

К. П. ФЛОРЕНСКИЙ, А. В. ИВАНОВ, А. Т. БАЗИЛЕВСКИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Едва ли не наибольшими изменениями, происшедшими в сознании геологов нашей страны за последние тридцать лет, следует считать изменения, вызванные широким применением методов геохимии изотопов, тесно связанным с именем Александра Павловича Виноградова. Не говоря о прояснении многих петрогенетических взаимоотношений, достаточно вспомнить хотя бы только метод изотопной геохронологии, применение которого раздвинуло область исторической геологии от низов фанерозоя, т.е. от 600 млн. лет, в 3—4 раза почти до границы протерозоя и архея (около 2,5 млрд. лет назад). Положение образцов горных пород, имеющих возраст до 3,5 млрд. лет, в общей истории Земли все еще остается недостаточно ясным; история архея представляется фрагментарной и скорее относится к геологической археологии.

Наиболее существенные результаты, характеризующие начальные условия геологической истории планет, получены при изучении Луны, на поверхности которой преобладают горные породы с возрастом 3—4 млрд. лет. Таким образом, изучение Луны космическими средствами следует рассматривать как крупнейшее наступление на геологическое время, без которого вряд ли удастся понять первооснову, определяющие всю последующую историю земной коры. История Луны является фактически естественным путем для продолжения истории Земли вглубь, к самым истокам формирования облика планеты.

Наиболее существенным выводом, который можно видеть при рассмотрении сравнительной истории Земли и Луны, следует считать то, что геологические процессы, развитые на поверхности обеих планет в течение последних 3 млрд. лет, в общем незначительно меняют свои особенности. Эволюция принципиального облика планеты за это время относительно невелика, что позволяло геологам широко пользоваться принципом актуализма. Лишь в основании нижнего докембрия Земли можно предполагать ряд особенностей в развитии тектоники и характере геохимических процессов, которые требуют признания особых, несомкнутых с современными условий.

При изучении Луны мы впервые встречаемся с беспорностью этого требования и видим, что облик планетного тела в основном определяется уже в ранний период развития специфических процессов, угасающих в

дальнейшей истории. Сейчас, хотя и нет бесспорных доказательств того, что ранняя история Земли подобна лунной, представляется логически неизбежным допускать близкий ход развития при становлении верхних оболочек планет и, во всяком случае, учитывать пример развития Луны при попытках воссоздать древнейшие этапы развития Земли. Ярким отличием Луны является широкое развитие кольцевых структур всех размеров. Поэтому усилия исследователей более 100 лет направлены на стремление расшифровать природу кратерообразования как основного фактора развития ее поверхности с древнейших времен. В зависимости от решения этого основного вопроса резко меняются схемы общего развития Луны.

ПРИРОДА КРАТЕРООБРАЗОВАНИЯ ЛУНЫ И КРАТЕРНЫЙ МОРФОЛИТОГЕНЕЗ

После получения космических снимков Марса ("Марс-4,5", "Маринер-6,7,9") и Меркурия ("Маринер-10"), установивших широкое развитие кратеров на древнейших участках поверхности планет, интенсивное кратерообразование не может рассматриваться как курьезная особенность Луны, а приобрело всепланетное значение. Со всей серьезностью можно говорить об импактной стадии (как ее назвал А.П. Виноградов) развития всех планет земной группы, которая неминуемо наложила свой отпечаток на все последующее геологическое и геохимическое развитие планет. Признание эндогенной (вулканической), или баллистической (метеоритной), гипотезы кратерообразования, по существу, в какой-то степени должно согласоваться с признанием первичности горячего (в духе гипотезы Канта—Лапласа) или холодного происхождения планеты (как это представляли О.Ю. Шмидт, В.И. Вернадский, А.П. Виноградов и большинство современных геохимиков и астрономов). Разумеется, что говоря о кратерообразовании в планетарном масштабе как о едином ведущем морфолитогенетическом процессе, типичном для определенной стадии развития планет, вовсе не следует забывать о других типах кратеров, которые могут несомненно иметь место как частные случаи, усложняющие понимание основного процесса. К сожалению, спор, который продолжается до последнего времени¹, в существенной части поддерживается нечеткой методической постановкой вопроса в целом. Слишком часто путаются два вопроса, имеющие вполне самостоятельное значение: первичное происхождение кратерной формы и условия ее последующей эволюции. Между тем здесь следует рассматривать два различных процесса, которые могут происходить под действием различных исходных факторов.

¹ В связи с этим уместно вспомнить ответ акад. М.В. Келдыша на вопрос корреспондента на пресс-конференции после посадки автоматической станции "Луна-9". Вопрос: В чей огород брошен камешек, видный на лунной фотографии, — в лагерь ученых-метеоритчиков или вулканологов?

О т в е т: Я думаю, что они еще имеют возможность перебрасывать этот камешек друг другу.

С одной стороны, после установления крупнейших полей базальтовых пород, образовавших равнины лунных морей, и детального изучения образцов лунных пород широкое развитие вулканических процессов на Луне установлено со всей определенностью. Также несомненна приуроченность жидких лавовых излияний к днищам многих крупных кратерных образований. С другой стороны, изучение морфологии кратерных форм позволяет утверждать их однотипное первичное происхождение в результате приповерхностного взрыва, что хорошо согласуется с метеоритной гипотезой. Процессы кальдерообразного опускания или выравнивания днища кратеров, как и заполнения их лавой, являются вторичными по отношению к возникновению основной формы. Следовательно, вопрос заключается именно в установлении генезиса кратерных взрывных форм рельефа, имеющих планетарное, глобальное развитие, и в выяснении их соотношений с проявлениями лунного вулканизма.

Как известно, на основании детального статистического изучения распределения кратеров по размеру и пространственному распространению, проводившегося как американскими [54, 74, 111], так и советскими [31, 38, 42, 44] исследователями, вся совокупность лунных кратеров от размеров в несколько микрон до сотен километров в диаметре объединяется в единый закономерный ряд. Кратеры распределены случайным образом на поверхности разных геологических формаций, причем плотность кратеров тем больше, чем больше возраст этих формаций. По распределению диаметров кратеров ряд соответствует распределению размеров метеоритных тел [21, 23, 104]. К сожалению, многие работы подобного рода обесцениваются отсутствием анализа геологической обстановки района и учетом возможного омоложения рельефа, и поэтому их выводы требуют поправок. Достаточно указать хотя бы на то, что, по нашим данным, только развитие склоновых процессов приводит к сокращению времени существования кратеров и уменьшению их числа в 5—8 раз на крутых склонах по сравнению с горизонтальной поверхностью. Твердо установлено, что наиболее мелкие члены этого непрерывного ряда (начиная от микрократеров на отдельных частицах лунного грунта и до кратеров диаметром в несколько километров) в большинстве случаев отношения к вулканизму не имеют и являются результатом ударного кратерообразования. В то же время совершенно правы те исследователи, которые указывают на следы многоэтапности в развитии отдельных крупных кратерных форм, на несоответствие количества лавового материала, заливающего днище кратера, процессу ударного кратерообразования и на признаки выплавления базальтовых расплавов со значительных глубин [28, 33, 37, 45, 50]. Попытки связать кратерообразование с явлениями вулканических взрывов по типу мааров, помимо противоречий со статистическими закономерностями, встречают и другие возражения. Дело в том, что кратерообразование на Луне идет непрерывно таким образом, что новые взрывные кратеры возникают повсеместно и случайно вне зависимости от геологического субстрата, что не соответствует типичной для вулканизма локализации процессов во времени и пространстве. Кроме того, для возникновения вулканического взрыва (эксплозивного извержения) необходима высокая газонасыщенность лавы при достаточной

206

ее вязкости. Так, на Земле в лаве содержание летучих (главным образом воды и углекислого газа) должно превышать 1—2% по весу. Реальное содержание воды в земных лавах при взрывах составляет 4—5% по весу [25].

Основная подъемная сила магмы в приповерхностных условиях — газосодержание, и подъем ее совершается по принципу газ-лифта. При этом лава на Земле доходит до вершины стратовулкана. На Луне уровень лавы, как правило, ниже уровня окружающей местности, что противоречит возможной газонасыщенности лавы и ее возможной взрывной активности, известно лишь несколько исключительных случаев кратеров типа Варгентин, где лава заливает кратер выше подошвы внешнего склона его вала. Прямое изучение лунных образцов указывает на кристаллизацию всех лунных пород в условиях резкого дефицита летучих компонентов. Ничтожное содержание углерода, практическое отсутствие гидратированных минералов, трехвалентного железа и недостаток других летучих соединений прямо говорит о высокой сухости лунной магмы. Важно отметить, что такая дегазированность типична для обоих главных типов лунных пород: как древних материковых, так и более молодых морских базальтов. Высокая железистость лунных базальтов и все геоморфологические наблюдения указывают на типичную для Луны низкую вязкость и высокую текучесть большинства лавовых излияний. Лавы спокойно растекаются по поверхности при незначительных углах наклона и способны заливать пространства пониженных участков рельефа при ведущем значении трещинных излияний.

Характерной особенностью лунного вулканизма следует признать спокойные излияния жидкой и ненасыщенной газами лавы, которая обладает ничтожной подъемной силой и проявляется только в самых низких уровнях рельефа. В подобных условиях можно ожидать взрывные извержения разве только гавайского типа, который никак не соответствует процессам глобального кратерообразования, типичного для поверхности Луны в целом. Вулканические аппараты центрального типа, с кратером, возникшим под воздействием чисто эндогенных факторов, в этих условиях следует искать среди мелких кратерочков на вершинах холмов (возможно, вдоль трещин среди цепочек кратеров) и в других четких проявлениях локального вулканизма, как, например, лавового заполнения крупных ударных кратеров диаметром более 20—30 км типа днища Альфонса [20]. Примерами таких вулканических аппаратов считаются кратер Арат-СА в Море Ясности [72], D-Кальдера, которая находится на вершине пологого купола, сложенного материалами морского типа [64], шлаковые конуса в юго-восточной части Моря Ясности [103] и ряд подобных образований, описанных ранее, диаметр которых, по-видимому, не выходит за пределы первых километров. Это явление иного порядка.

Если мы откинем предвзятость мнений исследователей, в целом несомненно, что в явлении глобального кратерообразования мы находим систему разнородных признаков, которые указывают на два различных процесса, и надо четко разделять процесс самого взрывного ударного кратерообразования и процесс последующей эволюции возникшей формы.

Последняя в небольших (менее 15–20 км) кратерах обычно идет только в направлении экзогенной деструкции, а в более крупных (более 20 км) в определенных геологических условиях закономерно связан с размерами кратера и системой трещин, возникших при его образовании. В разных случаях она проявляется в лавовых излияниях, кальдерообразной просадке или изостатическом выравнивании днища кратера. Стремление все объяснить одним процессом [2, 13, 33] и недоучет двойственности экзогенных и эндогенных явлений привели только к затянувшемуся спорам о природе глобального кратерообразования.

Любопытно отметить методологические особенности из истории этого спора. Во-первых, исследователи, которые начали изучение Луны с обзорных материалов мелкого масштаба, неизменно отмечали последовательность и многоэтапность развития крупных форм и приходили к выводам об эндогенной природе рельефа [33, 45], а исследователи, которые начинали с детального изучения особенностей ударных кратеров по крупномасштабным изображениям [42, 55, 104], уверенно распространяли полученные закономерности и на непрерывный ряд более крупных форм. И, во-вторых, если в начале детального изучения Луны казалось несомненным, что ударные кратеры преобладают только среди мелких форм, а заведомо эндогенные кратеры назывались среди крупнейших, то теперь выясняется, что поиски чисто вулканических кратеров следует проводить также и среди относительно мелких образований.

Наиболее удовлетворительной сейчас следует признать модель, по которой глобальное кратерообразование на планетных телах связано с ударно-взрывными процессами, интенсивность которых на ранней стадии развития планет солнечной системы, т.е. более 3,5–4,0 млрд. лет назад, резко отличалась от современной. В процессе взрывного кратерообразования образуются продукты взрыва, объем которых примерно равен объему кратера. При маломощных выбросах возникает рыхлый слой реголита, покрывающий всю поверхность Луны. Одноактные крупнейшие взрывы образуют спекающиеся продукты, представителями которых являются материковые брекчии. В результате множества взрывов разного масштаба горные породы, представленные на поверхности Луны, переотложены, т.е. являются в той или иной степени аллогенными. В то же время в зависимости от плотности энергии взрыва возникает определенный метаморфизм исходной породы, который может затрагивать как физические, так и химические свойства ее. Таким образом, процесс кратерообразования одновременно является особым литогенетическим процессом, и надо рассматривать кратерный морфолитогенез как единый процесс, имеющий важное значение в эволюции облика планеты.

Переходя к рассмотрению характера и роли разных процессов на протяжении геологической истории Луны, следует отметить, что стратиграфическая шкала Луны еще недостаточно унифицирована, и разные исследователи по-разному называют ее периоды и проводят их границы, однако общий стратиграфический принцип достаточно единообразен [24]. Уже давно отмечено, что геологическая история Луны делится на три основных этапа развития, которые принципиально различаются по характеру ведущих процессов и могут называться геологическими эрами: это доморская,

или материковая эра, морская (вулканическая) эра массовых излияний базальтовых лав на поверхность Луны и послеморская эра, которая практически смыкается с современной по условиям формирования поверхности [40, 43]. Дальнейшее разделение эр на геологические периоды не имеет принципиального характера и связано со временем образования отдельных, наиболее типичных форм лунного рельефа, которые и рассматриваются как стратотипы.

МАТЕРИКОВАЯ ЭРА

Продукты процессов материковой эры выходят на поверхность Луны на относительно светлых нагорьях материков, возвышающихся над более темными равнинами морей в среднем на 1–2 км. Породы, слагающие материки, в основном представлены брекчиями, состоящими из обломков в разной степени измененных магматических пород анортозит-норит-троктолитовой серии [5, 14, 35, 48, 99]. Обломочный характер материковых пород хорошо согласуется с особенностями рельефа материковой поверхности, которая "насыщена" кратерами диаметром более 50–100 км и многократно переработана кратерами меньшего размера [42, 43, 92, 104]. Изотопные определения говорят о том, что дифференциация вещества этих пород из гипотетического единого источника произошла примерно 4,5 млрд. лет назад (табл. 1), а образование брекчий, сопровождавшееся ударным метаморфизмом и разогревом, происходило не позже чем 3,9–4,1 млрд. лет назад (табл. 2). Таким образом, ведущими процессами формирования поверхности в доморскую эру были ранняя дифференциация с образованием материковой коры и интенсивная кратерная пере-

Т а б л и ц а 1

Оценки возраста дифференциации пород Луны из гипотетического единого источника (возраст глобальной дифференциации Луны)

№ п/п.	Исследованные породы, космический аппарат	Метод	Возраст, млрд. лет	Источник
1	Материковые анортозиты, нориты и все базальты (кроме высококальциевых "Аполлона-11")	Rb—Sr изохрона	4,5 ± 0,2	[56]
2	Низкокальциевые морские базальты "Аполлона-11, -12, -15"	Rb—Sr изохрона	~ 4,5 или 4,2–4,5	[60]
3	Базальты KREEP, высокоглиноземистые базальты и родственные им породы "Аполлона-15, -16"	Rb—Sr изохрона	4,1–4,5, вероятно, 4,25–4,45	[96]
4	Брекчии и кристаллические породы, "Аполлон-16"	U—Th—Pb	~ 4,47	[93]
5	"Ржавая" порода 66095, "Аполлон-16"	U—Th—Pb	~ 4,47	[94]
6	Дунит из брекчии, "Аполлон-17"	Rb—Sr внутренняя изохрона	4,6 ± 0,09	[52]

Таблица 2

Типичные значения возраста материковых пород Луны (возраст ударного

№ п/п.	Район исследований, космический аппарат	Тип породы
1	Вал кратера Амегино на материковой возвышенности к северу от Моря Изобилия, "Луна-20"	Микробрекчии
2	Холмистый район Фра Мауро, "Аполлон-14"	Обломки неморских базальтов из брекчий
3	Подножие гор Апеннины, "Аполлон-15"	Обломок катаклазированного анортозита
4	Плато Декарт, "Аполлон-16"	Брекчии, обломки кристаллических пород из брекчий
5	Горы Тавр на Восточном побережье, Море Ясности, "Аполлон-17"	Брекчии и микробрекчии Обломок троктолитового гранулита

* Вероятно, возраст кристаллизации.

работка последней. Весьма вероятно, что эти процессы не только смыкались во времени, но были и генетически связаны.

Вещество материковых пород обладает существенно полевошпатовым (анортит в смеси с различными пропорциями оливина и ортопироксена) составом, т.е., по современным воззрениям, имеет резко выраженный непримитивный характер. Мощность материковой коры, судя по геофизическим данным, составляет 40–60 км [12, 110, 118]. Ниже расположена лунная мантия, в которой скорости сейсмических волн близки к таковым для верхней мантии Земли, что дает основания предполагать также и близость вещественного состава. Выделение такой мощной, существенно полевошпатовой коры из первичного вещества лунного тела требует, чтобы эта ранняя дифференциация затрагивала очень большие объемы первичных пород, т.е., по сути, имела бы планетарный масштаб.

Химический и минеральный состав материковых пород указывает на обедненность материковой коры Луны легколетучими компонентами, которая не ограничивается обычными газообразными соединениями, но и сочетается с низким содержанием в этих породах таких относительно летучих элементов, как К и Na и концентрацией таких элементов, как Са и Al, которые являются труднолетучими. Это, в свою очередь, указывает на потерю Луной легколетучих веществ на очень ранней (догеологической) стадии ее развития.

Дробление и ударный метаморфизм корового вещества, результировавшиеся в формировании мощного покрова материковых брекчий, тесно связаны с процессом кратерообразования. Об интенсивности этого процесса в доморскую эру свидетельствует тот факт, что общая плотность крате-

метаморфизма)

Метод	Возраст, млрд. лет	Источник
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ K/Ar	3,9–4,0	[79, 116]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Rb/Sr	3,9–4,1	[115] [90]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	3,9–4,1	[114]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	3,85–4,1	[85, 102, 116]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Rb/Sr U/Pb	3,9–4,1	[83, 84] [80] [95]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Rb/Sr	4,3–4,4*	[57]

ров диаметром более 1 км на материках (возраст поверхности 4–4,5 млрд. лет) примерно в 30 раз выше, чем на морских равнинах, которые моложе материков всего на 0,5–1 млрд. лет. [73]. Следует также учитывать, что на материках поверхность "насыщена" этими кратерами, т.е. наблюдаемая здесь плотность кратеров, очевидно, представляет лишь часть существовавших здесь кратерных форм. Интересно отметить, что хотя кратерообразование — это процесс наиболее активный и важный в доморскую эру истории Луны, решающие морфологические данные получены на относительно молодых морфологически свежих образованиях типа кратеров Тихо и Коперник, и они распространяются на более древние кратерные формы, уже потерявшие большую часть морфологических признаков характера своего происхождения. Для свежих лунных кратеров (возраст которых, особенно для крупных форм, может быть достаточно велик) характерно, что морфология их тесно связана с размерами. Кратеры диаметром менее 10–15 км имеют, как правило, чашеобразную форму с четко выраженным валом, переходящим в покров выбросов, и по ряду признаков очень близки к воронкам от обычных и ядерных взрывов. С увеличением диаметра морфологические характеристики кратеров закономерно изменяются — кратеры становятся относительно менее глубокими (15–20 км), на днище появляется центральная горка (20–30 км) и, наконец, в интервале диаметров 150–200 км они переходят в категорию многокольцевых кратерных форм (бассейнов). При этом общий взрывной характер структуры сохраняется (четкие покровы выбросов, поля вторичных кратеров), и в целом подавляющее большинство кратеров Луны диаметром от долей метра до сотен километров образует единую последовательность форм.

Важным аргументом в пользу ударно-взрывного образования материковых брекчий является присутствие в их составе примеси древней метеоритной компоненты — повышенных (по сравнению с веществом малоизмененных обломков из этих же брекчий) концентраций специфических для метеоритного вещества сидерофильных элементов Ir , Au , Ge , Ni и др. [26]. Эти геохимические признаки метеоритной бомбардировки сочетаются с равномерно-случайным (в пределах одновозрастных поверхностей), независимым от местной геологической ситуации характером распределения кратеров по площади. Таким образом, в свете новых данных, полученных в результате применения средств космической техники, материковая эра геологической истории Луны представляется как время дифференциации лунной коры и интенсивной метеоритной бомбардировки ее поверхности. Весьма привлекательна мысль о том, что эта бомбардировка является естественным продолжением процесса аккреции вещества допланетной стадии в планетные тела. Кульминацией процесса ранней бомбардировки явилось образование крупных многокольцевых бассейнов типа бассейна Моря Восточного или бассейна Моря Дождей. Близость значений возраста образцов брекчий, собранных в зонах влияния нескольких различных бассейнов (см. табл. 2), приводит некоторых исследователей к представлениям об образовании большинства наблюдаемых бассейнов в единый относительно короткий промежуток времени [108, 109]. Вскоре после образования бассейна Моря Восточного интенсивность метеоритной бомбардировки резко упала, и Луна вступила в новую эру своей истории.

МОРСКАЯ ЭРА

Основные проявления морской эры — второго крупнейшего этапа геологической истории Луны — представлены базальтовыми равнинами лунных морей. Лунные моря практически полностью сосредоточены на видимой стороне, что является одной из интереснейших загадок Луны. Они заполняют крупные депрессии лунной поверхности. В большинстве своем — это центральные части бассейнов, возникновение которых произошло на последней стадии материковой эры. Крупные кольцевые структуры (ударного типа) расположены на всей поверхности Луны в общем достаточно равномерно, в то время как их базальтовое заполнение сосредоточено на видимой стороне. Это подчеркивает независимость этих двух явлений и указывает на асимметричное расположение базальтовых магматических очагов Луны. Моря, насколько нам известно из изучения доставленных на Землю образцов и из данных орбитальных геохимических экспериментов [9, 22, 51], сложены железистыми базальтами, по общему химизму близкими примитивным толеитовым базальтам Земли. Суммарная мощность базальтового выполнения депрессий лунных морей, оцениваемая по степени затопления доморских кратеров, колеблется от нескольких сотен метров до 1–2 км [34, 61].

Существующая геофизическая интерпретация разрезов, полученных по сейсмическим данным, которая приписывает базальтовым излипаниям

мощность более 20 км [110], должна быть пересмотрена с учетом морфологического строения морей. Такая мощность базальтового слоя возможна лишь в отдельных участках поверхности и не может распространяться на все моря в среднем [49]. Более вероятно, что устанавливаемый по сейсмическим данным слой мощностью около 20 км соответствует верхнему трещиноватому слою лунной коры, связанному с ударным кратерообразованием. Возможно, что под полузатопленным древним рельефом, следы которого прослеживаются на поверхности, находится древняя кора Луны материкового типа, пронизанная базальтовыми материалами по трещинам. В таком случае масконы должны соответствовать проплавленным насквозь участкам погребенной коры.

Морские базальты не комплементарны материковым породам анортозит-норит-троктолитовой серии, что свидетельствует об образовании их, вероятно, в результате дифференциации глубинного мантийного материала Луны [22]. В отличие от материковых пород, морские базальты в целом не подверглись интенсивному ударному метаморфизму и сохранили свои первичные магматогенные структуры. Морские базальты, подобно материковым породам, характеризуются крайне низким содержанием летучих компонентов, что находит также отражение в составе минералов, слагающих эти породы. Так, например, характерное для них ничтожно малое содержание окисного железа прямо свидетельствует о высокой сухости магмы в момент кристаллизации. Известно несколько образцов лунных базальтов с высокой пористостью (до 40%), но и в этом случае газосодержание магмы, вероятно, не превышало долей процента по весу. В то же время особенности общего химического состава базальтов и в первую очередь их высокая железистость определяют весьма низкую вязкость базальтовой лавы. Об этом свидетельствует также и морфология базальтовых потоков лунных морей, заполняющих понижения рельефа и способных течь при уклонах менее 1° [101].

Спокойный характер излияний лунных базальтовых лав находит свое выражение в морфологии морских равнин. Здесь развит целый комплекс вулканогенных форм рельефа. На снимках наиболее молодых участков лунных морей дешифрируются лавовые потоки и питающие их вулканические аппараты трещинного типа. Иногда наблюдаются шлаковые конуса с вершинными кратерами [91, 103]. Характерными формами рельефа лунных морей являются борозды (особенно извилистые борозды, начинающиеся в редких кратерах невзрывного типа) и так называемые морские гряды [32, 36, 70, 77, 107]. Детали генезиса этих форм рельефа еще не до конца понятны, но связь их с вулканизмом и сопровождающей его тектонической активностью морской эры несомненна.

Общая тектоническая активность Луны, крайне низкая в настоящее время [87], очевидно, в прошлом была значительно выше и проявляется системой разломов, среди которых, по-видимому, можно выделить два основных типа: радиальные и концентрические разломы, связанные с отдельными кольцевыми структурами, и общепланетарная система разломов, которую часто связывают с изменением ротационного режима Луны и приливными явлениями [46]. Возможно, что эта система разбивается путем объединения более мелких трещин, возникших при об-

Таблица 3

Типичные значения возраста морских пород Луны (возраст кристаллизации)

№ п/п.	Район исследований, космический аппарат	Тип породы
1	Восточная часть Океана Бурь — Море Познанное, "Аполлон-12"	Базальты с низким содержанием титана
2	Болото Гниения — залив Моря Дождей у подножья гор Апеннины, "Аполлон-15"	То же
3	Море Изобилия, "Луна-16"	То же
4	Море Спокойствия, "Аполлон-11"	Базальты с высоким содержанием титана
5	Долина Литтров Тавр — Залив Моря Ясности, "Аполлон-17"	То же

разовании ударных структур. Время возникновения и развития трещин многоэтапно, но надежность их установления, конечно, повышается на участках более простого строения поверхности.

Образование базальтов лунных морей датируется по данным определения возраста доставленных на Землю образцов Rb—Sr и K—Ar методами 3,8—3,2 млрд. лет назад (табл. 3). Изучение снимков лунной поверхности позволяет предполагать, что проявления базальтового вулканизма в более слабой степени могли иметь место примерно до 2,5—2,0 млрд. лет назад [58, 101]. Излияния базальтовых лав в морях носили многоэтапный характер, и обычно в пределах одной морской равнины выделяется несколько разновозрастных поверхностей, отличающихся насыщенностью кратерами, альбедо и тектонической нарушенностью. Наиболее древние морские поверхности характерны для некольцевых морей восточного полушария Луны, наиболее молодые — для морских равнин западного полушария [58].

Важной особенностью геологии Луны является разрыв во времени между образованием структуры, вмещающей море (в ясных случаях это ударные бассейны), и заполнением ее базальтами морского типа. Существование такого разрыва следует из различий в величине плотности кратеров, наложенных на материковые элементы бассейнов и их морское заполнение [71], и подтверждается определениями абсолютного возраста образцов. Этот разрыв, судя по имеющимся сейчас данным, колеблется от 0,3 млрд. лет (Море Ясности) до 0,8—1 млрд. лет (Море Дождей; см. табл. 2 и 3). Этот факт указывает на отсутствие прямой связи между ударно-взрывным явлением, приведшим к образованию бассейна, и вулканическим процессом, приведшим к заполнению его. Впрочем, нельзя полностью исключать того, что мощное ударное событие может оказывать влияние на течение эндогенных процессов в последующие этапы и что приуроченность морей к бассейнам контролируется не только высотным положением заливаемой поверхности в рельефе.

Метод	Возраст, млрд. лет	Источник
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	3,1—3,2	[106, 113]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ K—Ar Rb—Sr	3,2—3,3	[106] [97] [66]
Rb—Sr K—Ar	3,4—3,5	[8] [78]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	3,6—3,8	[112, 113]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Rb—Sr	3,7—3,8	[80, 116] [66]

В целом на современном уровне нашего понимания истории Луны представляется, что интенсивная вулканическая деятельность здесь была ограничена довольно узким интервалом времени порядка 1 млрд. лет. В дальнейшем роль магматических процессов стала уменьшаться и на Луне наступила эра господства экзогенных процессов.

ПОСЛЕМОРСКАЯ ЭРА

Образования послеморского этапа эволюции лунной поверхности представлены в основном ударно-взрывными кратерами и коррелятными им отложениями — чехлом реголита. Они развиты повсеместно, но для их изучения наиболее благоприятны равнины лунных морей, где послеморские и предшествующие им образования хорошо отличаются друг от друга. Кратеры послеморской эры иногда довольно велики (диаметр кратера Коперник около 90 км), но основной эффект послеморской переработки лунной поверхности вызван совокупным воздействием малых кратерных форм, диаметры которых обычно не превосходят десятков и нескольких сотен метров. Малые кратеры в течение послеморской эры перекрывались друг на друга, в результате чего поверхность подверглась многократной ударно-взрывной переработке и приобрела характерный кратерный облик. Обилие послеморских кратеров может создать иллюзию высокой интенсивности послеморского кратерообразующего процесса, хотя истинная причина этого явления состоит в медленности процессов разрушения кратеров на Луне.

Оценка возраста ряда конкретных кратеров по времени экспозиции (на лунной поверхности) выбросов из них в сочетании с анализом морфологических особенностей этих кратеров приводит к заключению о необычно большой (по сравнению с земными образованиями) потенциальной продолжительности существования лунных кратеров в послеморское время [1, 41]. Кратеры диаметром в несколько метров способны

Таблица 4

Возраст некоторых послеморских образований на лунной поверхности

№ п/п.	Район	Датируемые образования
Кратеры		
1	Океан Бурь	Кратер Коперник ($D \sim 90$ км), крутосклонный, с четкой лучевой системой выбросов
2	Долина Литтров Тавр	Кратер Камелот ($D \sim 730$ м), крутосклонный, с хорошо выраженным валом
3	Плато Декарт	Кратер Саут Рэй ($D \sim 650$ м), крутосклонный, с многолучевой зоной каменных выбросов
4	То же	Кратер Плам ($D \sim 30$ м), со склонами умеренной крутизны, камней на валу мало
5	Болото Гниения	Безымянный кратер с крутосклонной, первично комковатой поверхностью вала ($D \sim 15$ м)
Реголит		
6	Море Изобилия	Разные частицы морского реголита из колонки грунта, доставленной "Луной-16" (0—35 см от поверхности)
7	Вал кратера Амегино	Разные частицы материкового реголита из колонки грунта, доставленной "Луной-20" (0—20 см от поверхности)

противостоять действию разрушающих факторов миллионы лет, а время потенциального существования кратеров поперечником в несколько сотен метров сравнимо с продолжительностью всей послеморской эры (2—3 млрд. лет). Эти данные хорошо согласуются с оценками средней интенсивности метеоритной бомбардировки в послеморскую эру, которые оказались весьма невелики [71, 104] и сравнимы с современной интенсивностью метеоритных выпадений, измеренной с помощью прямых методов наблюдений [27, 53, 63].

Длительность существования лунных кратеров в послеморскую эру прямо указывает на низкую интенсивность процессов переработки поверхности. Среди факторов, вызывающих эту переработку, по своему значению выделяется комплекс ударно-взрывных явлений, связанных с метеоритной бомбардировкой поверхности, и явления перемещения вещества реголита вниз по склонам лунного рельефа под воздействием силы тяжести — обвалы, осыпи, оползни и медленное перемещение типа крипа или десерпции. Значение метеоритной бомбардировки в переработке поверхности осознано исследователями достаточно давно [30, 69] и хорошо иллюстрируется общим ударно-взрывным характером послеморского рельефа. Роль склоновых процессов начала проявляться сравнительно недавно в результате детальных геоморфологических исследований, в частности в работах, проведенных с помощью "Лунохода-1" и "Лунохода-2" [43]. Интересно отметить, что ударно-взрывные процессы и часть склоновых процессов (обвалы, оползни, осыпание) являются относительно

Тип возраста	Возраст, млн. лет	Источник
Время застывания продуктов ударного плавления в выбросах	850	[105]
Возраст экспозиции выбросов	85	[84]
То же	2	[89]
"	30	[67]
"	0,75	[100]
Возраст экспозиции	1—1000	[18, 19, 47]
" "	1—1000	[59, 75, 98]

быстропротекающими — геологически мгновенными, но из-за малой частоты реализации этих явлений их накопленная эффективность невелика.

На морях результатом послеморской переработки пород поверхности является реголит — рыхлый покров обломочного материала, включающий обломки любых размеров, смещенные с места своего первоначального залегания [43]. Мощность реголитового чехла определяется временем действия и интенсивностью экзогенных факторов, а также характером рельефа данного района. Для равнин лунных морей она оценивается величиной порядка 3—10 м. Для материковых поверхностей, где процесс реголитобразования действовал уже и в доморскую и морскую эру и продолжал свою работу в послеморскую эру, мощность реголита выше и в зонах подсклоновых шлейфов, вероятно, может достигать первых десятков метров. Состав реголита определяется главным образом составом подстилающих коренных пород, но на него может оказывать большое влияние комплекс процессов, связанных с метеоритной бомбардировкой поверхности. Основными факторами формирования литологического состава реголита являются: дробление первичных и вновь образующихся вторичных пород поверхности, ударный разогрев, вызывающий плавление и спекание вещества и приводящий к образованию вторичных частиц, а также горизонтальный разброс вещества и его вертикальное перемещение. Интенсивность процессов видоизменения реголита, его зрелость, заметно уменьшается сверху вниз соответственно преобладанию эффектов от микрометеоритных ударов в верхней части

разреза. Перемешивание реголита, возникающее при этом, приводит к тому, что на одной и той же глубине встречаются частицы, имеющие резко различный экспозиционный возраст, который колеблется от 1 до 1000 млн. лет (табл. 4).

Валовый химический состав реголита в основном контролируется теми же процессами переработки поверхности. На более тонкие особенности состава реголита, кроме того, оказывают влияние добавление внелунного вещества и процессы испарения и конденсации. В отношении ряда микроэлементов геохимическая характеристика реголита в большой степени определяется поступлением их из космического пространства. Выделяются две совокупности процессов такого типа. Длительное воздействие на поверхностный слой солнечного и галактического излучения вызывает обогащение реголита водородом, инертными газами, углеродом и некоторыми другими элементами [65, 76, 117]. Метеоритная и кометная бомбардировка лунной поверхности ответственна за обогащение реголита некоторыми характерными, в первую очередь сидерофильными (Ni, Au, платиноиды и др.) элементами, которыми коренные лунные породы в целом обеднены по сравнению со средним составом хондритов [16, 26, 88].

Одной из характерных химических особенностей лунного реголита является более низкое содержание в нем в целом и особенно в его вторичных компонентах — стеклах, агглютинатах и т.д. (по сравнению с первичными кристаллическими породами) калия, натрия и некоторых других относительно легколетучих элементов. Этот хорошо известный сейчас факт практически однозначно рассматривается исследователями как результат фракционного испарения элементов при ударных взрывных процессах. С этим же процессом фракционного испарения могут быть связаны аномальные значения модельного возраста реголита [68]. Однако процесс фракционного испарения на поверхности Луны захватывает не только относительно легколетучие элементы типа щелочей, но и основные петрогенные элементы, в первую очередь — железо и кремний [15, 62]. Процесс потери основных петрогенных элементов при испарении наиболее четко фиксируется для части материкового реголита в силу особенностей его химического состава (в первую очередь низкой железистости), однако известен и для морских базальтовых пород. Локальная интенсивность этого процесса может быть весьма велика: в ряде случаев для отдельных вторичных частиц потери SiO_2 , по отношению к первоначальному содержанию этого компонента, превышают 30%. Широкое развитие процесса фракционного испарения элементов при образовании реголита накладывает серьезные петрохимические ограничения при интерпретации происхождения слагающих его частиц.

Одновременно с процессом испарения на Луне существует и противоположный ему процесс конденсации элементов из образовавшегося при взрыве облака пара. Он фиксируется, в частности, по обогащению поверхности ряда частиц (в первую очередь сферических частиц) щелочами, железом и кремнием [17, 86], т.е. теми компонентами, которые претерпевают существенное испарение. Масштаб процесса конденсации в настоящее время еще недостаточно ясен, но ряд фактов, и в первую оче-

редь отмеченная уже обедненность реголита щелочными элементами, позволяет считать эффективность процесса конденсации меньшей, чем процесса испарения, и заметное количество испарившихся элементов, вероятно, теряется Луной в космическое пространство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, среди ведущих геологических процессов формирования поверхности Луны следует отметить как ударно-взрывное кратерирование, так и эндогенный вулканизм. Относительная роль этих процессов менялась в разное время. Однако особенности лунного вулканизма надо видеть отнюдь не в колоссальных эксплозиях, сопровождающих дегазацию Луны, а наоборот, в множественных и спокойных излияниях лав, заполнивших понижения рельефа по ранее образованной системе трещин, по которым и происходили блоковые тектонические движения, осложняющие видимую структуру ударных кратеров. Базальтовые излияния, приуроченные к морской эре, перекрывают древний кратерный рельеф лейкократовой материковой коры слоем в 1–2 км. Исключение составляют области срединных участков круговых морей, т.е. масконов, где мощность морских лав не определяется по морфологическим признакам. Дисимметрия лунного шара характеризуется именно этими базальтовыми излияниями, а не первичной группировкой ударных бассейнов, т.е. связана с внутренней, а не с внешней неоднородностью Луны.

Спокойный характер лунного вулканизма может служить дополнительным указанием на незначительную роль первично-ювенильной воды при извержениях земных вулканов, где основная доля воды связана с водой, погребенной в процессе геохимического кругооборота вещества. Возможно, что именно вследствие отсутствия такого кругооборота на Луне магматическая деятельность ее сошла на нет в послеморскую эру, в то время как на Земле, пройдя максимум, по-видимому, где-то в архее, продолжается до сих пор.

Важной особенностью базальтовых лав Луны следует считать отсутствие какого-либо господствующего уровня их поверхности [11, 82], что говорит о слабой гидравлической связи очагов отдельных излияний и усиливает позиции гипотезы зонального плавления Луны.

В то же время следует подчеркнуть, что общее значение ударно-кратерного морфолитогеоза явно недооценивается. Представляется интересным еще раз вкратце рассмотреть некоторые аспекты этого экзогенного процесса и соотношение его с эндогенными факторами формирования лунной поверхности.

Выше уже отмечалось значение связанного с метеоритной бомбардировкой процесса фракционного испарения при формировании реголита [81]. Степень разделения вещества при рассматриваемом процессе есть функция интенсивности бомбардировки, которая была несравненно выше в доморскую эру, возможно, непосредственно сливаясь с окончанием процесса аккреции. Один из нас уже указывал на значение этого процесса в дифференциации вещества на конечной стадии аккреции [39]. Сейчас выясняется, что роль метеоритной бомбардировки может быть еще более

важной. Мы представляем себе этот процесс следующим образом. В формировании планеты из пылевого облака можно выделить две стадии. Первая из них является собственно аккрецией, т.е. слипанием отдельных частиц в отдельные тела, которые, находясь под влиянием противоположно-направленных сил тяготения роя частиц, сливаются, сталкиваясь на малых скоростях, притягиваемые более крупным зародышем планеты. Так может образоваться основная масса планеты. По мере исчерпания протопланетного роя [29], увеличения массы центрального тела и расстояния, с которого прилегают мелкие тела, увеличивается энергия их ударов. Период первоначальной аккреции планетных тел неизбежно заканчивается мощной метеоритной бомбардировкой, под влиянием которой складывается строение коры небесного тела. При этом в ударных взрывах происходит частичная дегазация, плавление и испарение падающих тел. Если рост планетного тела происходит достаточно быстро или ее масса уже велика, выделившиеся продукты взрыва не в состоянии диссипировать и скапливаются в наружной оболочке планеты. Атмосфера (и гидросфера) растет вместе с ее ростом, как это, вероятно, происходило с Землей. Если же центральное тело не в состоянии полностью удержать продукты взрыва, то оно может прекратить свой рост или даже терять исходную массу, как это происходит, например, со спутниками Марса и астероидами в настоящее время. При этом прекращение роста тела или близкое к этому состоянию вызывает дифференциацию вещества на поверхности, сопровождаемую потерей даже относительно мало летучих компонентов (K, Na, Fe, Si), которые не успевают осесть в виде конденсата, что в малой степени проявляется при формировании реголита и в чем мы видим свидетельства отрицательного баланса вещества Луны и накопления труднолетучих.

Поскольку при этом происходила многократная ударная переработка большой массы вещества, даже небольшой коэффициент разделения при фракционном испарении должен приводить к существенным результатам. Таким образом, уже в процессе первоначального формирования планеты возникает ее дифференциация на оболочки различного состава вследствие множественности точек, горячих при ударе, образующих своеобразную зону, от которой идет дифференциация вещества сверху вниз.

Рассматривая пример Земли и Луны, мы видим, как один и тот же процесс в зависимости от характера своего развития привел к накоплению легколетучих элементов в земной коре и, наоборот, к накоплению труднолетучих компонентов в реголите Луны. Многие современные гипотезы связывают наблюдающийся для Луны дефицит легколетучих компонентов с образованием Луны из тел, уже обедненных этими компонентами. Мы полагаем, что рассматриваемый здесь процесс фракционной переконденсации также играл важную роль при формировании химизма верхних оболочек Луны и его влияние должно учитываться при реконструкциях ранней истории планет. Пока неясно, в какой степени подобные процессы могут быть ответственны за полностью наблюдаемых эффектов, но представляется несомненным, что они должны были наложить свой отпечаток на состав коры планет земного типа, в том числе и образование первичной анортозитовой коры Луны.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Базилевский А.Т.* Возраст малых лунных кратеров. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 8, с. 139—142.
2. *Бонев И.* О вулканизме на Луне. — В кн.: Новое о Луне. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 196.
3. *Виноградов А.П.* К происхождению лунных пород. — Геохимия, 1970, № 1, с. 3—13.
4. *Виноградов А.П.* Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией "Луна-16". — Геохимия, 1971, № 3, с. 261—274.
5. *Виноградов А.П.* Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией "Луна-20". — Геохимия, 1972, № 7, с. 763—774.
6. *Виноградов А.П.* О генезисе реголита Луны. — В кн.: Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974, с. 348—355.
7. *Виноградов А.П.* Дифференциация вещества Луны. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 5—28.
8. *Виноградов А.П., Артемов Ю.М.* Абсолютный возраст материала лунного реголита из Моря Изобилия. — В кн.: Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974, с. 454—467.
9. *Виноградов А.П., Сурков Ю.А., Чернов Г.М., Курнозов Ф.Ф., Назаркина Г.Б.* Измерения гамма-излучения лунной поверхности на космической станции "Луна-10". — Геохимия, 1966, № 8, с. 891—899.
10. *Виноградов А.П., Сурков Ю.А., Флоренский К.П., Черкасов И.И., Шварев В.В.* Исследование лунной поверхности на советских автоматических станциях "Луна-9" и "Луна-13". — В кн.: Физика Луны и планет. М.: Наука, 1972, с. 25—30.
11. *Гаверилов И.В.* Гипсометрическая кривая Луны. — В кн.: Физика Луны и планет. М.: Наука, 1972, с. 184—186.
12. *Галкин И.Н.* Строение и сейсмичность Луны. — Геология и геофизика, 1974, № 11, с. 3—22.
13. *Грин Дж.* Геологические науки в применении к исследованиям Луны. — В кн.: Новое о Луне. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 126.
14. *Джеймс О.* Лунные материковые брекчии, образовавшиеся при главных ударных явлениях. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 500—517.
15. *Иванов А.В.* Роль испарения в формировании химического состава лунных стекол. — Геохимия, 1975, № 8, с. 1150—1155.
16. *Иванов А.В., Флоренский К.П., Стахеев Ю.И.* Метеоритное вещество в поверхностных слоях Луны. — Метеоритика, 1974, вып. 33, с. 73—78.
17. *Иванов А.В., Флоренский К.П., Назаров М.А., Швалеевский И.Д.* Некоторые проявления процессов испарения и конденсации при образовании частиц лунного реголита. — Докл. АН СССР, 1975, 221, № 2, с. 202—205.
18. *Кайзер В.А.* Изучение редких газов в образце реголита "Луны-16" методом ступенчатого нагревания. — В кн.: Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974, с. 394—404.
19. *Кашкаров Л.Л., Лаврухина А.К., Генаева Л.И.* Некоторые результаты исследования трековым методом лунного вещества, доставленного автоматической станцией "Луна-16". — В кн.: Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974, с. 421—426.
20. *Козырев Н.А.* Спектральные доказательства существования вулканических процессов на Луне. — В кн.: Новое о Луне. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 199—208.
21. *Леонтьев Л.В., Тарасов А.В., Терешкин П.А.* Некоторые особенности распределения космической пыли. — Космические исследования, 1971, 9, вып. 4.
22. Лунный грунт из Моря Изобилия. /Под ред. А.П. Виноградова. М.: Наука, 1974.
23. *Мазец Е.П.* Микрометеороиды в космическом пространстве. — В кн.: Пыль в атмосфере и околоземном космическом пространстве. М.: Наука, 1973, с. 13—22.

24. *Марков М.С., Суханов А.Л., Трифонов В.Г., Флоренский П.В., Шкерин Л.М.* Геологическое картирование Луны. — В кн.: Современные представления о Луне. М.: Наука, 1972, с. 65—87.
25. *Мархинин Е.К.* Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967.
26. *Морган Дж.В., Ганапати Р., Хигачи Х., Андерс Э.* Метеоритное вещество на Луне. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 518—541.
27. *Назарова Т.Н.* Микрометеоритное вещество вблизи Земли. — В кн.: Пыль в атмосфере и околоземном космическом пространстве. М.: Наука, 1973, с. 8—13.
28. *Проблемы геологии Луны.* М.: Наука, 1969.
29. *Сафронов В.С.* Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука, 1969.
30. *Станюкович К.П., Бронштэн В.А.* Роль внешних факторов в эволюции Луны. — В кн.: Луна, М.: Физматгиз, 1969, с. 299—328.
31. *Суханов А.Л.* Некоторые особенности мелких кратеров Луны. — В кн.: Проблемы геологии Луны. (Труды ГИН АН СССР; Вып. 204). 1969, с. 188—205.
32. *Суханов А.Л.* Вулканические гребни на Луне. — В кн.: Проблемы геологии Луны, (Труды ГИН АН СССР; Вып. 204). 1969, с. 244—261.
33. *Суханов А.Л.* Вулканические формы на Луне. — В кн.: Вулканизм и тектоника Луны. (Труды ГИН АН СССР; Вып. 262). 1974, с. 7—173.
34. *Суханов А.Л., Шкерин Л.М.,* О мощности пород процелляриевевого комплекса. — В кн.: Проблемы геологии Луны. (Труды ГИН АН СССР). 1969, с. 37—45.
35. *Тарасов Л.С., Флоренский К.П., Иванов А.В., Родэ О.Д.* Морфологические особенности и типы частиц реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-20" из материкового района Луны. — *Геохимия*, 1973, № 9, с. 1275—1286.
36. *Трифонов В.Г.* Сравнение форм лунного рельефа с земными вулканическими образованиями. — В кн.: Проблемы геологии Луны. (Труды ГИН АН СССР; Вып. 204). 1969, с. 229—243.
37. *Трифонов В.Г.* Геология лунных морских впадин. — В кн.: Вулканизм и тектоника Луны. (Труды ГИН АН СССР; Вып. 262). 1974, с. 174—247.
38. *Тюрк Г.Г.* Статистика кольцевых форм лунной поверхности. — *Русский астроном. журнал*, 1924, I, вып. 3—4.
39. *Флоренский К.П.* О начальном этапе дифференциации вещества Земли. — *Геохимия*, 1965, № 8, с. 909—917.
40. *Флоренский К.П.* Луна необходима геологам. — В кн.: Земля и люди. М.: Мысль, 1972, с. 60.
41. *Флоренский К.П., Базилевский А.Т., Гребенник Н.Н.* Морфологическая зрелость лунных кратеров как функция их возраста и размеров, — *Космические исследования*, 1971, IX, вып. 3.
42. *Флоренский К.П., Базилевский А.Т., Гуриштейн А.А., Зезин Р.Б., Пронин А.А., Полосухин В.П., Попова З.В., Таборко И.М.* К проблеме строения поверхности лунных морей. — В кн.: Современные представления о Луне. М.: Наука, 1972, с. 21—45.
43. *Флоренский К.П., Базилевский А.Т., Иванов А.В.* Роль экзогенных факторов в формировании лунной поверхности. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 439—452.
44. *Флоренский П.В., Забелин Е.И., Мочалов С.В., Пименов Ю.Г.* Неравномерное распределение кольцевых структур Луны по их диаметрам. — В кн.: Проблемы геологии Луны. (Труды ГИН АН СССР; Вып. 204). 1969, с. 206—228.
45. *Хабаков А.В.* Об основных вопросах истории развития поверхности Луны. — *Зап. Всесоюз. общества. Нов. сер.* 1949, 6.
46. *Хабаков А.В.* Характерные особенности рельефа Луны. Основные проблемы генезиса и последовательности развития лунных формаций. — В кн.: Луна. М.: Физматгиз, 1960, с. 241—298.

47. Хейманн Д., Яниус А., Лакатос С. Инертные газы в двенадцати частичках и одном образце "пыли" из пробы "Луны-16". — В кн.: Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974, с. 387—393.
48. Хейс Дж.Ф., Уолкер Д. Изверженные лунные породы и природа недр Луны. — В кн.: Космохимия Луны и планет, М.: Наука, 1975, с. 275—282.
49. Хэд Дж.В. Некоторые геологические наблюдения, касающиеся геофизических моделей Луны. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 574—584.
50. Штейнберг Г.Д. О происхождении крупных лунных кратеров и круглых морей. — Докл АН СССР, 1969, **184**, № 3.
51. Adler J., Trombka J.I., Schmadebeck R., Lowman P., Blodget H., Yin L., Eller E., Podwysocki M., Weidner J.R., Bickel A.L., Lum R.V.L., Gerard J., Gorenstein P., Bjorkholm P., Haris B. Result of the Apollo 15 and 16 X-ray experiment. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, **3**, p. 2783—2791.
52. Albee A.L., Chodos A.A., Dymek R.F., Gancarz A.J., Goldman D.S., Papanastasiou D.A., Wasserburg G.J. Dunite from the lunar highlands: petrography, deformational history, Rb—Sr age. — In: Lunar Science-V, Houston, Lunar Science Institute, 1974, p. 3—6.
53. Alexander W.M., Arthur C.W., Bohn G.L., Smith G.C. Four years of dust particle measurements in cislunar and selenocentric space from Lunar Explorer 35 and OGO-3. — In: Space Research - XIII, Berlin, Akademie Verlag, 1973, p. 1037—1046.
54. Baldwin R.B. *The measure of the Moon*, Chicago, Univ. of Chicago Press, 1963, p. 488.
55. Baldwin R.B. On the history of lunar impact cratering: The absolute time scale and the origin of planetesimals. — *Icarus*, 1971, **14**, N 1, p. 36—52.
56. Birck J.L., Allegre C.J. Constraints imposed by ^{87}Rb — ^{87}Sr on lunar processes and on the composition of the lunar mantle. — In: Lunar Science-V, Houston, Lunar Science Institute, 1974, p. 64—65.
57. Bogard D.D., Nyquist L.E. 76535: an old lunar rock? — In: Lunar Science-V, Houston, Lunar Science Institute, p. 1974.
58. Boyce J.M., Dial A.L., Soderblom L.A. Relative ages of lunar nearside plains. — In: Lunar Science-V, Houston, Lunar Science Institute, 1974, p. 82—84.
59. Compston G.M., Fleisher R.L., Hart H.R. Particle track record of the Luna mission. — *The Moon*, 1973, **7**, N 1-2.
60. Compston W. REE trends and Rb—Sr model ages in mare basalts. — In: Lunar Science-V, Houston, Lunar Science Institute, 1974, p. 135—137.
61. De Hon R.A. Thickness of mare material in the Tranquillitatis and Nectaris basins. — In: Lunar Science-V, Houston, Lunar Science Institute, 1974, p. 163—164.
62. Dowty E., Keil K., Prinz M. Major-element vapor fractionation on the lunar surface: an unusual lithic fragment from the Luna-20 fines. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, **21**, N 1, p. 91—96.
63. Duennbier F., Sutton G.H. Meteoroid impact by short-period component of Apollo 14 lunar passive seismic station. — *J. Geophys. Res.*, 1974, **79**, N 29, p. 4365—4374.
64. El-Baz F. D-Caldera: new photographs of a unique feature. — In: Apollo 17 Prelim. Sci. Rept., NASA SP-330, 1973, p. 30—13 to 30—17.
65. Epstein F., Taylor H.P., Jr. The isotopic composition and concentration of water, hydrogen, and carbon in some Apollo 15 and 16 soils and in the Apollo 17 orange soil. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf. 1973, **2**, p. 1559—1575.
66. Evensen N.M., Murthy V.R., Coscio M.R., Jr. Rb—Sr ages of some mare basalts and isotopic and trace element systematics in lunar fines. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, **2**, p. 1707—1724.
67. Fleisher R.L., Hart H.R., Jr. Particle track record of Apollo 16 rocks from Plum crater. — *J. Geophys. Res.*, 1974, **79**, N 5, p. 766—768.

68. *Gibson E.K., Jr., Hubbard N.J., Wiesmann H., Bansal B.M., Moore G.W.* How to lose Rb, K, and change the K/Rb ratio: an experimental study. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1263–1273.
69. *Gilbert G.K.* The Moon's face a study of the origin of its features. — Philos. Soc. Washington Bull., 1893, 12, p. 241–292.
70. *Gornitz V.* The origin of sinuous rilles. — The Moon, 1973, 6, N 3/4, p. 337–356.
71. *Gornitz V.* Igneous vs impact processes for the origin of the mare lavas. — The Moon, 1973, 6, N 3/4, p. 357–379.
72. *Greeley R.* Comparative geology of crater Aratus CA (Mare Serenitatis) and Bear Crater (Idaho). — In: Apollo 17 Prelim. Sci. Rept., NASA SP–330, 1973, p. 30–1 to 30–6.
73. *Hartmann W.K.* Early lunar cratering. — Icarus, 1966, 5, N 4, p. 406–418.
74. *Hartmann W.K.* Lunar crater counts. — Commun. Lunar and Planet. Lab., Univ. Arizona, 1967, 6, N 3; 1968, 7, N 3.
75. *Heymann D., Lakatos S., Walton S.R.* Inert gases in a terra sample: measurements in six grain-size fractions and two single particles from Luna 20. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 4.
76. *Hintenberger H., Weber H.W.* Trapped rare gases in lunar fines and breccias. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 2003–2019.
77. *Hodges C.A.* Mare ridges and lava lakes. — In: Apollo 17 Prelim. Science Report NASA SP–330, 1973, p. 31–12 to 31–21.
78. *Huneke J.C., Podocek F.A., Wasserburg G.I.* Gas retention and cosmic ray exposure ages of a basalt fragment from Mare Fecunditatis. — Earth Planet Sci. Lett., 1972, 13, N 2, p. 375–383.
79. *Huneke J.C., Podocek F.A., Wasserburg G.J.* An argon bouillabaisse including ages from the Luna 20 site. — In: Lunar Science-IV, Houston, Lunar Science Institute, 1973, p. 403–405.
80. *Huneke J.C., Jessberger B.K., Podocek F.A., Wasserburg G.J.* $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ measurements in Apollo 16 and 17 samples and the chronology of metamorphic and volcanic activity in the Taurus Littrow region. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1725–1756.
81. *Ivanov A.V., Florensky K.P.* The role of vaporization processes in lunar rock formation. — In: Proc. Sixth Lunar Sci. Conf., 1975, 2.
82. *Kaula W.M., Schubert G., Lingenfelter R.E., Sjogren W.L., Wollenhaupt W.R.* Lunar topography from Apollo 15 and 16 laser altimetry. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 3, p. 2811–2819.
83. *Kirsten T., Horn P., Heymann D.* Chronology of the Taurus-Littrow region I: Ages of two major rock types from the Apollo 17 site. — Earth Planet. Sci. Lett., 1973, 20, N 1, p. 125–130.
84. *Kirsten T., Horn P., Heymann D., Hubner W., Storzer D.* Apollo 17 crystalline rocks and soils: rare gases, ion tracks, and ages. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1973, 54, N 6, p. 595–596.
85. *Kirsten T., Horn P., Kiko J.* ^{39}Ar – ^{40}Ar dating and rare gas analysis of Apollo 16 rocks and soils. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1757–1784.
86. *Kurat G., Keil K.* Effect of vaporization and condensation on Apollo 11 glass spherules: Implications for cooling rates. — Earth Planet. Sci. Lett., 1972, 14, N 1, p. 7–13.
87. *Latham G., Dorman J., Duennebier F., Ewing M., Lammlein D., Nakamura Y.* Moonquakes, meteoroids, and the state of the lunar interior. — Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 3, p. 2515–2527.
88. *Laul J.C., Morgan J.W., Ganapathy R., Anders E.* Meteoritic material in lunar samples: characterization from trace elements. — In: Proc. Second Lunar Sci. Conf. 1971, 2, p. 1139–1158.
89. LSAPT Fourth Lunar Science Conference. — Science, 1973, 181, N 4100, p. 615–622.

90. *Mark R.K., Cliff R.A., Lee-Hu C., Wetherill G.W.* Rb—Sr studies of lunar breccias and soils. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1785—1795.
91. *McGetchin T.R., Head J.W.* Lunar cinder zones. — Science, 1973, 180, N 4081, p. 68—71.
92. *Mutch T.A.* Geology of the Moon, a stratigraphic view, Princeton, N.Y., Princeton Univ. Press, 1970, 324.
93. *Nunes P.D., Tatsumoto M.* Excess lead in Rusty Rock 66095 and implications for an early lunar differentiation. — Science, 1973, 182, N 4115, p. 916—920.
94. *Nunes P.D., Tatsumoto M., Knight R.J., Unruh D.M., Doe B.R.* U—Th—Pb systematics of some Apollo 16 lunar samples. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1797—1795.
95. *Nunes P.D., Tatsumoto M., Unruh D.M.* U—Th—Pb and Rb—Sr systematics of Apollo 17 boulder 7 from the North Massif of the Taurus-Littrow Valley. — Earth Planet. Sci. Lett., 1974, 23, N 3, p. 445—452.
96. *Nyquist L.E., Hubbard N.J., Gast P.W., Bansal B.M., Wiesmann H., Jahn B.* Rb—Sr systematics for chemically defined Apollo 15 and 16 materials. — Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2,
97. *Podosek F.A., Huneke J.C., Wasserburg G.J.* Gas retention and cosmic ray exposure ages of lunar rock 15555. — Science, 1972, 175, N 4020, p. 423—425.
98. *Podosek F.A., Huneke J.C., Gancarz A.J., Wasserburg G.J.* The age and petrography of two Luna 20 fragments and inferences for wide-spread lunar metamorphism. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 4, p. 887—904.
99. *Prinz M., Dowty E., Keil K., Bunch T.E.* Mineralogy, petrology and chemistry of lithic fragments from Luna 20 fines: origin of cumulate ANT suite and its relationship to highalumina and mare basalts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 4, p. 979—1006.
100. *Rancitelli L.A., Perkins R.W., Felix W.D., Wogman N.A.* Lunar surface processes and cosmic ray characterization from Apollo 12—15 lunar sample analyses. — In: Proc. Third Lunar Sci. Conf., 1972, 2, p. 1681—1691.
101. *Schaber G.G.* Lava flows in Mare Imbrium: Geologic evaluation from Apollo orbital photography. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 73—92.
102. *Schaeffer O.A., Hasain L.* Early lunar history: ages of 2 to 4 mm soil fragments from the lunar highland. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1847—1863.
103. *Scott D.H.* Mare Serenitatis cinder cones and terrestrial analogs. — In: Apollo 17 Preliminary Science Report, NASA SP—330, 1973, p. 30—7 to 30—8.
104. *Shoemaker E.M.* Origin of fragmental debris on the lunar surface and the history of bombardment of the Moon. — In: Deputation provincial Barcelona, Instituto de investigacions geologicas, 1971, 25, p. 27—56.
105. *Silver L.T.* U—Th—Pb isotopic system in Apollo 11 and Apollo 12 regolithic materials and a possible age for the Copernican event (abstract). — Trans. Amer. Geophys. Union, 1971, 52, N 7, p. 534.
106. *Stettler A., Eberhardt P., Geiss J., Grögler N., Maurer P.* ^{39}Ar — ^{40}Ar ages and ^{37}Ar — ^{38}Ar exposure ages of lunar rocks. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 2, p. 1865—1888.
107. *Strom R.G.* Lunar mare ridges, rings and volcanic ring complexes. — Modern Geology, 1971, 2, N 3, p. 133—158.
108. *Tera F., Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J.* A lunar cataclysm at 3,95 AE and the structure of the lunar crust. — In: Lunar Science-IV, Houston, Lunar Science Institute, 1973, p. 723.
109. *Tera F., Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J.* Isotopic evidence for a terminal lunar cataclysm. — Earth Planet. Sci. Lett., 1974, 22, N 1, p. 1—21.
110. *Toksöz M.N., Dainty A.M., Solomon S.C., Anderson K.R.* Velocity structure and evolution of the moon. — In: Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., 1973, 3, p. 2529—2547.
111. *Irask N.J.* Size and spatial distribution of craters estimated from Ranger photographs. — NASA TR-32—800, Washington DC., 1966, p. 252—263.
112. *Turner G.* Argon-40—Argon-39 dating of lunar rock samples. — In: Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1970, 2, p. 1665—1684.

113. *Turner G.* ^{40}Ar – ^{39}Ar ages from the lunar maria. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, **11**, N 3, p. 169–191.
114. *Turner G.* ^{40}Ar – ^{39}Ar age and cosmic ray irradiation history of the Apollo 15 anorthosite 15415. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, **14**, N 1, p. 169–175.
115. *Turner G., Huneke J.C., Podosek F.A., Wasserburg G.J.* ^{40}Ar – ^{39}Ar ages and cosmic ray exposure ages of Apollo 14 samples. — *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1971, **2**, N 1, p. 19–35.
116. *Turner G., Cadogan P.H., Yonge C.J.* Argon selenochronology. — In: *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf.*, 1973, **2**, p. 1889–1914.
117. *Vinogradov A.P., Zadorozhny I.K.* Rare gases in regolith and fragments of rocks supplied by the automatic station Luna 20. — In: *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf.*, 1973, **2**, p. 2065–2077.
118. *Wood J.A.* Bombardment of a cause of the lunar asymmetry. — *The Moon*, 1973, **8**, p. 73–103.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
А. И. Тугаринов , Е. В. Бибикина . Эволюция химического состава земной коры	5
А. А. Ярошевский . Динамическая модель геохимического цикла	15
В. Ф. Вольнец . Геохимические процессы и цикл азота в земной коре	35
Е. А. Бойченко , Л. Н. Грыжанкова , Т. М. Удельнова . Значение биогенных комплексов металлов в эволюции биосферы	60
В. М. Кутюрин , А. С. Фохт . Разложение воды растениями и биосфера	75
Е. И. Донцова . Основные черты поведения изотопов кислорода в магматическом цикле	94
В. А. Гриненко . Высокотемпературные процессы разделения изотопов серы	112
О. И. Кропотова . Геохимия эндогенного углерода в свете изотопных данных	130
Ю. М. Артемов . Геохимическое значение вариаций первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для некоторых генетически связанных типов изверженных пород	150
Р. В. Тейс . Использование изотопного состава кислорода раковин и скелетов морских организмов для решения некоторых вопросов геохимии	155
С. И. Зыков , Н. И. Ступникова . Достоверность изотопных измерений при геохимических исследованиях	162
И. К. Задорожный . Инертные газы в гранулометрических фракциях реголита "Луны-16 и 20"	179
Г. И. Рамендик , М. С. Чупахин . Современное состояние и перспективы развития масс-спектрометрических методов анализа твердых тел	198
К. П. Флоренский , А. В. Иванов , А. Т. Базилевский . К истории формирования поверхности Луны	204

Эволюция химического состава земной коры. А.И. Тугаринов, Е.В. Бибилова — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Земная кора по данным геохронологии формировалась по крайней мере в течение 3,5 млрд. лет. Образование ее происходило неравномерно. Приблизительно половина современного объема земной коры была сформирована около 2000 млн. лет назад. Если первые протоконтиненты возникли на океанической коре (верхней мантии) около 3500–3000 млн. лет назад за счет дифференциации мантийного вещества, то последующее обрастание их более молодыми формациями происходило как за счет продолжающегося выплавления глубинного материала (офиолиты), так и за счет эрозии и сноса денудированного в ходе осадконакопления материала ранее сформированной земной коры. В работе делается попытка вычислить баланс вещества, имеющего подобное двойное происхождение, на разных этапах развития континентов Земли.

Табл. 2. Библ. 19 назв. Ил. 4.

Динамическая модель геохимического цикла. Ярошевский А.А. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Рассмотрена простейшая динамическая модель геохимического цикла. Показано, что в ходе времени такая система стремится к стационарному состоянию, при достижении которого составы всех резервуаров (осадков, метаморфических и магматических пород) становятся тождественными и равными составу потоков вещества между резервуарами, а также составу вещества, поступающего в земную кору из мантии. Опираясь на соотношение масс отдельных резервуаров, можно оценить среднее время пребывания вещества в них, которое оказалось соизмеримым с возрастом коры для метаморфических и магматических пород и на порядки меньше для осадочных пород и океана. Систематические отличия друг от друга составов различных групп пород заставляют предложить сложную модель цикла, в основу которой положена гипотеза о фракционировании элементов при переходе из одного резервуара в другой. Особенности сложной модели также обращают внимание на принципиальное значение метаморфической дифференциации как процесса, определяющего геохимическую зональность континентальной коры. Показано, что в рамках сложной модели геохимического цикла теряет смысл классическая (гольдшмидтовская) формулировка геохимического баланса.

Табл. 4. Библ. 55 назв. Ил. 3.

Геохимические процессы и цикл азота в земной коре. Вольнец В.Ф. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Рассчитаны количества различных форм азота в основных резервуарах земной коры: атмосфере, биосфере, гидросфере и литосфере. Рассмотрены процессы, обеспечивающие обмен азота между этими резервуарами. Основное внимание уделено циклу атмосферного азота через биосферу и гидросферу (с подциклом химически связанного азота в атмосфере) и круговороту поверхностного азота в литосфере Земли. Приводятся данные о смене химических форм азота на различных ступенях этих процессов.

Табл. 7. Библ. 74 назв. Ил. 13.

Значение биогенных комплексов металлов в эволюции биосферы. Б о й ч е н к о Е.А., Г р ы ж а н к о в а Л.Н., У д е л ь н о в а Т.М. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Из металлов, входящих в состав различных организмов, для 12 известны стойкие комплексные соединения с клеточными веществами. Это Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Mo. Общее количество их, концентрируемое растениями ежегодно, составляет $1,4 \cdot 10^9$ т. Среднее содержание отдельных металлов различается в типах растений, появившихся в биосфере на разных стадиях ее эволюции. Комплексные соединения, образуемые ими с клеточными веществами, широко распространены в растениях и оказывают большое влияние на их геохимические функции в биосфере — концентрационные, восстановительные, окислительные. В эволюции биосферы важное значение принадлежало комплексам металлов с липидами. С их участием осуществлялось концентрирование металлов в осадочных породах разных эр и регулирование повышения окислительно-восстановительного потенциала среды при переходе от древней анаэробной биосферы к современной аэробной.

Табл. 9. Библ. 60 назв.

Разложение воды растениями и биосфера. К у т ю р и н В.М., Ф о х т А.С. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах М.: Наука, 1979.

В статье рассмотрен процесс разложения воды растениями при фотосинтезе в геохимическом, биохимическом и эволюционном аспектах. Отмечается, что только за последние 10 млн. лет растения суши и Мирового океана разложили количество воды, равное всему ее содержанию в гидросфере. Отличительными чертами этого процесса от абиогенного выделения кислорода при фотолизе воды и других реакциях являются высокая квантовая эффективность и использование видимого спектра солнечных лучей. По своему механизму разложение воды растениями следует отнести к уникальному процессу биологического окисления, приводимого в действие окисленной формой хлорофилла. Эффективность выделения кислорода зависит от скорости оттока электрона от возбужденной формы пигмента. В статье приводится модель механизма разложения воды и его взаимодействие с общим процессом фотосинтеза. Подчеркивается, что создание механизма разложения воды у современных растений является результатом длительной эволюции. Ее отражением является различная чувствительность к накоплению кислорода в среде зависимости от систематического положения растений и спектрального состава света.

Табл. 3. Библ. 38. назв. Ил. 9.

Основные черты поведения изотопов кислорода в магматическом цикле. Д о н ц о в а Е.И. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

В статье рассмотрены основные процессы, приводящие к фракционированию изотопов кислорода в изверженных горных породах и породах, являющихся продуктами ультраметаморфизма: изотопные обменные реакции кислорода и изотопно-кислородные эффекты в процессе кристаллизационной дифференциации. На основе данных систематического экспериментального изучения изотопного обмена кислорода минералов с кислородсодержащими средами рассмотрены общие закономерности этого процесса,

позволяющие априорно оценивать способности разных минералов к изотопному обмену. Обсуждается вопрос зависимости коэффициента обмена изотопов кислорода между минералами от температуры. Рассмотрен теоретический аспект фракционирования изотопов кислорода в процессе кристаллизационной дифференциации расплавов. На примере разных моделей выясняется вопрос количественного изотопно-кислородного эффекта в этом процессе. С изложенных выше позиций в статье обсуждены полученные автором, а также накопленные в литературе данные изотопного исследования природных ассоциаций минералов и пород. Устанавливаются основные тенденции распределения изотопов кислорода в веществе метеоритов, пород Луны, изверженных и метаморфических пород Земли, согласующиеся с данными изучения изотопного обмена и теоретического рассмотрения разделения изотопов кислорода в процессе кристаллизационной дифференциации магм.

Табл. 1. Библ. 46 назв. Ил. 10.

УДК 550.40:546.22:546.02

Высокотемпературные процессы разделения изотопов серы. Г р и н е н к о В.А. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

В статье рассмотрены термодинамические и кинетические изотопные эффекты в реакциях, которые могут протекать при вулканических, магматических и гидротермальных процессах. Показано, что между H_2S и S^0 , SO_2 и S при температурах выше 200°C происходит изотопный обмен; константа изотопного равновесия $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$ близка к 1,00, а для равновесия $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}^0$ константа даже при 450°C значительно отличается от 1 (1,09). Поэтому в системе $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2 - \text{S}^0$ при высоких температурах происходит разделение изотопов с накоплением тяжелого изотопа ^{34}S в SO_2 . При падении температуры ниже 300°C равновесие $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ сдвигается вправо, при этом остаточный SO_2 в еще большей степени обогащается изотопом ^{34}S в результате кинетического изотопного эффекта, коэффициент разделения для которого близок 1,016. Также рассмотрено разделение изотопов в реакциях диспропорционирования элементарной серы с водой и карбонатами. Изотопный эффект в этих реакциях с увеличением температуры возрастает до значения, близкого константе равновесия при этой температуре, а затем уменьшается аналогично константе равновесия. Обогащение сульфатной серы тяжелым изотопом ^{34}S по сравнению с сульфидной серой достигает 25⁰/100.

Табл. 9. Библ. 52 назв. Ил. 3.

УДК 550.40:546.26:546.02

Геохимия эндогенного углерода в свете изотопных данных. К р о п о т о в а О.И. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Рассматриваются данные по изотопному составу эндогенных форм углерода: алмазов, карбонатов кимберлитов и карбонатитов, вулканической углекислоты, которые в сопоставлении с углеродом метеоритов позволяют высказать предположение о метеоритной первичной природе эндогенного углерода земной коры. Эволюция метеоритного углерода в глубинных процессах сопровождается фракционированием изотопов углерода. Описываются результаты экспериментов по моделированию фракционирования изотопов углерода при реакциях графита с водой при различных температурах и давлении и делается вывод, что этими реакциями можно объяснить наблюдаемые факты разделения изотопов углерода между различными его эндогенными формами.

Табл. 13. Библ. 37 назв. Ил. 4.

Геохимическое значение вариаций первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в некоторых генетически связанных типах изверженных горных пород. Артемов Ю.М. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Возможности объяснения вариаций первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в генетически связанных сериях пород связаны с применимостью моделей открытой или закрытой системы или их комбинации относительно стронция и рубидия в этих объектах. В закрытой системе обогащение изотопом ^{87}Sr рассматривается как следствие его накопления за счет распада ^{87}Rb в докристаллизационный период дифференциации магмы. В открытой системе обогащение изотопом ^{87}Sr не может быть объяснено явлениями простой объемной ассимиляции вмещающих пород магмой, учитывая балансовые соотношения количества стронция в этих объектах. Возможность обогащения в открытой системе требует для своей реализации преимущественной подвижности или только радиогенного ^{87}Sr , или части общего стронция, обогащенной ^{87}Sr радиогенным, находившихся в минералах вмещающих пород. В последнем случае лимитирующей стадией процесса при мобилизации части стронция из вмещающих пород может быть диффузия стронция из минералов этих пород, сопровождающаяся соответствующим смещением наблюдаемых отношений для всех изотопов стронция. Экспериментальное подтверждение возможности существования такого эффекта на заданном уровне ($\sim 0,5\%$ относительного изменения отношения $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) в выбранных объектах позволяет уточнить представления о механизме подобного процесса.

Табл. 3. Библ. 12 назв.

Использование изотопного состава кислорода раковин и скелетов морских организмов для решения некоторых вопросов геохимии. Тейс Р.В. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Изотопный состав кислорода карбонатных раковин может служить показателем процессов, происходивших в водной среде в ходе геологического времени. В статье приводятся примеры использования изотопного анализа для этих целей. В частности, говорится на основании изотопного анализа тоарских белемнитов о возможности потепления морских бассейнов в нижнеюрское время (от территории ФРГ и Болгарии до Сибири). На примере аммоноидей раннетриасового времени показана возможность по изотопному составу кислорода судить об опреснении бассейна Арктической Сибири в этот период и приблизительно оценить степень этого опреснения.

Табл. 4. Библ. 18 назв. Ил. 2.

Достоверность изотопных изменений при геохимических исследованиях. Зыков С.И., Ступникова Н.И. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Интерпретация изотопных геохимических данных находится в прямой зависимости от точности изотопных методов анализа. Значимое различие природных изотопных отношений в большинстве случаев можно установить только с помощью высокопрецизионных измерений изотопов, имеющих точность 0,05–0,02%. Свинцовые и стронциевые изотопные данные получа-

ют на современных масс-спектрометрах с ошибкой воспроизводимости не менее 0,2 и 0,1% соответственно. Однако такие значения нельзя считать удовлетворительными, так как они не отвечают геохимическим требованиям. Дальнейшее повышение качества измерений станет возможным при наличии новых моделей масс-спектрометров. Изотопные стандартные вещества для геохимических исследований способствуют уменьшению ошибки сопоставимости, а тем самым согласованию геохимических и геологических выводов, основанных на измерениях, выполненных отдельными лабораториями.

Табл. 13. Библ. 25 назв.

УДК 523.3:546.29:546.02

Инертные газы в гранулометрических фракциях реголита "Луны-16 и -20". З а д о р о ж н ы й И.К. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Масс-спектральным методом измерены вариации содержания и изотопного состава инертных газов в гранулометрических фракциях, отобранных из четырех зон из колонок "Луны-16" и "Луны-20". Измеренные концентрации газов возрастали с уменьшением размера зерен во фракциях обратно пропорционально среднему размеру фракции в степени 0,5. Содержание газов во всех фракциях "Луны-16" от 2 до 5 раз выше их содержаний в соответствующих фракциях "Луны-20". В зависимости от глубины отбора проб в колонке "Луны-16" концентрация газов уменьшалась. Подобной зависимости не обнаружено для "Луны-20".

Табл. 4. Библ. 26 назв. Ил. 12.

УДК 545.85

Современное состояние и перспективы развития масс-спектрометрических методов анализа твердых тел. Рамендик Г.И., Чупахин М.С. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Статья посвящена улучшению аналитических характеристик масс-спектрометра с искровым источником ионов и расширению областей ее использования. Значительный прогресс в этом направлении связан с установлением авторами возможности управления искровым разрядом. Благодаря этому стабилизируется коэффициент относительной чувствительности, упрощается масс-спектрометрия вследствие уменьшения комплексных ионов, исключается влияние свойств пробы на условие эксперимента.

Библ. 10 назв. Ил. 2.

УДК 523.3

К истории формирования поверхности Луны. Флоренский К.П., Иванов А.В., Базилевский А.Т. — В кн.: Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах. М.: Наука, 1979.

Рассматривается история формирования лунной поверхности. Выделяются основные этапы: 1) древнейший, связанный с первичной аккрецией и заканчивающийся формированием материковых районов; 2) этап массовых базальтовых излияний на поверхности, сформировавших лунные моря; 3) современный, в котором преобладающую роль играет метеоритная бомбардировка поверхности. С последним этапом связано формирование рыхлого поверхностного чехла — реголита. Оценивается значение исследования Луны для понимания ранних этапов развития Земли.

Табл. 3. Библ. 118 назв.

2 р. 80 к.

18427