

Р.В.ТЕЙС, Д.П.НАЙДИН

ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИЯ  
И ИЗОТОПНЫЙ  
СОСТАВ  
КИСЛОРОДА  
ОРГАНОГЕННЫХ  
КАРБОНАТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

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

Р. В. ТЕЙС, Д. П. НАЙДИН

ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИЯ  
И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ  
КИСЛОРОДА  
ОРГАНОГЕННЫХ  
КАРБОНАТОВ



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА  
1973

**Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов.**  
Изд-во «Наука», 1973.

В книге изложена методика проведения анализа изотопного состава кислорода природных вод и органических карбонатов. Освещены особенности накопления изотопа  $O^{18}$  в скелетных карбонатах морских беспозвоночных животных, а также возможности решения некоторых биологических задач (сезонные температуры роста, стадии развития, возраст отдельных особей и т. п.) по отношению  $O^{18}/O^{16}$  в скелетных карбонатах. Рассмотрены основные положения метода изотопной палеотермометрии — определения температуры морей прошлого по изотопному составу кислорода ископаемых органических карбонатов.

Работа представляет интерес для геологов, геохимиков, палеонтологов, биологов, океанологов.

Табл. 23, илл. 55, библи. 491 назв.

Ответственный редактор  
академик А. П. ВИНОГРАДОВ

## ВВЕДЕНИЕ

---

При восстановлении физико-географических условий прошлого в распоряжении геолога до последнего времени были лишь качественные характеристики составляющих этих условий. Проведенное в актуалистическом плане изучение литологических и палеонтологических особенностей отложений позволяет получить весьма важные сведения об условиях накопления. Для морских отложений — это глубина бассейна, соленость, температура воды и т. д. Однако подавляющая часть этих сведений познается лишь сравнительно: «этот бассейн был, очевидно, мелководным, а вот тот был более глубоководным»; «в данный век, по-видимому, было холоднее, чем в предыдущий» или же «такой-то бассейн по температурным условиям, вероятно, соответствовал такому-то современному морю» и т. п.

Получение количественной оценки, абсолютных значений параметров физико-географической среды прошлого — давняя мечта геолога.

В начале пятидесятых годов Гарольд Юри и его коллеги практически осуществили идею «геологического термометра». На основе, во-первых, установленной зависимости равновесного распределения тяжелого изотопа кислорода  $O^{18}$  между кислородом воды и карбоната, образующегося в этой воде, от температуры образования и, во-вторых, возможности сохранения в ряде случаев первичного изотопного состава кислорода в ископаемых карбонатах, была предпринята попытка определения температур юрских и меловых морей Европы и Северной Америки.

В Советском Союзе изотопные палеотемпературные исследования, начиная с 1955 г., проводятся в лаборатории стабильных изотопов ГЕОХИ, руководимой акад. А. П. Виноградовым, в содружестве с Геологическим факультетом МГУ. Помимо СССР и США, в настоящее время метод изотопной палеотермометрии применяется в ФРГ, Италии, Австралии, Новой Зеландии и некоторых других странах.

Основные положения метода изотопной палеотермометрии и полученные результаты уже опубликованы нами (Тейс, 1955; Тейс и другие, 1957, 1960, 1964, 1965, 1968, 1969; Найдин, 1958; Найдин и другие, 1956, 1964, 1966; а также другие публикации). Предлагаемая работа представляет прежде всего обобщение как

наших, так и зарубежных материалов по изотопной палеотермометрии, накопленных к 1971 г.

После краткого изложения методики изотопного состава кислорода природных вод и органических карбонатов и освещения имеющихся данных об изотопном составе кислорода современных пресных и океанических вод (главы I и II) сообщаются сведения об особенностях накопления  $O^{18}$  скелетами ныне живущих организмов (глава III). Без знания закономерностей современного распределения изотопов кислорода невозможна надежная интерпретация ископаемого материала. В процессе проведения исследования оказалось, что изотопный состав кислорода скелетных карбонатов современных организмов и рассчитанные значения температур могут предоставить весьма полезную информацию и для биолога, позволяя выявить сезонные температуры парастания скелетных образований, возраст и стадии развития организмов и т. п. Поэтому в работу включена глава IV, в которой охарактеризованы возможности изотопного метода при решении некоторых биологических задач.

Основное ядро работы — глава V, в которой рассмотрены принципиальные основы метода изотопной палеотермометрии: явление равновесного распределения  $O^{18}$  между кислородом воды и  $CaCO_3$ , возможность сохранения первичного (прижизненного) изотопного состава кислорода в ископаемых органических карбонатах. Большое внимание уделено рассмотрению тех затруднений и осложнений, которые возникают при проведении изотопного палеотемпературного анализа. Прежде всего разобраны ограничения метода, обусловленные первичными процессами: накоплением  $O^{18}$  скелетными карбонатами ряда организмов не в равновесии с кислородом воды осадочного и зависимости концентраций  $O^{18}$  в скелетах не только от температуры, но и от изотопного состава воды обитания. В этой связи затронута проблема изотопного состава океанов в геологическом прошлом. Подробно охарактеризованы также ограничения приложения метода, возникающие в результате искажения первичного (прижизненного) изотопного состава кислорода органических карбонатов в ходе диагенеза.

Знание своих недостатков — первое и неперемное условие их устранения. Вполне реальны пути исключения неблагоприятного воздействия на получаемые результаты меняющегося в пространстве и во времени и не зависящего от температуры изотопного состава морей прошлого. Это может быть достигнуто либо после постижения всех закономерностей распределения изотопов кислорода в древних морях, либо после разработки метода параллельного определения палеотемператур по  $O^{18}$  не только  $CaCO_3$ , но и других сингенетических кислородсодержащих минералов. Эти пути охарактеризованы в V главе. Достаточно подробно рассмотрены также приемы, позволяющие отобрать для изотопного палеотемпературного анализа материал, изотопный состав кислорода которого не затронут вторичными изменениями.

Несмотря на ограничения, тем не менее метод изотопной палеотермометрии уже сейчас позволяет получить крайне интересные и важные данные о температурных условиях морей прошлых геологических эпох и периодов. В настоящее время цифры, реально отражающие палеотемпературы, могут быть получены по некоторым мезозойским и кайнозойским группам организмов, обитавшим в полносоленых бассейнах, содержание изотопов кислорода в воде которых было близко изотопному составу кислорода современных океанов. В главе VII приведены результаты определения изотопного состава кислорода в  $\text{CaCO}_3$  скелетных остатков некоторых ископаемых организмов мезозоя и кайнозоя (для мезозоя были исследованы главным образом ростры белемнитов), а также предложены принципы палеотемпературной интерпретации масс-спектрометрических значений концентраций  $\text{O}^{18}$ . Подчеркивается, что надежность палеотемпературных определений зависит от тщательности стратиграфической привязки исследуемого материала и качества его палеонтологической обработки, а также от степени достоверности палеобиологических и палеоэкологических заключений. Формулируются представления о сезонных и среднегодовых палеотемпературах, а также об изотопных палеотемпературах. Глава VIII представляет сводку имеющихся данных (как отечественных, так и зарубежных) о температурных условиях древних морей, которые получены методом изотопной палеотермометрии. Наиболее полное освещение в главе получили данные о температурах юрских и меловых морей Евразии и о кайнозойских температурах поверхностных и донных вод Атлантического и Тихого океанов.

В последние годы, помимо изотопной палеотермометрии, развиваются некоторые другие методы оценки температур морей прошлого. Небольшая VI глава представляет обзор химико-аналитических методов определения палеотемператур и методов их определения по структурным особенностям и минеральному составу скелетных карбонатов.

Абсолютные значения температур воды бассейнов прошлого прежде всего необходимы при воссоздании палеоклиматов, при палеогеографических реконструкциях. Это, так сказать, основная область применения получаемых значений палеотемператур. Но, кроме того, конкретные значения палеотемператур могут быть использованы при решении некоторых проблем истории древних бассейнов: в частности, проблемы происхождения глубоководной фауны и проблемы определения критической, или компенсационной глубины накопления карбонатов в древних бассейнах. Отношение палеотемператур к этим проблемам рассмотрено в последней, IX главе. Здесь же предпринято сопоставление данных палеотемпературных определений с материалами палеомагнитных исследований, с данными о дрейфе континентов, с представлениями о перемещении полюсов.

Главы I и II работы написаны Р. В. Тейс, главы IV и IX составлены Д. П. Найдиным, остальные главы написаны совместно обоими авторами.

При проведении палеотемпературного анализа приходится сталкиваться с самыми разнообразными по своей сути и масштабу проблемами: от темпа наращивания скелета беспозвоночных до солевого состава океанов в геологическом прошлом и от минеральной формы карбонатов до дрейфа континентов. Естественно, осветить все эти проблемы равномерно авторы не могли.

Масс-спектрометрические определения изотопного состава кислорода производились на масс-спектрометре МИ-1305 Н. А. Макеевым, при консультации И. К. Задорожного. Непосредственная длительная и кропотливая подготовка многочисленных образцов для масс-спектрометрического анализа осуществлялась С. Н. Кочетковой; в проведении некоторых разделов исследования принимала участие Т. С. Громова. Без их деятельного сотрудничества этот труд никогда не был бы завершен, и авторы приносят всем им сердечную признательность и благодарность.

Помимо материала, собранного одним из авторов (Д. П. Найдиным), были также исследованы как современные, так и ископаемые карбонатные формы, любезно предоставленные И. А. Садыховой, А. В. Жирмунским, В. А. Густомесовым, В. Н. Саксом, от которых были также получены ценные советы и указания. Непрерывный обмен мнениями и результатами, тесный рабочий контакт поддерживался с Т. С. Берлин и А. В. Хабаковым, разрабатывающими во ВСЕГЕИ метод определения палеотемператур по отношению Ca/Mg. С помощью Т. С. Берлин в лабораториях ВСЕГЕИ были проведены некоторые химические и рентгеноскопические анализы. Всем упомянутым лицам авторы выражают глубокую благодарность.



## МЕТОДИКА АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА ПРИРОДНЫХ ВОД И ОРГАНОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ

---

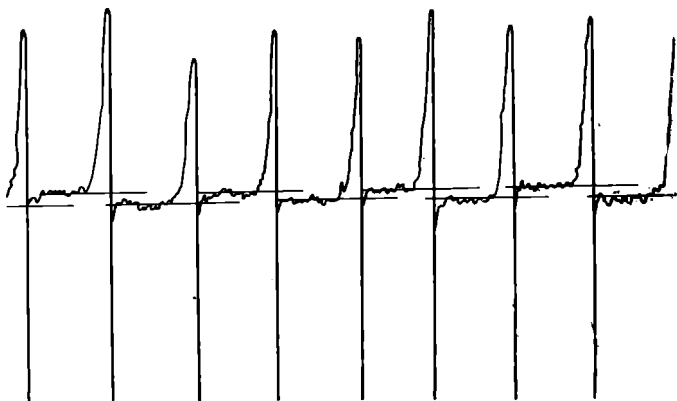
### МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА

В природе постоянно происходит разделение изотопов различных элементов. Это разделение, правда, очень невелико, так что изотопный состав элементов практически можно считать постоянным. Однако масштабы явлений, происходящих в природе, их продолжительность приводят к некоторому разделению изотопов, вполне поддающемуся измерению современными точными методами.

Из стабильных природных изотопов особый интерес представляют изотопы кислорода, который очень распространен на Земле и отличается высокой реакционной способностью. Известны три стабильных изотопа кислорода: наиболее распространенный с атомным весом 16 ( $O^{16}$ ), другой — с атомным весом 17 ( $O^{17}$ ) и, наконец, наиболее тяжелый — с атомным весом 18 ( $O^{18}$ ). Их концентрация в природе такова:  $O^{16}$ —99,76;  $O^{17}$  — 0,04;  $O^{18}$ —0,20%.

При исследовании природных явлений более применимо отношение тяжелого изотопа  $O^{18}$  и обычного легкого изотопа  $O^{16}$ . Это отношение  $O^{18}/O^{16}$  может изменяться. Однако изменения эти настолько малы, что для их анализа необходимы приборы высокой точности. Современные масс-спектрометры дают возможность измерять колебания изотопных отношений до 0,01% от его природной распространенности.

Обычно фабричные масс-спектрометры не рассчитаны на ту высокую точность, которая требуется для исследования вариаций изотопного состава в природных процессах. Мак-Кини, Мак-Кри, Эпштейн, Аллен и Юри (McKinney et al., 1950) предложили внести в прибор некоторые изменения, повышающие точность определения до  $\pm 0,2\%$ , а впоследствии даже выше (до  $\pm 0,1\%$ ). Эти изменения касались улучшения схемы компенсации, вследствие чего повысилась стабильность работы прибора, а также введения новой напускной системы, позволяющей попеременно вводить в масс-спектрометр то стандарт, то образец. Подробности этих изменений, помимо работы Мак-Кини и др., описаны в ряде работ советских ученых, внесших подобные улучшения в отечественные приборы. Список этих работ и описание советских масс-спектрометров приведены в книге В. И. Устинова и В. А. Гриненко (1965). Измерение разности образца и стандарта производится в течение одной записи многократно.



Ф и г 1. Образец записи измерения изотопного состава кислорода карбоната (разница стандарта и образца равна 0,4‰) По Р. В. Тейс и др. (1964, рис. 3)

В современных масс-спектрометрах с компенсационной схемой на самописце непосредственно дается разность изотопного состава образца и стандарта. Образец записи с разницей стандарта и образца 0,4‰ приведен на фиг. 1. Спустя несколько дней запись повторяется и берется среднее значение.

### Анализ природных вод

Изотопный состав кислорода карбонатов в первую очередь зависит от изотопного состава кислорода воды, из которой они отложились. Поэтому при анализе карбонатов необходимо иметь представление об изотопном составе кислорода воды, который определяется масс-спектральным методом. Вода для введения в масс-спектрометр должна быть превращена в кислород или какое-либо газообразное соединение, например углекислоту.

Для определения изотопного состава кислорода воды за последнее время наиболее часто употреблялись два метода:

1) метод изотопного обмена кислорода воды с кислородом углекислоты до наступления равновесия и измерение (массы 44 и 46) изотопного состава последнего в масс-спектрометре (Mills, Urey, 1939, 1940; Epstein, Mayeda, 1953; Ингерсон, Уесчай, 1965);

2) метод разложения воды персульфатом и либо измерение в масс-спектрометре кислорода (массы 32 и 34), либо превращение кислорода с  $\text{CO}_2$  и измерение масс 44 и 46 (Бродский и др., 1962).

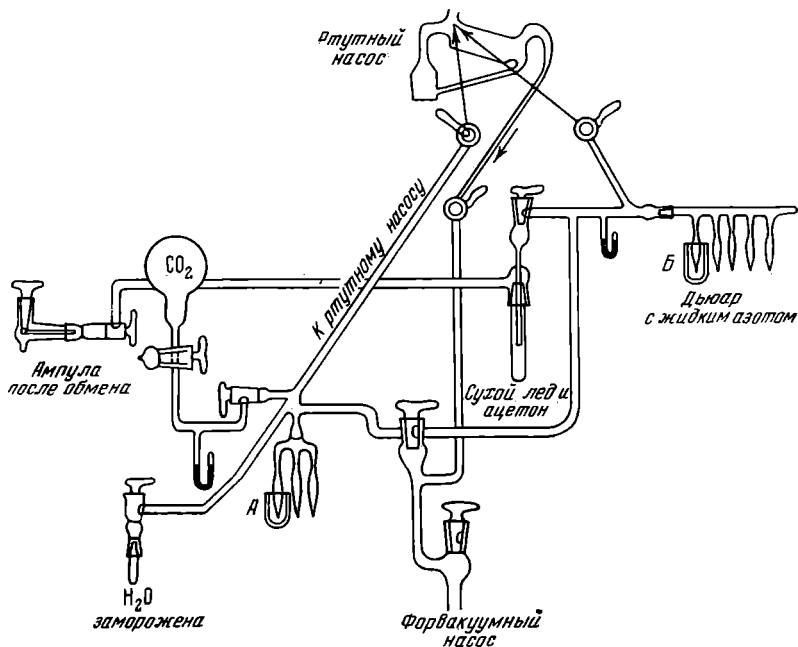
Выделение кислорода по второму методу происходит по реакции:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ .

При значительном преобладании воды выделяющийся кислород соответствует кислороду воды.

В тех случаях, когда целью работы является исследование природных карбонатов, первый метод оказывается удобнее, так как и в работе с водой и в работе с карбонатами измерение произ-

водится с одним и тем же газом — углекислотой. Этот метод заключается в обмене изотопов кислорода углекислоты и воды по следующему уравнению:  $\text{H}_2\text{O}^{18} + \text{CO}_2^{16} = \text{H}_2\text{O}^{16} + \text{CO}_2^{18}$ . Константы равновесия этой реакции были вычислены Юри и Грейфом (Urey, Greiff, 1935) по методу статистической механики.

Конечное состояние равновесия реакций обмена обусловлено энергетическим состоянием молекул и может быть рассчитано из спектральных данных. Константы равновесия выражаются через сумму состояний входящих в реакцию молекул, которые, в свою очередь, вычисляются на основании данных о колебательной энергии этих молекул. Эти константы равновесия зависят от температуры уравнивания и вычислены Юри (Urey, 1947) для разных температур от  $279,1^\circ$  до  $600^\circ \text{K}$ . Достижение равновесия наступает тем быстрее, чем выше температура и чем ниже рН воды, которая связана с обитающей в пей фауной, уравнивание приходится вести при температуре, обычной для морских вод, например при  $25^\circ \text{C}$ . К тому же рН этих вод обычно  $> 7$ . Определенная Юри для этих условий константа равновесия  $= 1,047$ , т. е. равновесное распределение тяжелого изотопа происходит так, что кислород углекислоты оказывается обогащенным  $\text{O}^{18}$ . Практически обмен изотопов кислорода производится в установке, изображенной на фиг. 2. В ампулу А забирается углекислота из



Ф и г. 2. Вакуумная установка для обмена кислорода воды и углекислоты

баллона и туда же перегоняется исследуемая вода. Ампула после оттаивания вносится в термостат для обмена. Затем она раздавливается, вода задерживается смесью сухого льда с ацетоном. Обменявшаяся углекислота собирается в ампулу Б и после оттаивания вносится в масс-спектрометр.

При уравнивании берутся такие отношения углекислоты и воды, при которых количество кислорода последней значительно превышает кислород углекислоты. Обычно отношение того и другого кислорода  $\rho = \frac{O_{H_2O}}{O_{CO_2}}$  колеблется от 80 до 90 (Craig, 1957).

Перед уравниванием вода перегоняется в вакууме для очистки.

По Миллсу и Юри (Mills, Urey, 1939, 1940), уравнивание  $CO_2$  и  $H_2O$  происходит довольно быстро при  $30^\circ$  (в течение 7 минут), однако более поздние данные (Ингерсон, Уесхау, 1965) и наш опыт показывают, что при  $25^\circ C$  для точных анализов на это требуется около недели. По прошествии этого времени в той же вакуумной установке, где производилась перегонка воды, углекислота отделяется от воды прохождением через ловушку, охлаждаемую сухим льдом с ацетоном, и собирается при помощи жидкого азота в ампулу, которая вносится в масс-спектрометр. В напускной системе масс-спектрометра ампула после вакуирования раздавливается специальным приспособлением и углекислота вводится в масс-спектрометр для измерения. Определение изотопного состава кислорода воды производится относительно другой воды, принятой за стандарт.

Результаты измерения в ‰ определяются уравнением

$$\delta O^{18} = \frac{R_{образца} - R_{стандарта}}{R_{стандарта}} \cdot 1000,$$

в котором  $R = O^{18}/O^{16}$ .

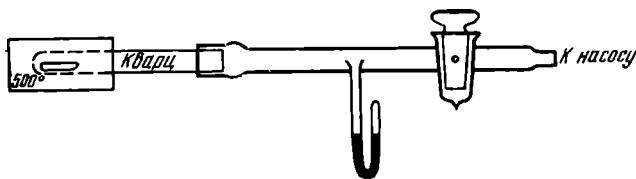
Подобное же выражение применяется и при определении изотопного состава кислорода карбонатов.

О'Нейл и Эпштейн (O'Neil, Epstein, 1966) предложили быстрый метод определения кислорода в очень малых (миллиграммовых) количествах воды, основанный на выделении кислорода из воды реакцией с  $VgF_5$ . Реакция производится при  $80^\circ C$  в никелевом тигле и происходит моментально. При этом выделяется 100% свободного кислорода, который в дальнейшем превращается в течение 15 минут в углекислоту. Изотопный состав определяется в масс-спектрометре. Для аппаратуры требуется материал, устойчивый относительно фтора и фтористых соединений. Метод особенно применим к определению изотопного состава влаги воздуха и метеорных осадков.

## Анализ органогенных карбонатов

Обычно карбонаты органогенного происхождения представляют собой в основном карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Метод анализа заключается в выделении из карбоната кальция углекислоты и определении ее кислорода в масс-спектрометре. Для разложения карбоната берутся малолетучие кислоты, обычно ортофосфорная кислота. Как самые карбонаты, так и фосфорная кислота перед выделением углекислоты должны пройти специальную обработку. Природные карбонаты, особенно биогенного происхождения, очень часто содержат загрязнения органического характера. Эти загрязнения при выделении  $\text{CO}_2$  из карбоната могут добавлять углекислоте иного изотопного состава и приводить к неверной оценке состава самого минерала. Эпштейн, Бухсбаум, Лоуенштам и Юри (Epstein et al., 1951) для освобождения от этих загрязнений предложили применять прокаливание этих образцов в течение 30 минут при  $475\text{--}500^\circ\text{C}$  в токе гелия, предварительно проходящего для очистки над нагретой окисью меди. В дальнейшем (1953 г.) эти авторы несколько изменили метод, так как некоторое количество кислорода, выделяющегося из окиси меди, окисляло органическое вещество и образовывало углекислоту, которая являлась источником ошибок. Поэтому были введены поглотители для очистки гелия от всевозможных примесей и окись меди была заменена металлической медью.

Д. П. Найдин, Р. В. Тейс и М. С. Чупахин (1956) параллельно с этим методом испробовали метод прокаливания образцов в вакууме и сравнили результаты, полученные тем и другим методом (табл. 1). Прокаливание производилось в установке, схема которой приведена на фиг. 3.



Ф и г. 3. Установка для прокаливания органогенных карбонатов в вакууме перед масс-спектрометрическим анализом

Ввиду совпадения результатов после обработки тем и другим методом, советскими авторами был принят способ прокаливания в вакууме. Эмилиани (Emiliani, 1966a) также предпринял проверку этих методов, причем дал благоприятную оценку методу вакуумного прокаливания.

Обработка фосфорной кислоты заключается в освобождении ее от воды с тем, чтобы довести концентрацию кислоты приблизительно до 100%. Для этого она насыщается фосфорным ангидридом. Затем для очистки смеси прибавляется окись хрома до получения

Таблица 1

Сравнение результатов определения  $\delta O^{18}$  при обработке образцов в вакууме и в токе гелия

Образцы (ростры белемнитов)	$\delta O^{18}$ при прокаливании в токе гелия (‰)	$\delta O^{18}$ при прокаливании в вакууме (‰)
<i>Mesohibclites</i> cf. <i>elegans</i> (аптские глины Крыма)	-0,4	-0,4
<i>Belemnella arkhangeliskii</i> (глаукопитовые песчаники верхнего маастрихта Крыма)	0,0	0,0
<i>Actinocamax verus</i> (сантонские мергели Крыма)	-0,8	-0,8
<i>Belemnitella americana</i> (формация Пи-Ди, нижний маастрихт Южной Каролины, США)	0,0	0,0

слабой, но устойчивой окраски. Избыток окиси хрома восстанавливается перекисью водорода, которая удаляется кипячением.

При разложении  $CaCO_3$  кислотой выделяется не весь кислород карбоната, а только  $\frac{2}{3}$  его (в виде  $CO_2$ ). Клейтон (Clayton, 1959, 1961) показал, что при этом происходит фракционирование.

Коэффициент фракционирования  $\alpha = \frac{O^{18}/O^{16}CO_2}{O^{18}/O^{16}(\text{карбоната})} > 1$ , т. е. остаточный кислород менее обогащен  $O^{18}$  по сравнению с выделившимся в виде  $CO_2$ . Степень этого фракционирования неодинакова для различных карбонатов (например, кальцита, доломита, родохрозита, сидерита и пр.). Величины этого фракционирования были определены Шарма и Клейтоном (Sharma, Clayton, 1965). В случае обычного анализа  $CaCO_3$  с этим так называемым «аналитическим фракционированием» можно не считаться, но при попытке применить «двойные термометры» (см. ниже) следует или вводить поправку, или совершенно изменять метод выделения кислорода из карбоната кальция.

Полученное значение по сравнению с любым рабочим стандартом в конце концов должно быть пересчитано на стандарт, обычно принятый в изотопной литературе. Таких стандартов в интересующей нас области может быть два: стандарт PDB<sub>1</sub> и стандарт SMOW (см. ниже). Сравнение различных применявшихся стандартов, а также возможные ошибки измерения были подробно рассмотрены Крагом (Craig, 1957).

Источником ошибок могут быть: а) «инструментальный эффект», зависящий от разрешающей степени масс-спектрометра и проявляющийся в наложении «хвоста» более распространенного изотопа на пик соседних мало распространенных и б) отсутствие учета изотопного состава углекислоты, с которой производится уравнивание определяемой воды. Некоторые авторы, например Эпштейн и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953), пользовались для уравни-

новешивания углекислотой баллона. Учитывая это значение, а также соотношение  $\alpha$ -атомов кислорода воды к  $\alpha$ -атомам кислорода углекислоты и обозначая это отношение  $\rho$ , Крэг получил выражение для соотношения  $\delta$  истинной и  $\delta'$  измеренной

$$\delta = \delta' \frac{\rho + \alpha}{\rho} - \frac{\alpha}{\rho} (\delta O^{18}),$$

где  $\alpha$  — коэффициент фракционирования между  $CO_2$  и  $H_2O$ .

В наших работах уравнивание воды производилось с углекислотой, выделенной из стандарта, вследствие чего второй член этого выражения был близок к нулю и им можно было пренебречь. Обработывая «сырые» цифры Эпштейна и Маяда введением этих поправок, Крэг получил следующее значение  $\delta_{ист.}$ :

$$\delta_{ист.} = 1,025\delta (EM) - 0,09\text{‰},$$

где  $\delta(EM)$  — цифры, опубликованные Эпштейном и Маяда. Крэг отмечает, что для большинства цифр океанических вод с небольшим значением  $\delta$  поправка исчезающе мала, но что все значения должны быть на  $0,1\text{‰}$  меньше и, таким образом, значение  $\delta$  для средней океанической воды относительно Чикагского стандарта PDB должно быть равно не нулю, а  $-0,1\text{‰}$ . Крэг дает следующую формулу пересчета анализов образцов (x), полученных относительно рабочего стандарта (B) на значение относительно стандарта PDB:

$$\delta_{(x-PDB)} = \delta_{(x-B)} + \delta_{(B-PDB)} + 10^{-3} \delta_{(x-B)} \delta_{(B-PDB)}.$$

### **СТАНДАРТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА КАРБОНАТОВ И ПРИРОДНЫХ ВОД**

Вопрос о стандарте является крайне важным при определении изотопного состава кислорода как карбонатов, так и воды. Изотопный состав кислорода природных карбонатов обычно определяется по отношению к какому-либо другому карбонату, условно принятому за стандарт (рабочий стандарт). Однако для сравнения данных различных авторов эти измерения или должны быть пересчитаны относительно другого стандарта, который принят большинством авторов, или должно быть указано отношение изотопного состава того и другого стандарта. Обычно изотопный состав кислорода воды измеряется относительно среднеокеанической воды (стандарт SMOW), состав же кислорода карбонатов относительно стандарта PDB<sub>1</sub>. При определении крайне важно, чтобы подготовительная обработка измеряемых образцов велась совершенно аналогично с обработкой стандарта. В дальнейшем дается оценка разных стандартов и их взаимоотношения.

Большая часть определений, осуществленных до настоящего времени, проводилась по отношению к так называемому стандарту

PDB<sub>1</sub>, так как значение его  $\delta$  очень близко к  $\delta$  средней океанической воды, уравновешенной с углекислотой.

Этот стандарт условно обозначается PDB<sub>1</sub> или часто называется «чикагским стандартом», так как впервые он был применен в лаборатории Юри (1951) в Чикагском университете. Стандарт представляет CO<sub>2</sub>, полученную обработкой при 25,2° 100%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> карбоната роста *Belemnitella americana* (Mort.) из формации Пи-Ди (нижний маастрихт) в Южной Каролине (США). Определения, приведенные по отношению к другим стандартам, должны быть увязаны с этим стандартом. Принятый в дальнейшем изложении московский стандарт — углекислота, выделяемая из кальцита роста белемнита *Pachyteuthis* (из оксфордских глин Подмосквья). Было проведено сравнение этого стандарта с карбонатными стандартами разных авторов и, в частности, со стандартом PDB<sub>1</sub>. Он заметно отличается от ряда карбонатных стандартов, но довольно близок по своему значению к стандарту PDB<sub>1</sub>. В табл. 2 приводится сравнение московского стандарта с другими.

Таблица 2

Сравнительные значения изотопного состава кислорода различных стандартов

Стандарты	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно нашего стандарта	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно PDB <sub>1</sub>	Литературные ссылки
Гренвильский мрамор	$-4,16 \pm 0,6$	-4,60	Вебер, частное сообщение
Стандарт Викмана (BaCO <sub>3</sub> )	$-14,71 \pm 0,6$	-15,38	Крэг, (Craig, 1957)
Кальцит CGS	$-11,82 \pm 0,5$	-12,47	Вебер, частное сообщение
Соленхофенский известняк	$-4,61 \pm 0,7$	-4,14	Крэг, (Craig, 1957)

Из приведенных цифр не представляется возможным точно пересчитать значение рабочего московского стандарта относительно PDB<sub>1</sub>, так как ошибка определений ( $\pm 0,6\text{‰}$ ) вследствие большой разности значений этих карбонатов слишком высока. Для палеотермометрических определений требуется более высокая точность.

В следующей табл. 3 приводятся значения  $\delta O^{18}$  карбоната ростров *Belemnitella americana* из нижнего маастрихта США относительно принятого здесь стандарта. В данном случае точность определений на порядок выше.

Несмотря на достаточно высокую точность определений ( $\pm 0,05 - 0,06\text{‰}$  при доверительной вероятности  $> 0,95$ ), увязать стандарт с PDB<sub>1</sub> не представлялось возможным из-за отсутствия у нас стандарта PDB под № 1. Поэтому были использованы



Таблица 3

Определение изотопного состава кислорода кальцита *Belemnitella americana* (Mort.) относительно нашего стандарта

№№ обр.	Местонахождение	Возраст	$\delta O^{18}$ относительно рабочего стандарта (‰)
2	Формации Пи-Ди, Южная Каролина	Маастрихт	$-0,03 \pm 0,06$
3	То же	»	$-0,06 \pm 0,05$
4	» »	»	$-0,08 \pm 0,04$
5	» »	»	$-0,16 \pm 0,06$
1	Формация Навесинк, Нью-Джерси	»	$+0,22 \pm 0,06$
5003	Мидлтаун, Делавар	»	$+0,32 \pm 0,08$

цифры определений изотопного состава кислорода образцов верхнемеловых белемнитов с территории СССР, опубликованные Лоуенштамом и Эпштейном (Lowenstam, Epstein, 1959). Р. В. Тейс и другие (1964) определили значения  $\delta O^{18}$  относительно своего стандарта для образцов из тех же мест, того же возраста и, по возможности, того же вида. Эти данные сведены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнение изотопного состава кислорода нашего стандарта со стандартом PDB<sub>1</sub>

Название белемнита	Местонахождение	Возраст	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно PDB <sub>1</sub>	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно московского стандарта	$\delta O^{18}$ , ‰ по сравнению с нашим стандартом
<i>Belemnitella junior</i>	Львов	Нижняя часть верхнего маастрихта	0,00	-0,40	-0,40
<i>Belemnitella langei</i>	Подъярков (Львовская обл.)	Верхняя часть верхнего кампана	+0,17	-0,25	-0,42
<i>Belemnella sumensis</i>	Барюловка (Сумская обл.)	Нижний маастрихт	+0,72	+0,28	-0,44
<i>Belemnella licharewi</i>	Радичев (Черниговская обл.)*	Основание нижнего маастрихта	+0,20	+0,55	-0,35
<i>Belemnitella praecursor</i> **	Маяки (Донецкая обл.)	Нижняя часть нижнего кампана	-0,87	-0,52	-0,35
Среднее $\delta = -0,39$					

\* В работе Лоуенштама и Эпштейна для этого района был взят образец *Belemnella lanceolata* cf. *gracilis*.

\*\* У Лоуенштама и Эпштейна *Gonicoluthis quadrata*.

Для сравнения московского стандарта со стандартами других авторов материал не подвергался никакой обработке, кроме измельчения. Для сравнения его с американскими образцами он, как и образцы *Belemnitella americana*, подвергался, как обычно при палеотермометрических определениях, прокаливанию в вакууме. Следует заметить, что значения  $\delta$  московского стандарта без прокаливания и с прокаливанием различались лишь в пределах ошибки опыта, но всегда в одну и ту же сторону. Именно, наш непрокаленный стандарт оказывается немного более обогащенным по отношению к прокаленному ( $\delta = + 0,05\text{‰}$ ).

В качестве стандарта для анализа вод Эпштейн и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953) предложили использовать воду открытых океанов, взятую на глубинах от 500 до 1000 м, в местах, удаленных от материков и от ледяных полей. По их данным изотопный состав кислорода этого слоя океанической воды в трех океанах (Атлантическом, Тихом и Индийском) оказывается достаточно постоянным.

Эта вода является стандартом при определении природных вод, которым пользуется большинство лабораторий мира. Это — так называемый стандарт SMOW (сокращенное обозначение слов Mean Ocean Water Standard — стандарт среднеокеанической воды).

Крэг (Craig, 1961a), рассматривая вопрос о стандартах, отмечает, что в сущности изотопный состав кислорода среднеокеанической воды не является вполне постоянным. Он приводит отклонения средних значений  $\delta$  трех океанов от общего среднего (SMOW), что видно из данных табл. 5.

Таблица 5

Отклонение изотопного состава кислорода вод различных океанов от среднего значения По Крэгу (Craig, 1961a)

Океан	Число образцов	$\delta \text{O}^{18}$ , ‰
Атлантический	6	-0,7
Тихий	11	+0,9
Индийский	2	+0,1

Гем не менее стандарт SMOW является признанным международным стандартом для определения изотопного состава кислорода воды. Эпштейн и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953) сравнили этот стандарт со значением чикагского стандарта PDB<sub>1</sub>. Оказалось, что среднее значение  $\delta \text{O}^{18}$  для этой воды, уравновешенной с углекислотой относительно PDB<sub>1</sub>, равно  $-0,04 \pm 0,1\text{‰}$ . Для удобства среднее  $\delta \text{O}^{18}$  океанической воды было принято за 0,00

со средним отклонением  $\pm 0,10\%$ . Советские авторы для уравнивания с океанической водой брали углекислоту, выделенную из московского стандарта, и получили значение  $\delta O^{18} = -0,07 \pm \pm 0,12\%$ . Таково отношение двух стандартов в случае уравнивания воды с углекислотой. Таким образом, исследование вод может проводиться со стандартом SMOW при уравнивании образца и стандарта с одной и той же углекислотой.

Кислород минералов значительно обогащен по сравнению с водой. В тех случаях, когда из исследуемого минерала выделяется весь кислород, многие авторы предпочитают давать значения относительно SMOW, не уравниваемого с углекислотой.

Например, в работе Лонжинелли (Longinelli, 1966) при выделении всего кислорода фосфатов  $\delta O^{18}$  определяется относительно кислорода океанической воды и, хотя параллельно приводится пересчет относительно PDB<sub>1</sub>, но на большинстве рисунков в статье названного автора показаны в основном значения относительно SMOW.

Клейтон и Эпштейн (Clayton, Epstein, 1958) установили разницу между изотопным составом среднеокеанической воды не уравниваемой с углекислотой и PDB<sub>1</sub>. Для этого они использовали потсдамский песчаник, кислород которого был сравнен Силверменом с кислородом воды, взятой близ Гавайских островов, с одной стороны, и с кислородом PDB<sub>1</sub> — с другой. Гавайская вода оказалась «легче» кислорода песчаника на  $-15,5\%$ , а  $\delta$  кислорода PDB<sub>1</sub> превышала  $\delta$  кислорода печаника на  $23,8\%$ . Отсюда авторы вывели следующие отношения значений кислорода минералов, выраженных относительно стандарта SMOW и PDB<sub>1</sub>:  $\delta_{SMOW} = \delta_{PDB_1} \cdot 1,0399 + 39,9$ , а для карбонатов, при анализе которых выделяется лишь  $\frac{2}{3}$  всего кислорода:  $\delta_{SMOW} = \delta_{PDB_1} \cdot 1,0295 + 29,5$ , где 1,0399 и 1,0295 представляют собой коэффициенты фракционирования.

В 1970 г. в СССР состоялся III симпозиум по применению стабильных изотопов в геохимии. На этом симпозиуме была доложена программа приготовления изотопных стандартов, разработанная комиссией по изотопным стандартам для геохимических исследований АН СССР на основе решения II симпозиума. Цель приготовления стандартов — унифицирование результатов различных авторов в СССР и увязка этих стандартов с принятыми в других странах. При проведении геохимических исследований предложено применять три общесоюзных стандарта для кислорода: № 1 — верхнеюрский белемнит — кальцит (северо-восток СССР); № 2 — кальцит (Слюдянка, Забайкалье); № 3 — интрузивный карбонат (Уганда).

Значение  $\delta O^{18}$  кальцита № 2 является средним относительно двух других стандартов. Различие его по величине  $\delta$  приблизительно равно  $10\%$  с минусом относительно стандарта № 1 и с плюсом относительно стандарта № 3.

Наиболее подходящим для измерения изотопного состава морских органогенных карбонатов является стандарт № 1. Его значение относительно PDB около  $-0,45\text{‰}$ . Для пресноводных образцов подходит стандарт № 2. Из приведенных выше (табл. 2) стандартов он ближе всего к стандарту CGS ( $+0,26\text{‰}$ ).

При анализе природных вод нужно иметь один и тот же стандарт для измерения изотопного состава кислорода и водорода. Для этого было приготовлено несколько (4) синтетических стандартов, по изотопному составу близких к составу природных вод: морских, пресных и ледовых. При анализе природных вод методом уравнивания с углекислотой могут быть использованы описанные выше три твердых стандарта. Морские воды могут анализироваться со стандартом № 1; пресные с кальцитом № 2 (близким к американскому стандарту NBS-1); воды ледяных полей с карбонатом № 3 ( $\delta\text{O}^{18}$  относительно NBS-1A).

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СОВРЕМЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

---

Разделение изотопов кислорода воды происходит под влиянием температуры и давления. Степень воздействия этих природных факторов можно наблюдать, например, на изменениях изотопного состава природных вод, которые происходят в результате смены агрегатных состояний воды. В основе этой смены лежит различие упругости пара двух изотопных разновидностей воды  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ . Хотя эта разница и незначительна, тем не менее при испарении природных вод, содержащих небольшую концентрацию  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ , особенно при испарении с больших поверхностей морей и океанов, в пар переходит несколько больше «легкой» воды  $\text{H}_2\text{O}^{16}$ . Поэтому пар, находящийся над поверхностью океанов, и облака, формирующиеся из этого пара, содержат меньше тяжелого изотопа, чем океанические воды. По этой же причине, пресные воды, основой которых служат воды метеорных осадков, содержат также меньше тяжелого изотопа, чем морские и океанические воды. С другой стороны, в процессе испарения воды океанов и морей, теряя преимущественно «легкую» воду, сами обогащаются тяжелой водой. Таким образом, изотопный состав океанических и морских вод заметно отличается по содержанию тяжелого изотопа кислорода от воды рек и озер.

### ПРЕСНЫЕ ВОДЫ

Изотопный состав речных вод определяется в основном следующими факторами: а) изотопным составом выпадающих в данной местности осадков; б) наличием более или менее сильного испарения; в) связью с водой тающих льдов (например, горные реки); г) наличием горных цепей, которые могут задерживать часть влаги, вызывая, таким образом, при частичном осаждении фракционирование изотопов в облаке.

Дансгаард (Dansgaard, 1954) подробно исследовал вопросы об изменениях изотопного состава кислорода водяного пара в зависимости от условий его образования и преципитации, а отсюда и воды рек различных районов земного шара в зависимости от климатических условий. Зависимость от климата объясняется общим ходом циркуляции вод.

Содержание  $O^{18}$  в атмосферном водяном паре зависит от многих условий.

Прежде всего оно зависит от температуры испарения. С увеличением температуры содержание  $O^{18}$  в паре немного растет: при изменении температуры от  $0^\circ$  до  $25^\circ C$  оно вырастает приблизительно на  $0,175\%$ .

Концентрация  $O^{18}$  в паре зависит от источника пара: возможность привноса пара океанической воды господствующими в данной местности ветрами или отсутствием такой связи с океаном (внутри материка).

Третьим условием, определяющим содержание  $O^{18}$  в атмосферном паре, является преципитация, вызванная охлаждением. При этом процессе преимущественно осаждаются  $H_2O^{18}$ , имеющая меньшую упругость пара. Содержание  $O^{18}$  в оставшемся паре уменьшается. Эту зависимость можно написать в таком виде:  $c O^{18}$  оставшегося пара  $<$   $c O^{18}$  начального пара  $<$   $c O^{18}$  конденсированного пара, где  $c O^{18}$  — концентрация тяжелого изотопа.

С частичной конденсацией связано также замеченное некоторыми авторами изменение концентрации  $O^{18}$  в начальных и конечных порциях воды одного и того же дождя. Горные хребты могут задерживать часть влаги и способствовать фракционированию изотопов аналогично дистилляционной колонке. С этим же обстоятельством связаны географические различия в концентрации тяжелого изотопа в осадках.

Все эти разнообразны условия, осложненные еще возможностью вторичного испарения в атмосфере в течение выпадения осадка, обуславливают значительно большие колебания в пресных водах по сравнению с океаническими. Отношение  $O^{18}/O^{16}$  атмосферных вод в общей форме определяется значением этого отношения в поверхностных водах тропических поясов океанов. При движении от этих поясов к высоким широтам водяные пары атмосферы постепенно обедняются тяжелым изотопом кислорода. Для областей с морским климатом среднее годовое значение отношения  $O^{18}/O^{16}$  дождя изменяется линейно, как и среднегодовые температуры земной поверхности: изменению  $T$  на  $1^\circ C$  вдоль атлантического побережья Северной Америки соответствует изменение  $\delta$  на  $0,69\%$  (по Дансгаарду; Stuiver, 1970). Понижение  $T$  соответствует уменьшению концентрации  $O^{18}$ .

По Стьюверу (Stuiver, 1970), содержание  $O^{18}$  в поверхностных водах озер США, лежащих между  $41$  и  $47^\circ$  с. ш., является функцией географического положения: при перемещении с юга на север  $\delta$  уменьшается на  $1,3\%$  (если учесть, что на каждые  $100$  км в данном регионе среднегодовая  $T$  изменяется примерно на  $1^\circ C$ ).

Вода озер в целом несколько более обогащена тяжелым изотопом кислорода по сравнению с речной водой. Особенно обеднены тяжелым изотопом реки с ледниковым питанием.

## Колебания изотопного состава кислорода пресных вод

Тип воды, место взятия пробы	$\delta O^{18}$ , ‰	Литературный источник
Снег, Чикаго	-17,02	Epstein, Mayeda, 1953
Дождь, Чикаго	- 7,12	То же
Дождь, Бермудские о-ва	- 6,35	»
Р. Колумбия (Трейл)	-17,45	»
Р. Миссисипи (Сент-Луис)	- 8,89	»
Р. Миссисипи (Батон-Руж)	- 4,89	»
Оз. Мичиган	- 6,13	»
Большое Соленое озеро	- 7,44	»
Ледяной покров Гренландии	от -30 до -35	Gonfiantini, Picciotto, 1959
Ледяной покров Антарктиды у Южного полюса	-50	То же

Колебания изотопного состава пресных вод можно видеть из примеров, приведенных в табл. 6.

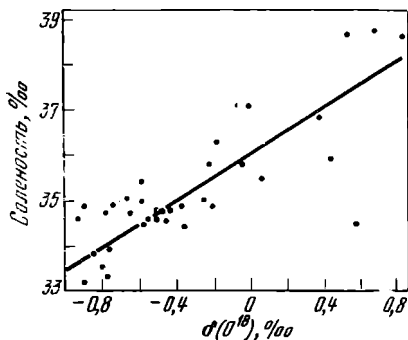
## ОКЕАНИЧЕСКИЕ ВОДЫ

Указанные выше колебания изотопного состава пресных вод определенным образом сказываются и на изотопном составе океанических вод: близ устьев больших рек океанические воды опреснены и содержание тяжелого кислорода у них понижено. Еще заметнее сказывается близость ледяных полей, откуда может проникать талая вода, чрезвычайно обедненная  $O^{18}$ .

Но и сами океанические воды не везде имеют одинаковый изотопный состав: испарение происходит, главным образом, с поверхности океана. Поэтому вода верхних слоев содержит тяжелого изотопа больше, чем вода более глубоких слоев океана. Этот процесс обогащения морских вод изотопом  $O^{18}$  идет параллельно с другим явлением, зависящим от испарения — увеличением солёности воды.

Эпштейн и другие (Epstein et al., 1951) установили, что относительное содержание  $O^{18}$  в океанической воде в общем возрастает с ростом солёности, так как обе эти переменные зависят от одних и тех же условий и, прежде всего, от процессов испарения и конденсации. Параллельность между ходом изменения солёности воды и ее изотопным составом можно видеть на фиг. 4.

Эпштейн и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953) определяли отношение  $O^{18}/O^{16}$  с точностью до  $\pm 0,1\%$  для поверхностных вод солёностью от 29 до 40‰. Оказалось, что содержание  $O^{18}$  может



Ф и г. 4. Соотношение солености и концентрации  $O^{18}$  в поверхностной воде океанов. По Эпштейну и др. (Epstein et al., 1951).

отклоняться примерно на  $6^{\circ}/_{00}$  от среднего значения для изотопного состава кислорода океанической воды, соленость которой равна  $34,7^{\circ}/_{00}$ . Пробы воды отбирались в отдельных пунктах с различных глубин: от 10 до 4000—5000 и 7500 м. Был исследован изотопный состав кислорода вод Атлантического, Тихого и Индийского океанов от  $120^{\circ}$  восточной до  $149^{\circ}$  западной долготы и от 0 до  $53^{\circ}$  северной широты. Некоторые результаты, полученные Эпштейном и Маяда, приведены в табл. 7.

Таким образом, океанические воды полярных и приполярных районов, находящиеся под воздействием талых вод, обеднены  $O^{18}$ .

Таблица 7

**Изотопный состав кислорода океанических вод.**  
По Эпштейну и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953)

Место взятия пробы	Соленость, ‰	Глубина, м	Средний изотопный состав, ‰
<b>1. Океанические воды</b>			
Атлантический океан; с. ш. $30^{\circ}47'$ , з. д. $25^{\circ}25'$	37,4	10	-0,90
Атлантический океан; с. ш. $30^{\circ}43'$ , з. д. $25^{\circ}25'$	35,4	1000	-0,05
Тихий океан; ю. ш. $02^{\circ}51'$ , з. д. $88^{\circ}20'$	34,4	20	-0,09
То же	34,6	1000	-0,34
» ю. ш. $13^{\circ}25'$ , з. д. $149^{\circ}30'$	35,8	0	-0,34
»	34,6	1000	-0,20
»	34,7	4000	-0,48
<b>2. Океанические воды из участков, затронутых течениями с талыми водами</b>			
Тихий океан; с. ш. $48^{\circ}53'$ , з. д. $135^{\circ}00'$	32,6	0	-1,22
То же, с. ш. $57^{\circ}00'$ , з. д. $150^{\circ}00'$	32,9	0	-0,95
Берег Гренландии	16,2	0	-11,07
Восточный берег Гренландии	29,3	0	-3,35



Относительно пониженное содержание  $O^{18}$  отмечается также и в океанических водах низких широт, затронутых мощными течениями из высоких широт. Отношение  $O^{18}/O^{16}$  в зонах влияния холодных течений, по Эпштейну и Маяда, на  $0,5-1\text{‰}$  ниже, чем в воде среднего состава. Несколько изменяется изотопный состав также с глубиной.

Эпштейн и Маяда пришли к важному выводу, что вода открытых океанов в местах достаточно удаленных как от ледяных полей, так и от материков, на глубине от 500 до 1000 м мало изменяется в смысле изотопного состава кислорода. Изотопный состав такой воды может быть с известными ограничениями принят постоянным и являться некоторым стандартом — так называемым SMOW (см. главу I). Эпштейн и Маяда исследовали пробы воды с глубин 0, 10, 25 м и затем 500, 2000, 2500, а в отдельных случаях 4500 м. К более постоянному слою (от 500 до 1000 м) относятся 25 определений изотопного состава кислорода.

Боттинга и Крэг (Bottinga, Craig, 1969) установили незначительное обеднение изотопного состава поверхностных вод Тихого океана в полосе, расположенной несколько южнее экватора (минусовые значения  $\delta$ ), а примерно на  $20^\circ$  с. ш. и  $25^\circ$  ю. ш., по их данным, наблюдаются плюсовые значения  $\delta$ .

В 1968 г. нами (Тейс, Найдин) был произведен анализ вод открытых частей Индийского и Тихого океанов с глубин от 200 до 1500 м. Колебания полученных цифр, как видно из табл. 8, не выходят за пределы точности определения изотопного состава кислорода воды ( $\pm 0,2\text{‰}$ ).

Таблица 8

**Изотопный состав кислорода вод Индийского и Тихого океанов**

№№ проб	Глубина, м	Океан	$\delta O^{18}$ , ‰
352	200	Тихий	-0,23
354	200	»	-0,17
364	500	»	-0,26
665	500	»	+0,07
694	400	Индийский	-0,03
A730	400	»	-0,12
5336	500	»	0,00
5327	500	»	0,00
6/№	1000—1500	Тихий	0,00
6/№	500	»	-0,01

Среднее значение  $\delta = -0,07 \pm 0,11\text{‰}$ .

Эти результаты показывают, что изотопный состав кислорода воды океанов оказывается более или менее постоянным в пределах глубин от 2000 до 1500 м. По Крэгу и Гордону (Craig, Gordon, 1965), колебания изотопного состава кислорода воды собственно океанов также весьма невелики, не более 0,3‰.

Представление о среднем изотопном составе природных вод различных типов может быть получено из опубликованных Галеви и Пейном (Halevy, Payne, 1967) результатов многократных определений, сделанных в разных лабораториях мира. В табл. 9 приводятся полученные средние значения трех основных типов вод (с добавлением цифр, полученных для тех же вод в двух лабораториях СССР). Значения даны относительно SMOW.

Таблица 9

Средние значения  $\delta^{18}$  вод различного типа

Вода	Место отбора	Среднее $\delta^{18}$
Пресная	Почвенная вода	- 9,11
Морская	Смесь поверхностных вод Каттегата и Балтийского моря	+ 0,19
Ледниковая	Гренландия	-29,39

Под выражением «среднеокеаническая вода» имеется в виду в основном вода открытых океанов. В практике нередко приходится иметь дело с гипо- и гиперсолеными водами. Учитывая указанную выше параллельность изменений солености и изотопного состава, ясно, что изотопный состав таких вод (опресненных за счет близости к устьям рек или к ледяным полям), или вод с повышенной соленостью (вследствие сильного испарения), отличается от среднеокеанической воды. Разница изотопного состава этих вод от среднеокеанической воды обычно обозначается буквой А. Это — так называемая «водная поправка». Эта разница может иметь отрицательное или положительное значение в зависимости от направления отклонения солености. При различных расчетах, в частности при палеотемпературных определениях, приходится вносить поправку, чтобы получить исправленное значение  $\delta$ :  $\delta_{\text{исправл}} = \delta_{\text{измер}} - A$ .

## ВЫВОДЫ

Природные воды, особенно воды океанические, являются как бы «фоном», на котором происходит образование органогенных карбонатов. Изотопный состав кислорода карбонатов в первую очередь определяется изотопным составом кислорода воды, из которой они образовались. Значительная разница изотопного состава океанических, пресных и морских опресненных вод обуславливает и большое различие изотопного состава образовавшихся из них карбонатов. Этот факт имеет важнейшее значение при отборе материала для анализа и должен учитываться при выводе заключений как об изотопном составе карбонатов, так и о температурных условиях, при которых они образовались. Воды открытых участков океанов на глубине от 200 до 1500 м имеют постоянный изотопный состав в пределах значений  $\delta = \pm 0,2\text{‰}$ .

































































































































































































































































































































































































































































































































