

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**ФИЗИЧЕСКИЕ
И ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ПАЛЕОНТОЛОГИИ**



"НАУКА"

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ТРУДЫ ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Т о м 230

Основаны в 1932 г.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПАЛЕОНТОЛОГИИ

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
А. Ю. РОЗАНОВ



МОСКВА
«НАУКА»
1988

Авторы:

В. А. СОБЕЦКИЙ, Л. А. ДОРОФЕЕВА, И. В. ПОЧТАРЕВА,
И. А. СТОЛЯРОВА, А. В. ИГНАТЬЕВ, С. И. КИЯШКО, Н. Ю. БУНАКОВА,
М. П. ФИЛАТОВА, И. А. ЛЯПУНОВА, Л. А. ДОГУЖАЕВА, В. И. ВОРОНКОВ,
Н. В. ОЖИГОВА, И. Г. ОПЕНДАК, А. И. ПЕТРОВ, Е. Н. САВИНОВА,
Н. Н. ПРЕДТЕЧЕНСКИЙ, Е. И. ГУТЕНЕВА, Л. Г. КУЗНЕЦОВА

УДК 56

Физические и химические методы исследования в палеонтологии.—
М.: Наука, 1988.—189 с.— ISBN 5-02-004644-2.

В работе рассматриваются возможности применения в палеонтологии различных физических и химических методов исследования. Излагаются физические основы атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной спектрометрии, спектрофотометрии, рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, оптической и электронной микроскопии, масс-спектрометрии и др. Намечаются перспективы развития палеобиогеохимии.

Для палеонтологов производственных и научно-исследовательских учреждений, аспирантов и студентов, изучающих вещественный состав окаменелостей для целей палеоэкологии и палеогеографии.

Табл. 31. Ил. 67. Библиогр. 404 назв.

Рецензенты:

доктор географических наук *В. В. Добровольский*
доктор химических наук *А. В. Карякин*

Ф $\frac{2002000000-138}{042(02)-88}$ 231-88—1

© Издательство «Наука», 1988

ISBN 5-02-004644-2

ISSN 0376-1444

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие палеонтологической науки в последние годы характеризовалось все более широким применением аналитических методов исследования, обусловленным потребностью в новых данных о вещественном составе и структуре скелетных остатков, получение которых классическими методами палеонтологии оказалось невозможным. Уже в 50-х годах на службу палеонтологии пришла масс-спектрометрия и, в частности, изучение изотопного состава кислорода, послужившее реконструкции палеотемператур. Затем для этих же целей начали использовать данные о магнезиальности карбонатных скелетных остатков. Количественные соотношения щелочноземельных элементов в раковинах моллюсков начали применять для выяснения солевого состава вод древних морей. Для изучения минералогического состава скелетов потребовался рентгеноструктурный анализ. Данные оптической и электронной микроскопии незаменимы при изучении микро- и ультраструктуры скелетных остатков, что оказалось необходимым для изучения механизма скелетообразования и находит свое применение в систематических построениях.

Вместе с тем в отечественной литературе не имеется ни одного пособия, в котором были бы отражены возможности и ограничения использования физических и химических методов исследования в палеонтологии, описаны необходимое научное оборудование и техника эксперимента. Вышедшее переводное издание (Методика..., 1973) мало что дает отечественному исследователю, поскольку полностью ориентировано на зарубежное оборудование и материалы, а техника эксперимента приводится в самом общем виде. Как следствие, любые начинания, связанные с изучением вещественного состава и структуры скелетных остатков, уже на первом этапе требовали больших затрат рабочего времени на поиски, выбор и опробование различных приборов. Для ликвидации этого пробела в отечественной литературе в Палеонтологическом институте АН СССР была поставлена тема «Физические и химические методы исследования в палеонтологии», объединившая довольно большой круг исполнителей из различных научно-исследовательских учреждений страны. Итогом научного сотрудничества специалистов Палеонтологического института АН СССР, Всесоюзного научно-исследовательского геологического института Министерства геологии СССР, Дальневосточного геологического института ДВНЦ АН СССР, Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР и Института биологии моря ДВНЦ АН СССР явилась данная работа. Главы написаны: Предисловие и Введение — В. А. Собоцким; Краткие сведения о метрологии аналитических работ — Н. В. Ожиговой и И. Г. Опендак; Атомно-эмиссионная спектрометрия — В. А. Собоцким, А. И. Петровым, Е. Н. Савиновой; Атомно-абсорбционная спектрометрия — И. А. Столяровой и М. П. Филатовой; Эмиссионная пламенная спектрометрия — И. А. Столяровой и М. П. Филатовой; Спектрофотометрия — Н. Ю. Бунаковой; Ионометрический метод анализа — И. А. Ляпуновой; Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ — В. И. Воронковым; Масс-спектрометрия изотопов — А. В. Игнатьевым и С. И. Кияшко; Оптическая микроскопия — И. В. Почтарёвой; Инфракрасная спектроскопия — Л. Г. Кузнецовой и Е. И. Гутеневой; Рентгеноструктурный анализ — И. В. Почтарёвой; Электронная микроско-

пия — Л. А. Догужаевой; Роль и задачи палеобиогеохимических исследований в палеонтологии — В. А. Собецим; Методы изотопной масс-спектрометрии и реконструкции палеосреды — А. В. Игнатьевым и С. И. Кияшко; Анализ кальций-магниевых отношений в палеотермометрии и Анализ кальций-стронциевых отношений в палеотермометрии — Л. А. Дорофеевой; Методы оценки солености вод морских палеобассейнов (современное состояние вопроса) — Л. А. Дорофеевой и Н. Н. Предтеченским; Основные направления и перспективы развития палеобиогеохимии — В. А. Собецим.

Пробоподготовка и необходимое вспомогательное оборудование описываются в главе «Атомно-эмиссионная спектрометрия». Учитывая объем книги, авторы не ставили перед собой задачу описания всех физических и химических методов исследования, а ограничились наиболее доступными эффективными для работы в условиях палеонтологических подразделений. Книга направлена на привлечение палеонтологов к использованию этих методов в своих исследованиях.

Авторы признательны сотрудникам Палеонтологического института АН СССР В. Т. Антоновой, А. Ф. Семашко, И. А. Соколовой, А. Н. Тарасенко, сотрудникам ВСЕГЕИ Министерства геологии СССР А. И. Бурланд, Л. М. Золотаревой, И. В. Седовой, внесшим свой вклад в подготовку работы к изданию, В. Г. Хитрову (ИГЕМ АН СССР), С. В. Андрееву (ЦНИГРИ) и Ю. Ю. Тарасову (ПГО «Аэрогеология») за содействие в организации экспериментов, Т. Н. Бельской и Л. А. Невесской за редакционные замечания.

Работа выполнена и подготовлена к изданию под общим руководством В. А. Собецкого.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время расширение круга палеонтологических исследований привело к использованию аналитических методов для решения самых разных палеонтологических проблем: от вопросов морфологии, систематики, онтогенеза и филогении древних организмов до общих вопросов палеоэкологии, палеобиономии, палеобиогеохимии и эволюции биосферы в геологическом прошлом. Выбор конкретных приборов для проведения исследований определяется поставленными задачами. В зависимости от них в качестве объекта инструментальных исследований может выступать элементный, изотопный либо минералогический состав скелетного вещества и вмещающих пород, микро- и ультраструктура скелетных тканей, строение поверхности скелета и морфология его отдельных элементов. В книге рассматриваются следующие инструментальные методы изучения скелетного вещества.

1. Методы изучения элементного состава скелетных остатков. Эта группа методов включает атомно-эмиссионную и атомно-абсорбционную спектрометрию, эмиссионную плазменную спектрометрию, спектрофотометрию, ионометрию, рентгено-флуоресцентный анализ и ряд других не приведенных в данной книге методов. Для проведения перечисленных исследований рекомендуются такие приборы, как дифракционный спектрограф ДФС—8—3 и спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ—1, атомно-абсорбционный спектрограф «Сатурн—2» и зарубежный «Перкин — Эльмер»-603, пламенный фотометр «К. Цейсс» и отечественный ПФМ, спектрофотометр СФ-26 и фотокolorиметр КФК-2, установка для ионометрического анализа и рентгено-флуоресцентный спектрометр СПАРК-1. Результаты анализа элементного состава скелетных остатков используются в хемотаксономии, экологии и палеоэкологии, палеогистологии, палеопатологии, палеобиогеохимии и палеобиохимии, тафономии и палеобиономии.

2. Изучение изотопного состава кислорода, углерода и других элементов, входящих в состав скелетного вещества, осуществляется методами масс-спектрометрии. В книге описывается используемый для этих целей масс-спектрометр МИ—1309 с системой напуска СНИ-3. Результаты масс-спектрометрических исследований используются для реконструкции температуры и солёности среды обитания древних морских организмов, изменения их требований к условиям среды в процессе онтогенеза, в палеотрофологии, палеоклиматологии и др.

3. Изучение минералогического состава палеонтологических объектов осуществляется методами оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. Для проведения этих исследований используются различные марки поляризационных микроскопов, как ПОЛАМ—111, МПСУ-1, универсальный микроскоп МБИ-15, инфракрасные спектрометры ИКС-29, ИКС-31, «Спекорд», рентгеновские аппараты УРС-0,02, МАРС-1, дифрактометры рентгеновские общего назначения ДРОН-3, ДРОН-3М, ИРИС и др. Результаты минералогического анализа скелетных остатков используются в систематике древних беспозвоночных, они проливают свет на историческое развитие скелетных беспозвоночных, необходимы для выявления сингенетических и эпигенетических новообразований в скелетах вымерших животных, без чего невозможна реконструкция первичного состава скелетного вещества.

4. Группа методов изучения микро- и ультраструктуры скелетного вещества и морфо-

логических исследований объединяет методы оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии, не рассматриваемой в настоящей работе. Эти исследования осуществляются с помощью различных марок биологических и поляризационных микроскопов (ПОЛАМ, БИОЛАМ, МБИ-15 и др.), с помощью сканирующих электронных микроскопов BS-300 (Тесла, ЧССР), Мини — СЭМ (Япония), РЭМ — 200 (СССР) и др. Результаты этих исследований находят широкое применение в систематике древних организмов, они необходимы для понимания механизма скелетообразования, онтогенеза скелета, используются для выяснения филогенетических взаимоотношений между различными группами скелетобразующих организмов. Дополненные данными микроспектрального анализа либо рентгеновского микрозондирования они вносят существенный вклад в палеогистологию. Наконец, без данных оптической микроскопии не обходятся изучение таких групп организмов, как мшанки, фораминиферы, остракоды, радиолярии, губки, кораллы и др. Ее данные необходимы для оценки сохранности палеонтологических объектов и возможности их использования в палеобиогеохимических исследованиях.

Таким образом, применение изложенных в книге физических и химических методов исследования значительно повышает информативность палеонтологического материала, переводит его изучение на качественно новый уровень, способствующий развитию новых направлений палеонтологических исследований. Именно эту цель и преследовали авторы, создавая настоящее пособие, предназначенное для палеонтологов, научные интересы которых выходят за рамки классической палеонтологии. Вместе с тем большое разнообразие элементного и минералогического состава скелетных остатков различной систематической принадлежности и различного геологического возраста исключает возможность стереотипного стандартного подхода к их изучению. Поэтому при изучении каждого конкретного объекта возникнет необходимость в доработке изложенных здесь частных методик, определяемой спецификой химизма исследуемого скелетного вещества.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА СКЕЛЕТНЫХ ОСТАТКОВ

Глава I

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТРОЛОГИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

При разработке любого аналитического метода применительно к конкретному объекту важной задачей экспериментатора является правильная оценка его возможности, выявление достоинств и ограничений. Прежде всего возникает вопрос, насколько метод точен и какие содержания компонентов он позволяет определить в исследуемом образце.

Точность и предел обнаружения — важнейшие метрологические характеристики аналитических методов.

Когда говорят о высокой точности, прежде всего имеется в виду, что метод дает результаты правильные (систематическая ошибка близка к нулю, отклонение от истинного содержания незначительно) и воспроизводимые (минимальны случайные ошибки, мал разброс данных параллельных определений). Систематические и случайные погрешности могут возникать при выполнении всех аналитических операций: отборе пробы, взвешивании, растворении, приготовлении эталонов, регистрации аналитического сигнала, построении градуировочных графиков и отсчетах по нему. Причины появления погрешностей могут быть самыми разнообразными: неправильная калибровка посуды, помехи при работе аналитических измерительных приборов, субъективные ошибки экспериментатора, помехи со стороны других компонентов анализируемого объекта и др. Систематические погрешности следует устранить или свести к минимуму, тем самым повысить правильность разрабатываемой методики. Случайные погрешности устранить нельзя, но должным подбором условий эксперимента их надо постараться минимизировать, улучшив таким образом воспроизводимость. Термины «воспроизводимость», «правильность», «предел обнаружения» строгие, математически четко определяемые. Повышение точности анализа неизбежно влечет за собой снижение предела обнаружения и наоборот. В подавляющем большинстве случаев эти показатели приходится оценивать экспериментально путем статистической обработки полученных данных. Основные понятия и приемы расчета, используемые для этой цели, подробно изложены в работах В. В. Налимова (1960), К. Дюерфеля (1969), Р. И. Алексеева, Ю. И. Корovina (1972), Д. Худсона (1973), а также, применительно к конкретным методам анализа, в работах М. Э. Брицке (1982), А. В. Карякина, И. Ф. Грибовской (1979), А. Г. Орлова (1986) и др. Математическую обработку результатов анализа принято в настоящее время проводить в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (Журн. аналит. химии, 1975, 1978).

Кратко остановимся на некоторых понятиях.

Методы математической статистики исходят из идеализированного представления о большом числе измерений. Это множество результатов измерений называют генеральной совокупностью. Однако на практике имеется ограниченное число значений, которые образуют выборочную совокупность, рассматриваемую как случайную выборку из генеральной совокупности.

Единичным определением считается однократное повторение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа. Результат анализа — среднее зна-

чение результатов нескольких параллельных определений:

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_1^n C_i, \quad (1)$$

где C_i — результат единичного определения, n — число определений. Будем считать, что погрешности $(C_i - \bar{C})$ распределены по закону нормального распределения или отклонения от него незначительны и ими можно пренебречь. Получив представительную выборочную совокупность результатов измерений $n > 20$, определим понятия, характеризующие рассеяние данных единичных определений относительно среднего.

$$\text{Дисперсия } V = 1/n - 1 \sum_1^n (C_i - \bar{C})^2 \quad (2).$$

Стандартное отклонение или средняя квадратичная ошибка

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\left(\sum_1^n (C_i - \bar{C})^2\right) / (n - 1)}. \quad (3)$$

Относительное стандартное отклонение

$$S_r = S/\bar{C}, \quad (4)$$

где $n - 1 = f$ — число степеней свободы. Воспроизводимость анализа может быть охарактеризована величиной $1/S_r$. Для характеристики метода в целом, а также для изыскания путей оптимизации методик очень важно бывает оценить погрешности, вносимые отдельными операциями, начиная от отбора пробы и кончая измерением аналитического сигнала, величина которых определяет значение S_r согласно закону сложения дисперсий:

$$S_r^2 = S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_f^2. \quad (5)$$

Во многих методах, как показывает эксперимент, погрешности, связанные с подготовительными операциями, оказываются значительно меньше, чем погрешность измерения аналитического сигнала (приборная ошибка). Для статистической оценки результата анализа вводится понятие доверительного интервала, в котором с заданной доверительной вероятностью содержится среднее значение. В случае нормального распределения, доверительной вероятности 0,95 и $n > 20$, доверительный интервал можно выразить соотношением

$$\bar{C} \pm \Delta C = \bar{C} \pm 2S/\sqrt{n}. \quad (6)$$

При малом числе измерений используется t — распределение (Доерфель, 1969) и вычисление доверительного интервала производится по следующей формуле:

$$\bar{C} \pm \Delta C = \bar{C} \pm t(P, f) \cdot S/\sqrt{n}, \quad (7)$$

где $t(P, f)$ — коэффициент Стьюдента, который для заданной доверительной вероятности P и числа степеней свободы f можно найти в таблицах¹.

Расчет доверительного интервала можно проиллюстрировать на следующем примере.

Пример: При анализе биогенного карбоната были найдены следующие значения кальция (%): 38, 72; 38, 71; 38, 90; 38, 62. Среднее значение $\bar{C} = 38, 74$. По уравнению (3) находим среднюю квадратичную ошибку $S = 0,12\%$ Ca при $f = 3$. По уравнению (7) находим доверительный интервал при $P = 0,95$ и $t(P, f) = 3,18$. $\Delta C = 3,18 \cdot 0,12/\sqrt{4} = 0,19$. С учетом этого результат анализа можно представить — $(38,7 \pm 0,19)\%$ Ca. Рассчитанный по уравнению (7) доверительный интервал в значительной степени зависит от числа параллельных определений. При переходе от двух к трем или четырем определениям точность данных заметно увеличивается. Однако с дальнейшим ростом

¹ Таблицы для t , F , Q — распределений приведены в работах К. Доерфеля (1969), А. Г. Орлова (1986).

числа определений это преимущество становится незначительным по отношению к рабочим затратам. Поэтому на практике часто ограничиваются проведением четырех-пяти определений.

Теперь попытаемся оценить математически правильность анализа, т. е. качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Систематическая погрешность определяется как статистически значимая разность между средним и действительным значением определяемого компонента. Для проверки правильности разрабатываемой методики прибегают к выполнению анализа стандартных образцов известного состава, близкого к составу изучаемого объекта. Для палеобиогеохимических работ могут быть рекомендованы следующие стандартные образцы: доломитизированный известняк СИ-1, альбитизированный гранит СГ-1А, известняк КН, известняк КН-2, полевошпатовый песок ГК, стекольный песок SpS. Помимо стандартных образцов, правильность метода можно проверить приведением анализа искусственно приготовленной смеси, содержащей заранее рассчитанные количества определяемых элементов (так называемый метод «введено—найдено») или выполнением анализа исследуемого объекта двумя или несколькими независимыми методами. Сравнение полученных данных для проверки правильности метода можно проводить с помощью F - и t -критериев. F -критерий используется для сравнения двух средних квадратичных ошибок. Пусть S_1 и S_2 — средние квадратичные ошибки, причем $S_1 > S_2$, тогда

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (8)$$

Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$ для заданной доверительной вероятности (обычно $P=0,95$) и числом степеней свободы f_1 и f_2 , то расхождение между S_1^2 и S_2^2 можно считать незначимым и их можно рассматривать как оценку дисперсии V одной генеральной совокупности. Сравнение двух средних значений \bar{C}_1 и \bar{C}_2 из n_1 и n_2 измерений можно проводить с применением t -критерия

$$t = |\bar{C}_1 - \bar{C}_2| / S \sqrt{n_1 n_2 / (n_1 + n_2)}, \quad (9)$$

где $S = \sqrt{\sum_1^{n_1} (C_{1i} - \bar{C}_1)^2 + \sum_1^{n_2} (C_{2i} - \bar{C}_2)^2} / \sqrt{(n_1 + n_2) - 2}$, $n_1 + n_2 - 2 = f$ — число степеней

свободы. Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, то расхождение между средними \bar{C}_1 и \bar{C}_2 является незначимым. Если требуется оценить отклонение среднего значения найденных содержаний \bar{C} из n параллельных определений от аттестованного значения \bar{X} содержания определяемого компонента, то t -критерий имеет вид

$$t = |\bar{C} - \bar{X}| / S \sqrt{n}, \quad (10)$$

где S — средняя квадратичная ошибка, рассчитанная с числом степеней свободы $f = n - 1$.

При многократном повторении одного и того же измерения значение этого измерения иногда особенно сильно отклоняется в одну или другую сторону без явных причин. Тогда следует определить, является это отклонение случайным или это настоящая грубая ошибка, которую лучше исключить. Определение грубых ошибок оценивают при помощи размаха варьирования.

$$Q = |X_1 - \bar{X}| / R, \quad (11)$$

где X_1 — подозрительно выделяющееся значение, \bar{X} — среднее значение, R — размах варьирования.

Наряду с точностью метода анализа заслуживает особого внимания такая метрологическая характеристика, как предел обнаружения данного компонента по предложенной методике. Предел обнаружения зависит от погрешностей измерения аналитического сигнала, т. е. физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемых компонентов. Аналитический сигнал, ре-

Таблица 1

Методы, рекомендуемые для определения элементов
в палеонтологических объектах

Метод	Элементы
Атомно-эмиссионный	Al, Ti, Zn, V, W, Mo, Fe, Ba, B, Co, Ni, Cu, Pb, Mn
Атомно-абсорбционный	Mg, Sr, Zn, Fe, Co, Ni, Ca, Mn, Cu, Pb, Sn, Hg, Cd, Cr
Эмиссионная спектрометрия пламени	Na, K, Li, Rb, Sr, Ca
Спектрофотометрический	Al, Fe, Si, V, As, P, Mn, Ti
Рентгено-спектральный флуоресцентный	Zn, Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Cr, V, Ti, W, Si, P
Полярграфический	Cu, Ni, Co, Sn, Pb
Ионометрический	Fe, Cl, B
Титриметрический	Ca, Mg, Fe, Cl, Br

гистрируемый прибором во многих методах, можно рассматривать как сумму полезного сигнала и помех («шума»). Погрешность измерений оценивается в конечном итоге величиной отношения полезный сигнал / «шум». Если содержание элемента в пробе существенно выше предела обнаружения, то эта погрешность заметной роли не играет. Очевидно, что при уменьшении концентрации определяемого элемента, полезный аналитический сигнал уменьшается в то время, как уровень шумов при прочих равных условиях остается постоянным, т. е. снижение концентрации элемента неизбежно влечет за собой и уменьшение отношения сигнал / «шум», погрешность определения при этом возрастает. Кроме того, при анализе проб, в которых содержание определяемого компонента близко к пределу обнаружения, возможны ошибки даже качественного характера, т. е. можно не обнаружить элемент в пробе, где он имеется и, наоборот, зафиксировать его в пробе, где он отсутствует. Согласно ИЮПАК (Журнал аналит. химии, 1975, 1978), пределом обнаружения $C_{\min, p}$ принято считать наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью. Практически $C_{\min, p}$ находят при помощи градуировочного графика по величине минимально обнаруживаемого аналитического сигнала $Z_{\min, p}$. Если \bar{Z}_0 — среднее значение аналитического сигнала «холостой» пробы, т. е. пробы, не содержащей определяемого компонента, S_0 — стандартное отклонение сигнала «холостой» пробы, то

$$Z_{\min, p} = \bar{Z}_0 + 2S_0 \text{ для } P=0,95 \text{ и } S_r=0,50 \text{ («}2S\text{-критерий»)}$$

$$Z_{\min, p} = \bar{Z}_0 + 3S_0 \text{ для } P=0,997 \text{ и } S_r=0,33 \text{ («}3S\text{-критерий»)}.$$

Воспроизводимость определений при концентрациях, близких к пределу обнаружения, невелика. Например, как показано для метода атомной абсорбции (Брицке, 1982, с. 157), относительное стандартное отклонение S_r в довольно большом диапазоне имеет постоянное значение, близкое к минимальному, и постепенно возрастает при уменьшении концентрации определяемого компонента в растворе, причем в области, близкой к пределу обнаружения, S_r резко увеличивается. Такой вид зависимости $S_r(C)$ весьма характерен для многих аналитических методов. Очевидно, что наиболее выгодно работать именно в диапазоне концентраций, где S_r постоянно, так называемом «диапазоне оптимальных или рабочих содержаний». Предел обнаружения рекомендуется оценивать как наименьшую концентрацию именно для этого диапазона с помощью приемов, описанных выше.

Инструментальные методы анализа, как правило, требуют калибровки. Для этого проводят измерения аналитических сигналов для заданных концентраций определяемого элемента и строят градуировочный график. Параметры градуировочных графиков, чаще всего линейных, рекомендуется рассчитывать с использованием метода наименьших квадратов (Доерфель, 1969, с. 176; Орлов, 1986, с. 110).

Понятие «чувствительность» или «коэффициент чувствительности» отражает способность того или иного метода обнаружить разницу между близкими значениями

определяемого компонента. Математически это значение первой производной градуировочной функции $Z=f(C)$ для данного определяемого содержания. В случае линейных градуировочных графиков чувствительность численно равна тангенсу угла наклона графика к оси концентраций.

Итак, при выборе аналитического метода для разработки методики анализа палеонтологического объекта с учетом конкретно поставленной задачи необходимо принимать во внимание следующие факторы, характеризующие данный метод:

точность (воспроизводимость и правильность);

предел обнаружения и чувствительность;

оптимальный диапазон определяемых содержаний;

селективность (избирательность) — отсутствие помех со стороны других компонентов;

экспрессность;

информативность, возможность одновременного определения нескольких элементов;

документальность;

простота подготовки проб и эталонов к анализу, возможность их повторного использования;

доступность реактивов, приборов, простота оборудования и др. Необходимо также учитывать уникальность палеонтологических объектов, часто ограниченное количество материала для анализа. Так, например, особенностями атомно-эмиссионного метода являются информативность, документальность, возможность одновременно проводить и качественный и количественный анализ, но он трудоемок, требует сложного оборудования. Атомно-абсорбционный анализ более экспрессный, селективный, точный для многих элементов по сравнению с первым, но им нельзя проводить одновременное определение нескольких элементов. Основным преимуществом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа является возможность многократного использования образцов и эталонов. Экстракционно-спектрофотометрический метод позволяет достаточно точно, селективно, с низким пределом обнаружения определять отдельные элементы, но уступает многим в экспрессности. Титриметрический метод во многих случаях недостаточно точен, селективен, но прост, не требует сложного оборудования и часто подходит для определения макроколичеств некоторых элементов. Ионметрическим методом можно проводить анализ элементов, трудно определяемых другими методами, например галогенов. Рекомендуемые методы анализа приведены в табл. 1.

Раздел I

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СКЕЛЕТНЫХ ОСТАТКОВ

Глава I

АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Атомно-эмиссионный спектральный анализ является одним из физических методов изучения элементного состава вещества, основанным на изучении спектра, излученного атомами, возбужденными в плазме электрической дуги либо другого атомизатора.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ используется в самых различных отраслях науки и народного хозяйства. В палеонтологии и в палеобиогеохимии этот вид анализа используется для изучения общего (валового) состава элементов, слагающих скелетное вещество. Использование малых навесок делает этот метод пригодным для изучения отдельных морфологических и гистологических структур раковины. В равной мере он находит свое применение при изучении элементного состава мягких тканей современных растений и животных. Различные стороны этого метода достаточно подробно рассмотрены в целом ряде публикаций (Зайдель, 1965; Зайдель и др., 1960; Зайдель, Островская; Островский, 1976; Райхбаум, 1980; Эмиссионный..., 1976). Для наших целей важными достоинствами атомно-эмиссионного анализа являются его информативность, сравнительно низкий предел обнаружения, документальность, экспрессность, сравнительная простота пробоподготовки. К его недостаткам относятся недостаточная точность анализа, трудоемкость пробоподготовки, сложность планирования эксперимента, обусловленная влиянием большого числа факторов на параметры дуги.

Физические основы метода

Как уже отмечалось выше, теория спектрального анализа разработана достаточно хорошо и полно, причем выдающийся вклад в ее разработку принадлежит отечественным ученым (Зайдель, 1956; Манделштам, 1946; Райхбаум, 1980; Эмиссионный..., 1976; Русанов, 1978; Хитров, 1979; и др.). Остановимся на кратком описании физических основ метода.

Под воздействием электрической дуги либо электрической искры происходит возбуждение атома, сопровождаемое его переходом из одного энергетического состояния в другое. При этом происходит испускание (эмиссия) либо поглощение (абсорбция) кванта энергии частотой ν_{mn} :

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n = E_{mn}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, E_m — энергия верхнего (возбужденного) энергетического уровня, E_n — энергия нижнего энергетического уровня.

Каждый атом какого-либо химического элемента испускает или поглощает присущий только этому элементу дискретный ряд (спектр) частот — квантов. Другими словами, каждому химическому элементу присущ соответствующий только ему так называемый линейчатый спектр излучения, обычно называемый характеристическим спектром. Количество испускаемых квантов находится в прямой пропорциональной зависимости от количества атомов данного вещества в изучаемой пробе. Согласно А. К. Русанову (1978) и другим авторам (Зайдель, 1965; Карякин и Грибовская, 1979, Эмиссионный..., 1976), связь между интенсивностью линии и концентрацией элемента устанавли-

вается эмпирическим уравнением Шайбе — Ломакина

$$I = aC^b, \quad (2)$$

где a и b — величины, зависящие от свойств источника излучения и аналитической линии, I — интенсивность, C — концентрация.

Разложив спектр излучения группы элементов, присутствующих в анализируемом образце, на составные части с помощью диспергирующих элементов спектрального прибора (призмы, дифракционной решетки), а затем проанализировав линейчатый спектр, можно получить представление об общем элементном составе исследуемого вещества. В основе качественного анализа будут лежать частоты излучения; в основе количественного — интенсивность излучения и соответственно степень потемнения спектральных линий. Может случиться, что какие-либо линии спектра одного химического элемента по своей частоте совпадают с линией другого спектра, т. е. имеет место наложение спектральных линий. В других случаях эти линии оказываются расположенными столь близко, что для их разделения требуется аппаратура с хорошей разрешающей способностью. К таким приборам относятся автоколлимационные спектрографы с диспергирующим элементом в виде дифракционной решетки, например ДФС—8 (СССР) или PGS—2 (ГДР), а также спектрограф с широким спектральным диапазоном со «скрещенной» оптикой марки СТЭ—1, у которого специальная решетка — точная эшеллетта — сочетается с оптической призмой. В случае наложения линий от двух различных элементов приходится выбирать другие линии, свободные от наложения. Большой перечень совпадающих линий приведен в работе Й. Куба, Л. Кучера и др. (1964).

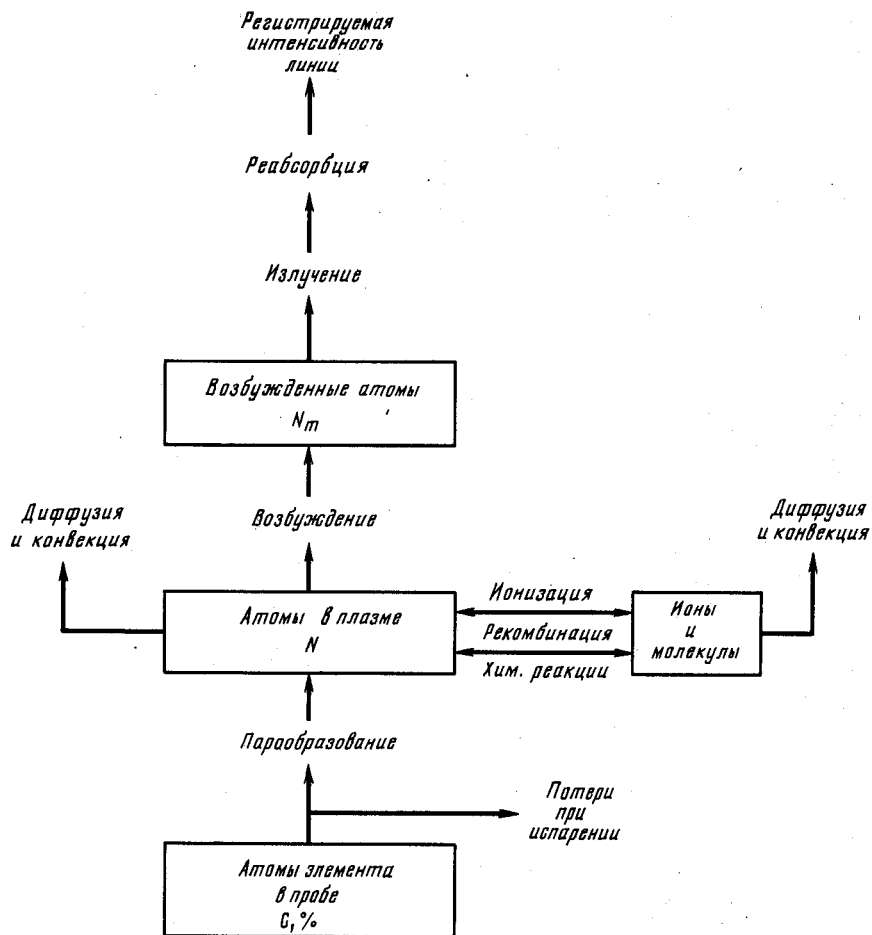
Оптическую область спектра условно подразделяют на три крупных диапазона: вакуумного ультрафиолета (30—200 нм), ультрафиолета (200—400 нм), видимого света и ближнего инфракрасного излучения (400—1000 нм). Большинство удобных для наблюдения и наиболее используемых для анализа аналитических линий лежит в области 220—350 нм.

Для получения линейчатого спектра излучения необходимо выделение анализируемого элемента в виде свободных атомов или ионов (атомизация). Для этого твердые элементы переводят в паро-газовую фазу, нагреваемую до такого состояния, при котором происходит диссоциация молекул и излучение спектра атомов. Это достигается при введении образца в разряд электрической дуги постоянного или переменного тока, плазму либо в искровой разряд при вдувании порошка в дугу или испарении из канала электрода. Подробно эти вопросы рассмотрены в ряде руководств (Зайдель и др., 1976; Русанов, 1978; Тёрек, Мика, Гегуш, 1982). Основными требованиями к процессу атомизации являются избыток подводимой энергии и оптимальная температура паро-газовой фазы пробы, обеспечивающие разрушение образца, испарение его компонентов и диссоциацию молекул на ионы и свободные нейтральные атомы (Тёрек, Мика, Гегуш, 1982). По этим причинам в наших исследованиях наиболее часто используется метод испарения из канала угольного электрода, как наиболее мощный по степени атомизации и удовлетворяющий изложенным выше требованиям. С помощью этого метода, используя единую методику для анализа за всех элементов, можно обеспечить точность 10—20% при пределе обнаружения 10^{-3} — $10^{-4}\%$.

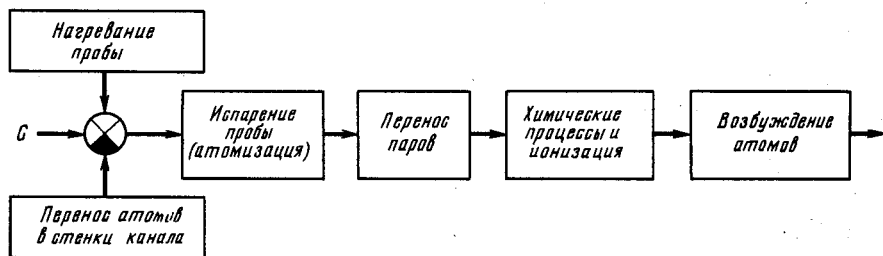
Для измерения интенсивности выделенной аналитической линии в качестве чувствительного элемента используются фоточувствительный элемент (спектрометрия) либо фотопластинка (спектрография), на которой можно зарегистрировать весь линейчатый спектр в выбранном диапазоне частот (длин волн). Прологарифмировав уравнение (2), получаем

$$\lg I = b \lg C + \lg a, \quad (3)$$

откуда видно, что в логарифмических координатах зависимость интенсивности линий от концентрации элементов является линейной функцией и графически может быть изображена прямой линией. Поскольку степень почернения фотопластинки, согласно уравне-



Р и с. 1. Схема основных процессов при эмиссионном спектральном анализе (По Райхбаум и др., 1976)



Р и с. 2. Структурная схема процессов при эмиссионном спектральном анализе (По Райхбаум и др., 1976)

нию Шварцшильда, линейно связана с логарифмом интенсивности падающего светового потока, уравнение (3) приобретает вид

$$\lg I = y b \lg C + \lg a + j,$$

где y и j — постоянные данной фотопластинки, S — почернение.

Вместо абсолютного почернения фотопластинки (S) или, другими словами, оптической плотности аналитической линии очень часто используют величину S^1 — разность аналитических плотностей (почернений) аналитической линии и сплошного фона (наименьшая величина почернения фотопластинки вблизи аналитической линии). В заключение представляется целесообразным представить схемы структуры эмиссионного спектрального анализа (рис. 1, 2).

Научное оборудование и материалы

Для выполнения палеобиогеохимических исследований методами атомно-эмиссионной спектрометрии исследователь должен располагать довольно большим набором приборов, инструментов, различных химреактивов и фотоматериалов. Используемое оборудование можно подразделить на основное, составляющее собственно спектральную установку и вспомогательное, необходимое для подготовки проб к анализу.

Спектральная установка представляет собой комплекс приборов, предназначенных для генерирования аналитического сигнала (атомизация вещества), разложения спектра и выделения его заданной области, фотографической либо фотоэлектрической регистрации этой области спектра, анализа ее частот и качественного определения элементного состава, анализа плотности выделенных спектральных линий и определения концентраций заданных элементов. Рассмотрим необходимые для этого приборы.

А. Источники возбуждения спектра. В большинстве геологических лабораторий в качестве источников возбуждения спектра используются дуговые генераторы ДГ—1, ДГ—2, ИВС—23, ИВС—28, работающие в режиме дуги переменного тока и низковольтной искры. Для наших целей более эффективен режим дуги постоянного тока, обеспечивающий стабильность более высоких температур в кратере электрода. В секторе спектральных методов анализа ГЕОХИ для этих целей в цепь дугового генератора ПС—39 включены мощный выпрямитель и балластный сопротивление. В Палеонтологическом институте АН СССР используется универсальный генератор с электронным управлением марки УГЭ—4. Этот прибор отличается большим диапазоном различных рабочих режимов и их высокой стабилизацией. Из них нами используется режим дуги постоянного тока с электронным амплитудным управлением моментом поджига до 25А при напряжении источника питания 300В. Этот весьма сложный прибор отличается вместе с тем простотой и удобством эксплуатации. На его пульт управления, помимо пусковых кнопок и тумблеров, вынесены регулировка опорного напряжения, фазового режима, делителя частоты, режима работы, а также настройка реле времени, соединенного с фотозатвором. Под передней панелью расположены клеммы настройки индуктивности, напряжения и режима работы, осуществляемой с помощью соответствующих перемычек. На боковую панель вынесено управление балластным сопротивлением и режимом тока. Генератор УГЭ—4 снабжен универсальным штативом УШТ—4 (рис. 3—4), позволяющим работать как в условиях естественной, так и искусственной газовой среды. Для работы с палеонтологическим материалом, где требуются экспозиции до 150 с, а сила тока до 25А, в устройство прибора пришлось внести некоторые конструктивные изменения. В частности, верхний неподвижный электрододержатель пришлось заменить подвижным, а между ним и текстолитовым изолятором расположить металлические «щечки», что исключало возгорание текстолита при длительных экспозициях. Для этого же изменена и конструкция рукоятки зажима верхнего электрододержателя. Внесенные изменения позволили полностью использовать широкие возможности обоих приборов. Штативы ШТ—9 и ШТ—10 для наших целей не пригодны.

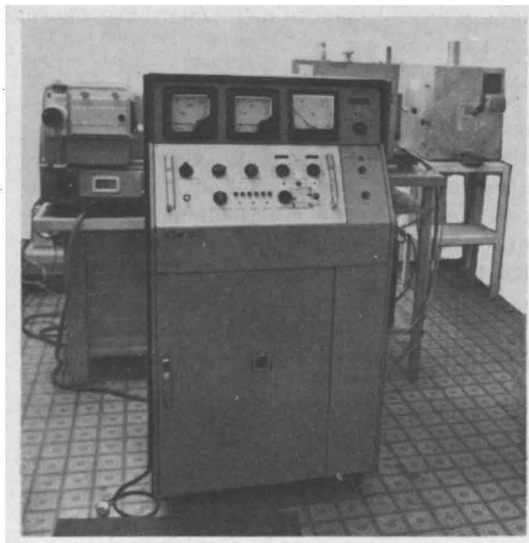
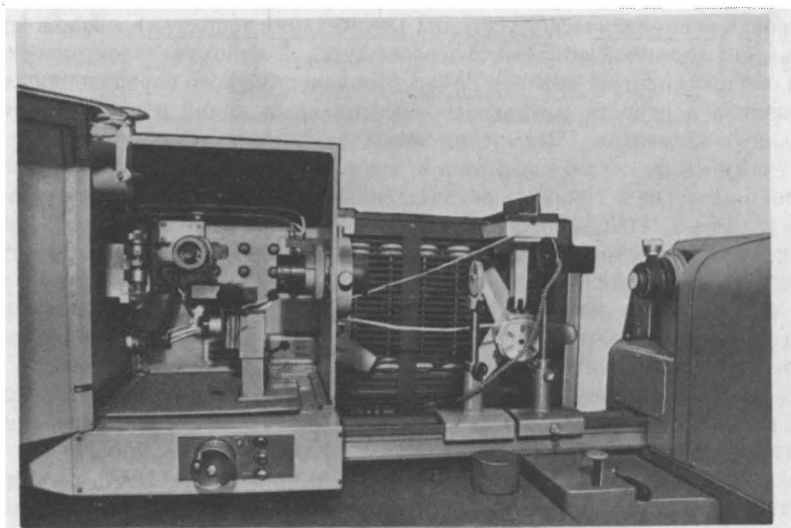


Рис. 3. Генератор УГЭ-4 со спектрографом ДФС—8—3 (видна кассетная часть) и штативом УШТ—4 (вверху)

Рис. 4. Штатив УШТ—4 с открытой дверцей, тыльная сторона генератора УГЭ—4 и кассетная часть спектрографа ДФС—8—3 со стороны щели (внизу)



Б. Аналитические приборы. Для анализа спектра используются спектрограф, спектропроектор, компаратор, микрофотометр. В некоторых лабораториях используются фотоэлектрические приставки для регистрации спектра.

Отечественная промышленность выпускает несколько марок спектрографов, среди которых различаются призмные (ИСП—30, ИСП—51), дифракционные (ДФС—8, ДФС—13, ДФС—451) и приборы со скрещенной дисперсией (СТЭ—1). В нашей работе используются прибор — ДФС—8-3 (рис. 5), обладающий благодаря большому фокусному расстоянию зеркального объектива (2648,5 мм) и большой плотности штрихов (1800 штрихов / мм) высокой разрешающей способностью (обратная линейная дисперсия 0,2 нм / мм). Кроме того, прибор снабжен впечатываемой перед съемкой шкалой волн. Эти особенности оптики делают его незаменимым для выполнения точных количественных анализов и вместе с тем неудобным для обзорного качественного анализа. Для последнего используется спектрограф со «скрещенной» дисперсией СТЭ—1 (рис. 6), специфика работы которого состоит в том, что при включенной дифракционной решетке 600 штрихов / мм и кварцевой призме он за одну экспозицию

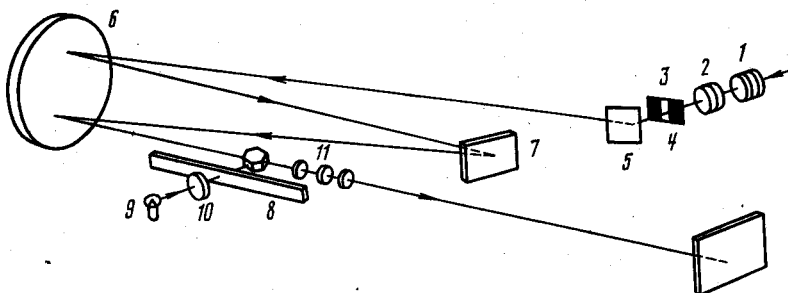


Рис. 5. Оптическая схема спектрографа ДФС—8

1—2—3 — конденсоры; 4 — входная щель; 5 — поворотное зеркало; 6 — сферическое зеркало; 7 — дифракционная решетка; 8 — шкала длин волн; 9 — осветительная лампочка; 10 — матовое стекло; 11 — проекционный объектив (по Тарасову, 1977)

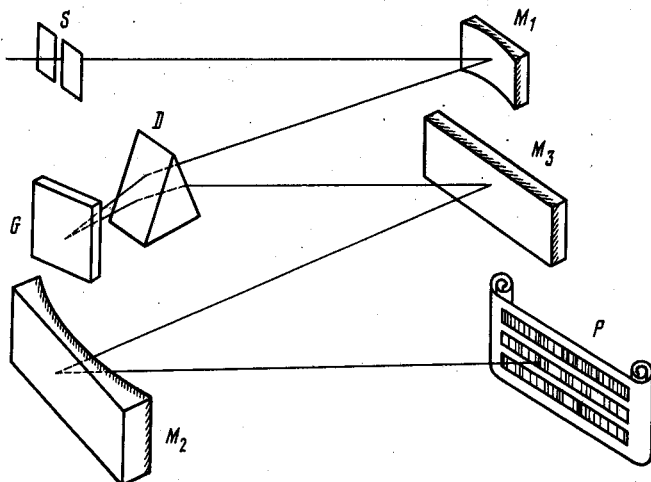


Рис. 6. Оптическая схема спектрографа СТЭ—1

S — входная щель; G — решетка; D — призма; M_1 , M_2 — фокусирующие зеркала; M_3 — плоское зеркало; P — фотопластинка (по Зайделю, Островской, Островскому, 1976)

регистрирует на трех строках участок спектра от 220 до 450 нм, а при решетке 300 штрихов / мм и стеклянной призме — от 450 до 900 нм. Значения обратной линейной дисперсии соответственно располагаются от 0,38 до 0,64 и от 0,76 до 1,28 нм / мм.

Для расшифровки спектрограмм наиболее удобен спектропроектор SP—2 (ГДР). В этом приборе анализируемая спектрограмма располагается на подвижном столике, откуда спектральные линии проецируются на зеркало, а оттуда с 20-кратным увеличением на белый экран. Отечественный прибор ПС—18 менее удобен. В особо сложных случаях для определения с особо большой точностью используются компараторы ИЗА—2 или ИЗА—7 (рис. 7, 8).

Измерение оптической плотности спектральных линий осуществляется на микрофотометрах. Наиболее распространенными приборами являются микрофотометр МФ—2 (рис. 9) и регистрирующий микрофотометр МФ—4. В последние годы выпускается микрофотометр ИФО—460. Из зарубежных приборов наиболее популярен микроденситометр MD100 (ГДР), поставляемый вместе с микрокомпьютером и математическим обеспечением. Суть фотометрирования состоит в измерении величины светового потока, проходящего через заранее заданные спектральные линии на фотопластинке. Измерение



Рис. 7

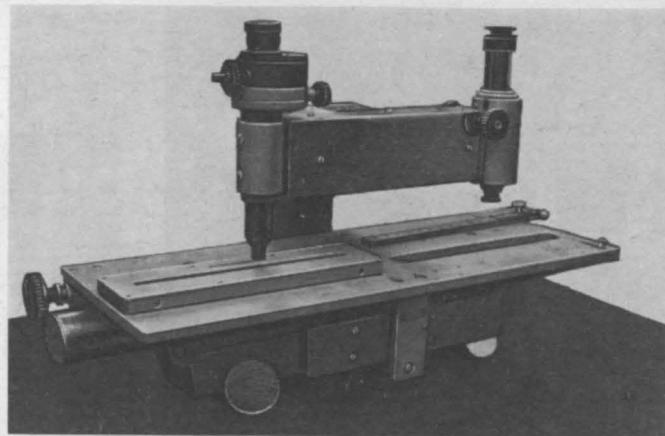


Рис. 8

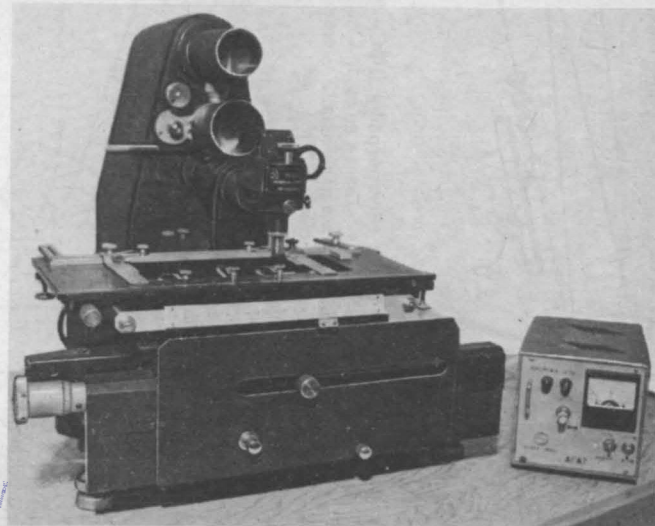


Рис. 9



Рис. 7. Спектропроектор СП—2

Рис. 8. Компаратор ИЗА—2

Рис. 9. Микрофотометр МФ—2

осуществляется с помощью входящего в схему прибора фотоэлемента и гальванометра с отсчетным устройством. Угол отклонения рамки гальванометра пропорционален фототоку (Зайдель, 1965; Кустанович, 1972) и соответственно интенсивности светового потока, прошедшего через измеряемую спектральную линию. Для стабилизации питания лампы накаливания мы используем источник питания «Агат», исключающий вибрацию и шум, свойственные соленоидному стабилизатору напряжения. Для статического анализа данных фотометрирования и расчетов концентраций используется микрокалькулятор марки «Электроника» МК—46 либо любой другой для инженерных расчетов.

В. Приборы для пробоподготовки. Каждый палеонтологический образец (прежде чем подвергнуться спектральному анализу) должен быть тщательно очищен от вмещающей породы либо осадка. Для этого используются наковальня, препаровальная подушка, набор зубилец и долот, препаровальных игл, молоточков, а также кисточки различной жесткости. Для ускорения препаровальных работ можно использовать стоматологическую безрукавную электрическую портативную бормашину БЭПБ—2 или БЭПБ—3. Этот небольшой электромеханический прибор, занимающий в упаковке $300 \times 225 \times 125$ мм, отличается от стационарных бормашин отсутствием гибкого рукава и прямой передачей вращения от микродвигателя на наконечник с бором при помощи поводковой муфты. Для препаровки твердых пород необходимо использование твердосплавных боров и фрез и боров с алмазной головкой.

Для подготовки тонких эмульсий и для препарирования мелких скелетных остатков, более плотных, чем вмещающая порода, может быть использован низкочастотный ультразвуковой диспергатор УЗДН—1, У4.2 (рис. 10), основное назначение которого — препарирование объектов из кристаллических, порошкообразных, волокнистых и других веществ при электроно-микроскопических исследованиях. В основе работы этого прибора лежит преобразование электрических колебаний с помощью магнитострикционных преобразователей-излучателей в упругие механические колебания соответствующих частот, которые и воздействуют на диспергируемую среду. Для препарирования скелетных остатков предназначены и электрические, работающие на основе вибратора, препаровальные приборы ЭПР—1 и ЭПР—2, к сожалению, создающие много шума.

Сушка образцов у нас осуществляется в отсоединенном от вакуумного насоса сушильном шкафу ВШ—0.35М, имеющем максимальную рабочую температуру 200°C , до которой он разогревается в течение 120 мин. Для прокаливания образцов используется электропечь СНОЛ—1,62,08/9—М1 УХЛ4.2, развивающая температуру до 900°C в течение 100 мин при диапазоне автоматического регулирования температуры $400\text{—}900^{\circ}\text{C}$.

Образцы для эмиссионного спектрального анализа подлежат измельчению до 200 меш или $0,074$ мм, что отвечает консистенции парфюмерной пудры. Истирание образцов может производиться вручную в агатовых ступках диаметром от 40 до 160 мм (ТУ 25—07—1100—75) либо механическим путем с помощью керамического лабораторного дискового истирателя ЛДИ—60, выпускаемого Опытнo-экспериментальным предприятием ВИМС Министерства геологии СССР, с помощью большой механической ступки СМБМ—1 (рис. 11, 12), либо шаровой лабораторной мельницы КМ—1 (ГДР). Много ценных приборов для этой цели выпускает западногерманская фирма Фрич ГМБХ Лаборгеретбау.

Для взвешивания в нашей практике используются электронные аналитические весы WA—33 (Польша), имеющие максимальную допускаемую нагрузку 200 г, пределы тарирования 20 г, точность отсчета $0,05$ г. Из других марок используются польские торсионные весы WT—50 и WT—250. На первых взвешиваются навески до 50 мг с точностью $0,1$ мг, на вторых — навески до 250 мг с точностью $0,5$ мг. Из отечественных марок используются весы аналитические лабораторные ВЛАО—200, весы микроаналитические ВЛМ—1г и торсионные весы ВТ—20 и ВТ—200.

Для отбора проб из отдельных слоев раковины необходим небольшой дисковый камнерезный станок, небольшой шлифовальный станок и стереоскопический микроскоп

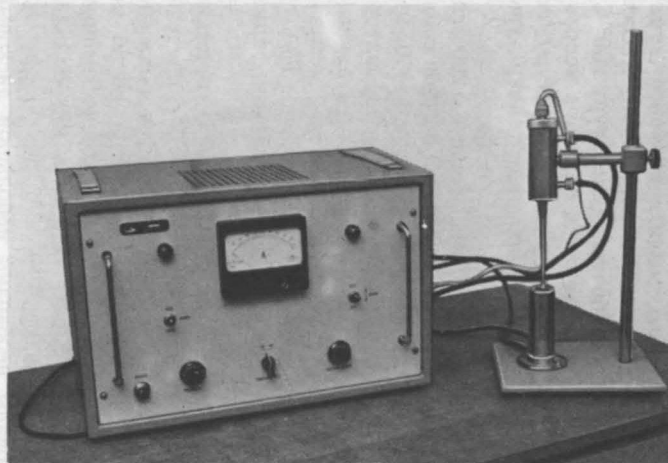


Рис. 10



Рис. 11



Рис. 12



Рис. 10. Ультразвуковой диспергатор УЗДН—1, У4, 2

Рис. 11. Лабораторный дисковый истиратель ЛДИ—60

Рис. 12. Ступка механическая СМБМ—1

МБС—1, МБС—2/МБС—9. Для заточки электродов необходим небольшой заточный станок.

Из общелaborаторного оборудования для пробоподготовки нужны дистиллятор Д—4 или бидистиллятор БД—2, бюксы для хранения проб, различные колбы, тигли, шпатель, ложечки, хронометры, фотофонарь, фотоковчеты, стеклянные воронки, подставки—кассеты для хранения наполненных электродов, электрические плитки, газовые горелки и т. п. При ремонтных работах может возникнуть необходимость в тестере, осциллографе, генераторе сигналов, наборе слесарных инструментов, присутствие которых в лаборатории необходимо.

Г. М а т е р и а л ы и х и м р е а к т и в ы. Все используемые для выполнения аналитических работ методом атомно-эмиссионной спектроскопии можно разделить на следующие четыре группы.

1. *Материалы, связанные с обеспечением нормальной эксплуатации приборного парка.* Сюда входят небольшие резервы черных и цветных металлов, оргстекла, стеклотекстолита, изолянтов, гаек, болтов, электрического шнура, резиновых и пластиковых шлангов, радиодеталей, клея различных марок и т. п. Потребность в этих материалах возникает во время ремонтных работ, при внесении изменений в схемы приборов и т. п. Отсутствие мелких необходимых деталей копеечной стоимости может надолго задержать эксплуатацию прибора стоимостью десятки и сотни тысяч рублей.

2. *Материалы, необходимые для подготовки проб к анализу.* К ним относятся дистиллированная вода, спирт, различные кислоты, эпоксидные смолы и отвердители, шлифовальные порошки разных марок, паста ГОИ, различные органические растворители, канадский и пихтовый бальзам и др.

3. *Химреактивы для подготовки стандартных образцов (эталонных).* Эта группа реактивов подбирается на основе данных о составе изучаемых в лаборатории объектов. В наибольших количествах потребуются соединения, отвечающие составу матрицы. Обычно это карбонат кальция (CaCO_3), кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), иногда барит (BaSO_4), либо же какая-нибудь из модификаций фосфата кальция. Для эталонирования биологически активных элементов потребуется около 50 соединений примерно 25 элементов. Крайне необходимы спектральные угли, угольный порошок марки ОСЧ—7—4 и соли щелочных металлов для изготовления буферных смесей.

4. *Фотоматериалы.* В зависимости от определяемых элементов лаборатория должна располагать несколькими типами фотопластинок: спектральными типа I и типа II, УФШ, пластинками ЭС, штриховыми особо контрастными для научных целей «Микро-65». Из фотореактивов необходимы метол, гидрохинон, сульфит натрия безводный, сода безводная, бромистый калий, адурол, глицин, едкий натр, метабисульфит калия, едкое кали, бура кристаллическая, борная кислота, тиосульфат натрия кристаллический, серная кислота, метабисульфат калия, алюмокалиевые квасцы, уксуснокислый натрий безводный, кислый сернокислый натрий, наличие которых обеспечит любой вариант проявления и закрепления фотопластинок.

Отбор материала и пробоподготовка

Подготовка проб к атомно-эмиссионному спектральному анализу достаточно трудоемка и кропотлива. При этом особое внимание должно быть уделено исключению возможности заражения материала посторонними веществами.

О т б о р м а т е р и а л а. Характер отбора материала зависит от целевых установок исследования. Так, требование хорошей сохранности окаменелостей является обязательным условием отбора образцов для палеотемпературных исследований, когда необходимы образцы, не несущие следов диагенеза, эпигенеза либо выветривания. При решении вопросов геохимической тафономии, наоборот, следует подбирать всю гамму форм сохранности, от скелетного остатка идеальной сохранности до окаменелости едва сохраняющей свои биогенные черты.

П р е п а р и р о в а н и е м а т е р и а л а. Одним из важнейших требований препа-

римальных работ должно быть строгое соблюдение чистоты. На столе, за которым ведется работа, должен быть только обрабатываемый образец. Смачивается образец дистиллированной водой. Инструментом из нержавеющей стали можно снимать только мягкие породы — писчий мел, рухляки, алевроиты. Для более твердых пород необходим инструмент с твердосплавными наконечниками. При работе с бормашиной следует использовать твердосплавные боры и боры с алмазной головкой. Мел, известковые алевроиты, известковистые глины, лёссы можно размачивать в дистиллированной воде, а затем из них отмывать скелетные остатки.

Истирание проб. Очищенный от породы образец сначала грубо дробится на наковальне стальным молотком до размеров зерен в 1—2 мм, после чего истирается. Наиболее трудно и вместе с тем наиболее трудоемко истирание вручную в агатовой ступке, куда по мере измельчения добавляются маленькие дозы этилового спирта. Окремненный образец до размерности 200 меш (0,074 мм) истирается 8—12 часов непрерывной работы. Значительно быстрее эта работа осуществляется на лабораторном дисковом истирателе ЛДИ—60, механической ступке СМБМ или шаровой мельнице КМ—1. Однако использование первых двух приборов чревато заражением проб истираемым материалом ступки. Для выявления и устранения этого явления необходимо проведение соответствующих работ.

Разбавление порошков и подготовка навесок. Порошки разбавляются угольным порошком ОСЧ—7—14. Для проверки возможного заражения примесями порошок снимается на спектрографе. Далее следует подготовка плексиглазовых кассет для электродов, после чего следует взвешивание. Во избежание лишней затрат времени и износа призма, предварительно следует взвешивать навески на менее точных торсионных весах. Взвешенные порошки аккуратно пересыпаются в кратеры электродов. После разбавления и простого перемешивания образцы растираются вручную в ступке до их полной гомогенизации, на что уходит 40 мин. После этого порошок готов.

Методика анализа

Подготовка стандартных образцов. Подготовка стандартных образцов (эталонов) с заведомо известной концентрацией различных элементов является необходимым условием количественного спектрального анализа. Стандартные образцы по своей структуре, содержанию элементов и их форме нахождения должны быть максимально приближены к анализируемому (Зайдель, 1965; Хитров, 1979). В нашем случае¹ они готовились из химически чистого искусственного карбоната кальция СаСО₃, поскольку основу моллюсков составляет именно это соединение. Искусственный карбонат кальция растирался до 200 меш.

До такого же состояния растирались все химикаты (преимущественно окислы), вводившиеся в состав стандартных образцов. Приготовление головного эталона происходило в два этапа. На первом этапе готовился эталон с однопроцентным содержанием бария, бора, ванадия, кобальта, меди, молибдена, никеля, свинца, стронция, титана, цинка. Выполнялись расчеты количества соединений, необходимых для подготовки 5-граммового стандартного образца с однопроцентным содержанием анализируемых элементов. Подготовка 1%-ного эталона шла следующим образом. Навески реактивов, взятые на аналитических весах с точностью до 1 мг, последовательно помещали в агатовую ступку с уже растертым карбонатом кальция и по введению каждого последующего реактива смесь растиралась со спиртом в течение 15—20 мин. После введения последнего компонента смесь растиралась еще 1,5 ч. Состав этого (запасного) эталона отражен на табл. 2.

На втором этапе работы по той же методике готовился стандарт с содержанием кремния, алюминия, магния, железа, марганца, указанный в табл. 3, 4. Остальные

¹ Параграф написан по материалам сотрудника Группы палеобиогеохимии А. Ф. Семашко.

Таблица 2

Количественная характеристика запасного (первого) эталона

Элемент	Содержание элементов в эталоне	Атомная масса элемента	Вводимая форма элемента	Молекулярная масса вводимого соединения	Навеска соединения на 5 г эталона
Ba	1	137,4	BaO	153,34	0,55
B	1	10,81	HBO ₃	61,83	0,286
V	1	50,94	VO ₅	181,88	0,180
Co	1	58,93	CO ₄	240,79	0,68
Cu	1	63,55	CuO	79,55	0,063
Mo	1	95,94	(NH ₄) ₂ MoO ₄	195,94	0,1020
Ni	1	58,70	NiO	74,77	0,0636
Pb	1	207,20	PbO	232,2	0,0538
Sr	1	87,62	SrCl ₂ ·6H ₂ O	266,52	0,150
Ti	1	47,90	TiO ₂	79,90	0,083
Zn	1	65,38	ZnO	81,38	0,062

Таблица 3

Количественная характеристика головного эталона

Элемент	Содержание элементов в эталоне	Атомная масса элемента	Вводимая форма элемента	Молекулярная масса вводимого соединения	Навеска соединения на 5 г эталона
Si	10	20,08	SiO ₂	60,08	1,0694
Al	3	26,98	Al ₂ O ₃	101,96	0,2834
Fe	1	55,85	FeO	71,85	0,643
Mn	1	54,94	Mn ₂ O ₃	157,88	0,718
Mg	1	24,31	MgO	40,31	0,829
Ba, B, V, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn	0,1				

Таблица 4

Количественная характеристика используемой серии эталонов⁺

№ эталонов	Содержание Ba, B, V, Cu, Mo, Ni, Pb, Si, Ti, Zn, %	Содержание Si, %	Содержание Fe, Mn, Mg, %	Содержание Al, %	Количество исходного стандарта и основы CaCO ₃
0 ⁺⁺	0,10000	10,000	1,000	3,000	
1	0,465 0	4,650	0,465	1,400	2,5 г (0) + 2,8875 г CaCO ₃
2	0,220	2,200	0,230	0,650	2,5 г (1) + 2,8875 г CaCO ₃
3	0,0100	1,000	0,100	0,300	2,5 г (2) + 2,8875 г CaCO ₃
4	0,00465	0,465	0,0465	0,140	2,5 г (3) + 2,8875 г CaCO ₃
5	0,00220	0,220	0,0220	0,065	2,5 г (4) + 2,8875 г CaCO ₃
6	0,00100	0,100	0,0100	0,0300	2,5 г (5) + 2,8875 г CaCO ₃
7	0,000465	0,0465	0,0140	0,0140	2,5 г (6) + 2,8875 г CaCO ₃
8	0,00022	0,0220	0,00220	0,0065	2,5 г (7) + 2,8875 г CaCO ₃
9	0,00010	0,0100	0,00100	0,0030	2,5 г (8) + 2,8875 г CaCO ₃

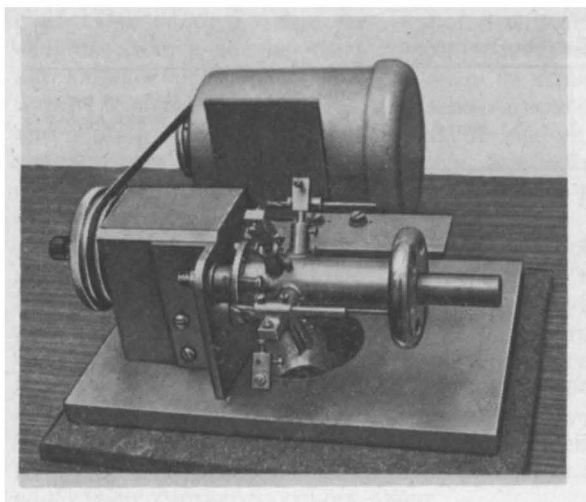


Рис. 13. Станок для заточки электродов

компоненты барий, бор, ванадий, кобальт, медь, молибден, никель, свинец, стронций вводились в составе 0,5 г порошка предыдущего эталона. Все компоненты также последовательно растирались со спиртом до состояния пудры. После введения последнего компонента все 5 г растирались еще 1 ч. Из готового головного эталона путем последовательного разбавления истертым до состояния пудры карбоната кальция готовилась серия остальных эталонов.

Подготовка электродов. Распространенные в настоящее время в продаже спектральные угли

С—3 в силу загрязненности мало пригодны для наших целей. Для наших работ нужны электроды ОСЧ—7—4, выпускаемые в виде стержней и в виде фасонных углей четырех типов: I тип — верхние электроды, заточенные на конус; II тип — нижний электрод с кратером в виде мелкого стаканчика; III — нижний электрод с кратером в виде глубокого стаканчика; IV — нижний электрод с кратером в виде рюмки. Для улучшения процесса сгорания в кратере электрода на уровне его доньшка просверливаются одно либо два противоположащих отверстия, что делается очень тонким бором с помощью бормашины БЭПБ—3. Фигурные угли любой нужной конфигурации можно вытачивать с помощью заточного станка, разработанного в секторе спектральных методов анализа ГЕОХИ АН СССР (рис. 13). Простота устройства, позволяющая изготовить его в любой хорошо оборудованной механической мастерской, дешевизна и простота в эксплуатации, позволяют иметь его в любой спектральной лаборатории.

С ъ е м к а. Основными параметрами режима съемки являются: диапазон длин волн, в котором производится съемка, величина аналитического промежутка (расстояние между вертикально расположенными электродами), состав и конфигурация электродов, ток и время обжига (возбуждение электрической дуги между электродами при закрытой входной щели спектрографа), сила тока и экспозиция (время горения дуги для испарения навески при открытой щели спектрографа), величина входной щели спектрографа (Зайдель, 1965; Райхбаум и др., 1979). Кроме того, с помощью промежуточной диафрагмы в зависимости от набора определяемых элементов необходим выбор величины ее раскрытия, должны учитываться величина навески, ток и время экспозиции при сжигании железных электродов АРМКО, величина аналитического промежутка между ними и величина входной щели спектрографа. Выбор значений этих параметров зависит от конкретных условий (марок используемых приборов, марок и формы электродов, типа фотопластинок, качества юстировки оптики, свойств определяемых элементов, химизма основы и т. п.). Детально эти вопросы рассмотрены в работах А. Н. Зайделя (1965), Я. Д. Райхбаума с соавторами (1979), А. К. Русанова (1978), Т. Тёрёка, Й. Мика, Э. Гегуша (1982).

Используя таблицы спектральных линий, упомянутые выше руководства, зная набор и предположительную концентрацию определяемых элементов, производят предварительный выбор диапазона длин волн, в котором будет производиться съемка линейчатых спектров. Затем, используя комбинации различных значений перечисленных выше параметров, выбирают оптимальный режим на основе сравнительного анализа полученных спектров. Сравнение выполняется с помощью спектропроектора. При визуальном изучении аналитических линий спектра эталонных образцов и исследуемого материала предъявляется ряд следующих требований: а) возможность надежной иден-

тификации аналитической линии определяемого элемента во всем диапазоне концентраций эталона (от минимальной до максимальной с постепенным возрастанием почернения); б) отсутствие почернений; в) достаточная четкость линий (отсутствие ореолов при больших концентрациях); г) минимальное почернение сплошного фона; д) достаточное для фотометрирования расстояние аналитической линии от соседней (Зайдель, 1965; Зайдель, Островский, Островская, 1976; Русанов, 1978; Хитров, 1979).

При обработке спектрограммы, полученной фотографическим путем, сначала производится идентификация или распознавание спектра. Для его облегчения некоторые спектрографы снабжены впечатываемой шкалой длины волн. Однако в силу технических причин она может быть использована только для грубой ориентировки. Поэтому рядом со спектром анализируемой пробы фотографируется спектр железа, поскольку длина волн его линий хорошо изучена. Полученный изучаемый спектр определяют сравнивая его со спектром того или иного атласа спектральных линий, для чего используется спектропроектор. С помощью спектропроектора и атласов спектральных линий осуществляется качественный анализ. После его завершения проводится количественный анализ, состоящий в выявлении концентраций изучаемых элементов в пробе, на основе установления зависимости между почернением линий и содержанием этих элементов в эталонах, где их концентрации заведомо известны. Определение почернений спектральных линий осуществляется с помощью микрофотометров. После установления зависимости между концентрацией элементов в эталонном образце и интенсивностью аналитических линий строится градуировочный график, который может быть представлен в координатах $S = \lg J : \lg C$, если он построен на бумаге с линейным масштабом отсчета, и в координатах $S; C$, если он построен на бумаге с логарифмическим масштабом. Отмечая на градуировочном графике результаты измерения почернений интересующих нас линий можно найти концентрацию определяемого элемента.

Нестабильность источников излучения в значительной мере усложняет возможности определения концентрации элементов в изучаемых объектах. Использование для анализа гомологических пар линий позволяет исключить помехи, вызываемые этой причиной (Gerlach, Schweitzer, 1930). Две линии являются гомологическими, если их относительная интенсивность мало меняется при изменении режима источника излучения. При расчетах в этом случае используется не абсолютная интенсивность одной линии, а относительная интенсивность аналитической линии определяемого элемента и линии сравнения, принадлежащей либо основе, либо третьему элементу, специально введенному во все пробы и эталоны в одной и той же концентрации. Такой элемент называют элементом сравнения или внутренним стандартом. Пары линий должны быть расположены в одном спектральном диапазоне и их интенсивности должны быть близки. Такой метод носит название метода внутреннего стандарта. Кроме того, в количественном анализе применяют также метод аналитических кривых, метод корректирующих образцов, метод добавления и разбавления и т. д. (Хитров, 1979; Тёрёк, Мика, Гегуш, 1982).

Нами для съемки и расшифровки спектра использовались следующие приборы и материалы: 1) спектрограф дифракционный ДФС—8—3 с дифракционной решеткой 1800 штрихов / мм; 2) генератор универсальный с электронным управлением УГЭ—4; 3) штатив универсальный УШТ—4; 4) спектропроектор SP—2; 5) микрофотометр МФ—2; 6) фотопластинки спектрографические марки ЭС спектральной чувствительности 10, формат 13×18; 7) угли спектральные фасонные, типа I и IV; 8) проявитель бинарный, из раствора А, в составе метол — 5 г; гидрохинон — 10 г; натрия сульфат безводный — 50 г; вода — 1 л и раствора Б в составе сода безводная — 100 г; калия бромид — 1 г; вода — 1 л. Перед употреблением оба раствора смешиваются в соотношении 1 : 1; 9) фиксаж в составе: натрия тиосульфат — 250 г, хлористый аммоний — 40 г, вода 1 л.

Фотопластинка, используемая при съемке спектра, заряжается в кассету спектрографа эмульсионной стороной к источнику освещения. Вначале впечатывается шкала длины волн, входящая в оптическую систему прибора. Затем на фотопластинку сни-

Таблица 5

Длина волны изучавшихся элементов

Элемент	Длина волны, мм	Элемент	Длина волны, мм
Mg	277,690	Ti	295,6131
Mn	293,3063	Fe	302,064
Mo	280,775	Co	304,4005
Pb	383,307	Ni	305,0819
Si	298,7648	Al	306,6162
V	295,2075		

мается спектр железа с использованием электродов АРМКО и выбранного для съемки железа режима (желательно снять 2—3 спектра). После этого снимаются спектры стандартных образцов (по три одинаковые параллельные навески). При расчетах используется среднее арифметическое из трех значений почернений параллельных определений. В конце пластинки для удобства вновь впечатывается шкала длины волн.

При анализе элементного состава палеонтологических объектов (двустворчатых моллюсков с карбонатным экзоскелетом) в качестве аналитических линий были выбраны следующие (табл. 8):

Проведенные А. И. Петровым исследования показали, что в наших целях для надежного выявления аналитических линий достаточно работать в диапазонах: 1) 280—300 нм и 2) 320—340 нм. Остальные параметры, выбранные в результате визуального анализа с учетом изложенных выше требований, имели следующие значения: 1) для спектра железа: аналитический промежуток — 2 мм; сила тока — 5А; время экспозиции — 10 сек; входная щель — 0,01 мм; промежуточная диафрагма — 0,8; опорное напряжение генератора — 250 в; 2) для спектра образца: аналитический промежуток — 2,0 мм; сила тока — 10А; время обжига — 10 сек; время экспозиции — 100—150 сек; входная щель — 0,01 мм; промежуточная диафрагма — 0,8; опорное напряжение генератора — 250 В; величина навески — 20 мг. При диапазоне 320—340 нм для спектра железа используется тот же режим, что и при 280—300 нм. Для спектра образца аналитический промежуток — 2,0 мм; сила тока — 10А; время обжига — 10 сек; время экспозиции — 80 сек; входная щель — 0,008 мм; промежуточная диафрагма — 0,8; опорное напряжение — 250 В.

Режим для диапазона 320—340 нм несколько отличается от режима 280—300 нм, поскольку чувствительность фотопластинки растет с ростом длины падающего светового потока от ультрафиолетовой области к видимой, почернение возрастает, ореол также и в результате возрастает вероятность перекрытия соседних линий, ухудшается разрешение спектра. По этой причине для работы в длинноволновой области спектра время экспозиции и ширина входной щели спектрографа уменьшаются.

По данным микрофотометрирования аналитических линий со спектра эталонов строился градуировочный график (см. выше) и рассчитывались концентрации в пробах приведенного выше ряда элементов.

Дальнейшее развитие атомно-эмиссионной спектроскопии в палеонтологии должно быть направлено на увеличение числа элементов, изучаемых ее методами, снижение предела обнаружения элементов, увеличение точности экспериментальных работ, производительности труда и качества пробоподготовки.

В этом плане весьма перспективно применение в атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы. В плазмотроне, разработанным Е. Н. Савиновой и А. В. Карякиным (1970, 1974), оказалось возможным получение струи плазмы температурой около 15000° С при токе дуги около 50А и расходе аргона 10 л/мин. Ими установлено, что получение атомных спектров фтора, бора, фосфора, серы, галогенов

¹ Составлена А. И. Петровым

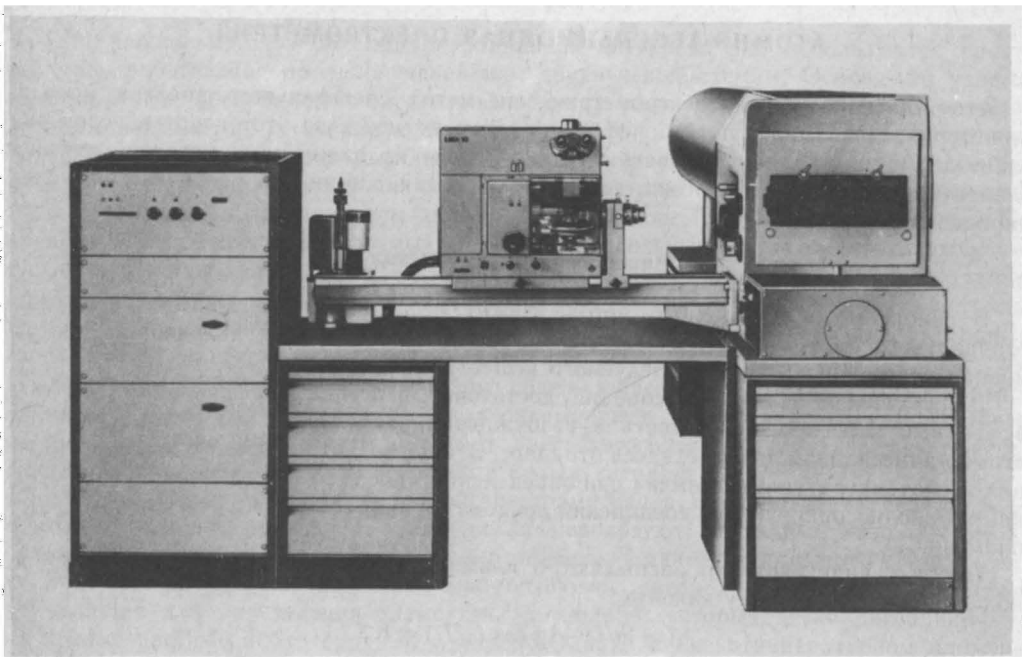


Рис. 14. Установка лазерная для спектрального микроанализа LMA—1, (ГДР)

с их высокими потенциалами ионизации и большой летучестью возможно лишь при условии применения гелия в качестве плазмообразующего газа.

Весьма перспективно применение в палеонтологии точечного атомно-эмиссионного микроанализа, позволяющего изучать элементный состав тонких структур скелета (размер анализируемого участка 10—250 мкм). Для этого вида анализа в нашей стране выпускались лазерные установки МСЛ—2, «Коралл», в ГДР — LMA—1 (рис. 14), LMA—10. В силу сложности подготовки для них эталонов эти приборы используются для полуквантитативного анализа, что, впрочем, также немало важно.

В пробоподготовке перспективно создание вибротельниц, обеспечивающих тонкое однородное размалывание образцов и создание приборов автоматического контроля гранулометрического состава, а также приборов для автоматического перевода твердых проб в растворы, уже появившихся за рубежом.

В плане автоматизации аналитических работ наиболее перспективно применение многоканальных квантометров с выводом на ЭВМ, выдающих готовую цифровую информацию в напечатанном виде.

Автоматизация микрофотометрирования уже вполне реальна: микрофотометр МД—100 фирмы «Карл Цейсс» может быть поставлен в комплекте с миниЭВМ, что автоматизирует весь комплекс операций от выбора линий до выдачи цифровой информации.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Атомно-абсорбционная спектрометрия как метод спектрального анализа молода, ее история насчитывает чуть более 30 лет. Тем не менее за этот короткий срок она завоевала широкую популярность и стала одним из важнейших методов изучения элементного состава в геохимии, геологии, биологии, химии и в различных отраслях народного хозяйства.

Физические основы метода

В основе рассматриваемого метода лежит исследование поглощения излучения стандартного источника света атомами определяемого элемента, находящимися в основном состоянии в парах исследуемого вещества.

Для изучения атомной абсорбции достаточно перевода определяемого элемента в атомный пар, а необходимость в возбуждении атомов, как это имеет место при атомно-эмиссионном анализе, здесь отпадает. Это позволяет использовать для атомизации низкотемпературные пламена при определении многих элементов и лишь при изучении труднодиссоциирующих соединений приходится прибегать к высокотемпературному пламени.

Пробу в виде раствора распыляют в пламя. При этом атомное поглощение (A) подчиняется следующему закону:

$$A = \lg I_0 - \lg I = I_0/I_1 = K Cl,$$

где I_0 и I_1 — интенсивности падающего и выходящего пучков света; K — коэффициент поглощения излучения с частотой ν , C — концентрация определяемого элемента, l — длина поглощающего слоя.

Метод пригоден для определения большого числа элементов в широком диапазоне содержаний, характеризуется высокой селективностью, возможностью определения ряда элементов из одного раствора (Львов, 1966; Филатова, Столярова, 1981).

К недостаткам пламени смеси газов как атомизатора относятся присутствие в нем, кроме атомов, других реакционноспособных частиц, образование в нем трудно диссоциируемых оксидов ряда металлов; влияние на флуктуации тока фотоумножителя рассеяния света на границе двух сред — пламя—воздух. Поэтому получает все большее распространение электротермическая атомизация. Она позволяет значительно снизить пределы обнаружения — 1—2 порядка, благодаря атмосфере инертного газа в атомизаторе исключается возможность образования термостойких оксидов, высокая температура (2700°C) снижает химические помехи. Электротермические атомизаторы обеспечивают для многих элементов пределы обнаружения $n \cdot 10^{-11}$ — $n \cdot 10^{-14}$. Точность измерения атомного поглощения при работе с электротермическим атомизатором — 2-5%, что несколько хуже, чем при работе с пламенем, при котором достигается 0,2-1%. Процессы атомизации в электротермическом атомизаторе зависят от сочетания термодинамических и кинетических факторов. Из первых существенное значение имеют теплота испарения оксида металла, энергия его диссоциации, теплота испарения свободного металла, энергия диссоциации карбида металла и оксида углерода, поскольку образование атомов может проходить через стадии диссоциации оксидов металлов или их восстановление углеродом (Кацков, 1979; Львов, Пелива, 1978). В зоне поглощения наряду с монооксидами возможно также появление моноцианидов, а в присутствии в основе галогенидов — и моногалогенидов. Предполагается, что после стадий высушивания и пиролиза на поверхности непламенного атомизатора элемент находится в виде оксида. Возможны следующие дальнейшие процессы: термическая диссоциация оксида, восстановление его углеродом, испарение металла, обратимая реакция взаимодействия элемента с углеродом, вынос паров в аналитическую зону (Fuller, 1977).

Аппаратура

Для работы методом атомно-абсорбционной спектроскопии используются спектрометры, работающие по однолучевой или двухлучевой схемам. Основными узлами любого атомно-абсорбционного спектрофотометра являются: источник света, атомизатор, монохроматор, регистрирующее устройство (рис. 15, 16). В качестве источника возбуждения узких спектральных линий используют лампы с полым катодом, изготовляемым в виде полого цилиндра из определяемого металла или его сплава. Импульсное питание ламп с полым катодом повышает их яркость и способствует снижению предела обнаружения определяемых элементов. Высокую яркость обеспечивают двухразрядные лампы типа ТДС (ЛП), которые могут изготавливаться многоэлементными. В их основе несколько полых катодов, каждый из которых может содержать металлы близких групп элементов. Ярким изучением обладают высокочастотные безэлектродные лампы (ВСБ), представляющие собой полые шарики из кварца или стекла диаметром 10—20 мм, наполненные инертным газом, содержащие небольшое количество определяемого металла. Возбуждение ламп осуществляется с помощью высокочастотного генератора. Известны и многоэлементные лампы этого типа. Стабильность безэлектродных ламп несколько хуже, чем ламп с полым катодом.

В пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии в зависимости от свойств элементов и заданных пределов обнаружения используют различные газовые смеси: воздушно-пропан-бутановую, воздушно-ацетиленовую, пламя оксида азота и ацетилена.

Воздушно-пропановая или воздушно-бутановая смесь ($t = 1900^\circ \text{C}$) с успехом применяется для определения элементов, соединения которых легко диссоциируют: щелочные, цветные и благородные металлы. Однако в низкотемпературном пламени в большей мере ощутимы помехи от присутствия сопутствующих элементов. Поэтому применение этого пламени возможно для определения относительно высоких содержания элементов. Наиболее устойчивое стабильное горение воздушно-пропанового (или бутанового) пламени достигается при использовании многощелевых горелок. Воздушно-ацетиленовое пламя позволяет определять большое число элементов со значительно меньшими помехами и работать с большими навесками. Различают восстановительное воздушно-ацетиленовое пламя, пламя стехиометрической смеси воздуха и ацетилена и обедненное горючим окислительное пламя. Из них первое рекомендуется при определении металлов, образующих стойкие оксиды. Для определения элементов, образующих труднодиссоциирующие оксиды, применяют пламя оксида азота и ацетилена. Высокая температура пламени (3000°C) позволяет также избежать влияния ряда сопутствующих элементов, которые наблюдаются в воздушно-ацетиленовом пламени, например влияние фосфора на определение кальция.

Для различных горючих газовых смесей применяют специальные горелки: скорость распространения пламени не должна превышать скорость потока газов через выходное отверстие горелки, иначе возможен проскок пламени внутрь корпуса горелки и в распылительную камеру. Для увеличения поглощающего слоя длина горелок увеличена для работы с воздушно-пропановым или воздушно-ацетиленовым пламенем до 10 см, для пламени оксида азота и ацетилена — до 5 см (Иванов, 1977; и др.). Горелки изготавливают металлическими со щелями либо с рядами мелких отверстий. Иногда предусматривается система их водяного охлаждения. Щелевые горелки могут иметь одну либо три щели. При работе с однощелевыми горелками исследуемый раствор не должен содержать высокой концентрации солей, особенно при горелках с малыми размерами щели, иначе на внутренних стенках горелки могут выделяться твердые частицы. Большая концентрация солей в измеряемом растворе допускается при применении многощелевых горелок. В последнем случае достигается также более низкий предел обнаружения для элементов, образующих труднодиссоциирующие оксиды по сравнению с однощелевой горелкой.

Равномерное поступление пробы в пламя в виде тонкодисперсного аэрозоля обеспечивается применением специальных распылителей. От их работы во многом

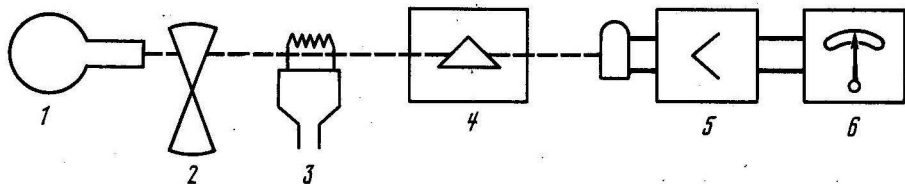


Рис. 15. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра

1 — источник постоянного излучения; 2 — модулятор; 3 — горелка; 4 — монохроматор; 5 — детектор излучения и усилитель; 6 — измерительный узел

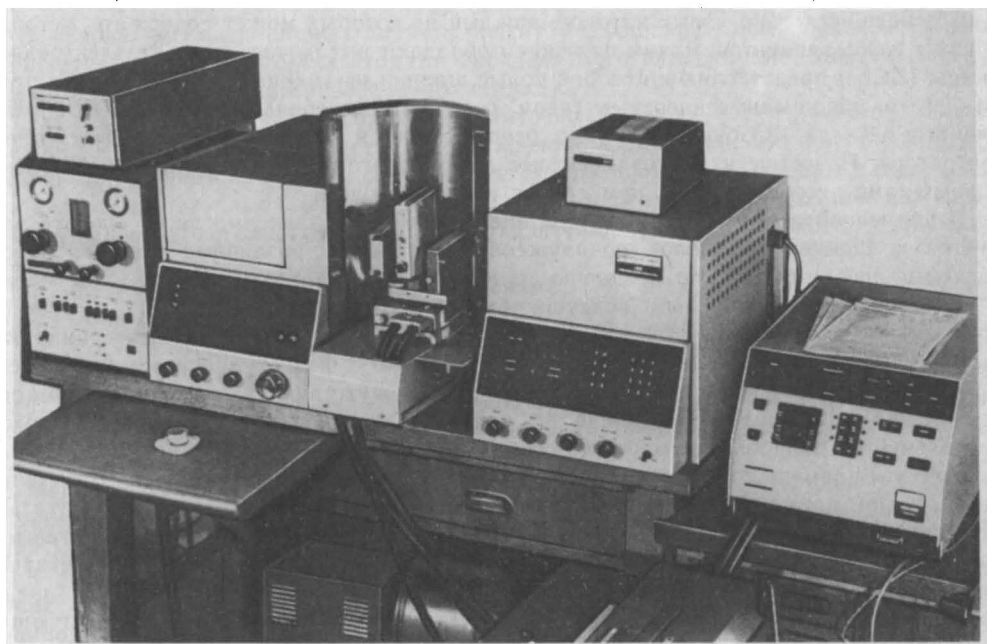


Рис. 16. Атомно-абсорбционный спектрофотометр марки «Перкин-Эльмар», модель 603

зависит предел обнаружения элемента. В основном применяют пневматические распылители. В современных атомно-абсорбционных спектрофотометрах используются, несмотря на довольно низкую эффективность распыления, системы с распылительными камерами для отбора фракций аэрозоля и его смешения с компонентами газовой смеси. Максимальное атомное поглощение наблюдается при скорости распыления 3—6 мл/мин, что соответствует эффективности распыления 10% от общего количества распыляемого раствора / (Прайс, 1976).

Электрический атомизатор помещается в атомно-абсорбционный спектрофотометр так, чтобы луч от постоянного источника проходил через атомизатор (графитовую кювету) или непосредственно над ним (стержнем, чашкой). При нагревании атомизатор защищается от окисления кислородом воздуха потоком инертного газа — аргоном или азотом, циркулирующим вокруг атомизатора и через него. Предпочтителен аргон, поскольку при высоких температурах некоторые элементы образуют нитриды. Графитовая кювета охлаждается водой, поддерживающей температуру внешней стороны атомизатора ниже 60° С. Раствор пробы вводят в кювету через специальное отверстие микродозатором. Аналитические характеристики графитовых атомизаторов зависят от свойств графита. Он должен быть мелкозернистым, высокографитизированным, иметь малый объем пор. Форма кювет цилиндрическая. Повышает аналити-

Таблица 6

Атомно-абсорбционные спектрофотометры (Белянин, Кудрявцева, 1983)

Марка	Фирма, страна	Оптическая схема	Монохроматор, тип, спектральный диапазон, нм	Непламенный атомизатор	Примечание
C-115	СССР	Однолучевая	190—860		
Спектр-4	СССР	Однолучевая	Эберта-Фасти, 200—600		
Сатурн-2	СССР	Двухлучевая (возможна однолучевая)	190—855	Графитовая печь	Компенсация неатомного поглощения воднолучевом режиме
СА-2	СССР	Однолучевая	Литтрова, 190—830		Полуавтоматический учет неатомного поглощения
AAS-1N	Карл Цейсс, Иена, ГДР	Однолучевая	190—820		Автомат смены проб
AAS-3	Карл Цейсс, Иена, ГДР	Двухлучевая	Голографические дифракционные решетки	Графитовая печь ETA	Автомат смены проб
5000	Перкин-Элмер, США	То же	Черни-Тернера, 180—900, в варианте с ICP голографические дифракционные решетки	Графитовая печь HGA-500 с автоматом	Горелка ICP, корректор Зеемана
SP 9000	Пай Юникам, Великобритания	»	190—855	Графитовая печь	Дейтериевый корректор, автомат смены проб
AA-1475	Вэрайэн Тектрон, США	»	Черни-Тернера, 185—900	То же	То же
180—70, 180—80	Хитачи, Япония	»	Черни-Тернера, 190—900	»	Коррекция по Зеemannу
AA-650	Шимадзу, Япония	»	190—900	Графитовая печь GFA-2	Автоматическая коррекция фона

ческие характеристики и удлиняет срок службы кюветы пиролитическое покрытие ее внутренней поверхности карбидообразующими элементами — бором, молибденом, ниобием, танталом. Для элементов, склонных к карбидообразованию, снижается предел обнаружения. Б. В. Львовым предложено устанавливать в графитовую кювету платформу с пиролитической поверхностью. Нагрев электротермического атомизатора управляется по специальной программе микропроцессором, позволяющим задавать необходимые температуры и время их выдерживания, а также скорость поднятия температуры.

Для выделения аналитической резонансной линии служат монохроматоры, в которых используются призмы и дифракционные решетки. Преимущество последних заключается в их большой разрешающей способности в области длин волн 240—450 нм, где расположены многие резонансные линии элементов, имеющих сложные спектры. Регистрация аналитических сигналов осуществляется с помощью фотоумножителя. Сигнал, достигающий фотоумножителя, представляет собой смесь резонансного излучения источника, ослабленного поглощением в пламени и эмиссии самого пламени. Наличие большого фона пламени затрудняет измерение атомного поглощения определяемого элемента. Поэтому излучение первичного источника подвергают модуляции, а усилитель, принимающий сигналы фотоумножителя, настраивают на ее частоту. Тем самым предотвращается прохождение постоянного сигнала от пламени. Сигнал фотоумножителя пропорционален пропусканию пламени. Поэтому линейный усилитель с выходом на измерительный прибор выдает сигнал в линейной шкале пропускания.

Многие приборы оснащены специальными устройствами, переводящими линейный выход усилителя в логарифмический. При этом непосредственно по шкале измерительного прибора или самописца устанавливается значение атомного поглощения. Преимущество самописца перед стрелочным или цифровым прибором состоит в регистрации всех колебаний сигнала, включая шумы и дрейф, что позволяет более точно определить среднее значение аналитического сигнала, особо важное при определении микроконцентраций. Цифропечатающее устройство позволяет получать в процессе распыления образца усредненный конечный результат из нескольких десятков мгновенных сигналов. Последний может выдаваться непосредственно в единицах концентрации.

Некоторые характеристики отечественных атомно-абсорбционных спектрофотометров приведены на табл. 6.

Помехи

При работе рассматриваемым методом исследователь встречается с ионизационными, физическими и химическими помехами.

Ионизационные помехи в атомно-абсорбционной спектрометрии вызывают уменьшение числа атомов, находящихся в основном состоянии, снижают атомное поглощение определяемого элемента. Особо значителен эффект ионизации в пламени оксида азота (Иванов и др., 1977) и ацетилене. При этом степень ионизации стронция и бария превышает 80%, наблюдается даже ионизация алюминия и кремния. Эти помехи устраняются введением ионизационных буферов. Например, добавлением в измеряемый раствор 0,1% калия при определении кальция, стронция и бария в пламени оксида азота и ацетилене.

Химические помехи возникают вследствие образования в анализируемом растворе или в пламени трудно диссоциируемых соединений или радикалов, в состав которых входит определяемый элемент. Поскольку рассматриваемый метод позволяет выполнять определение концентраций весьма широкого круга элементов, то нельзя не указать на химические помехи, возникающие вследствие образования трудно диссоциируемых оксидов самих элементов: алюминия, ванадия, молибдена, вольфрама и др. Для устранения химических помех прибегают к введению в измеряемый раствор вытесняющего буфера — вещества, образующего с мешающим компонентом устойчивое соединение. В качестве освобождающих агентов могут служить также вещества, предотвращающие образование в растворе связей металл—кислород вследствие связывания определяемого элемента в комплексное соединение. К реагентам первого типа относятся стронций, лантан, второго — фтористоводородная кислота (при определении титана, циркония); этилендиаминтетрауксусная кислота. Чтобы исключить возможность образования труднодиссоциируемых оксидов рекомендуется работать в восстановительном пламени. Присутствие в пламени свободного углерода или углеродсодержащих радикалов, связывая кислород, способствует освобождению металла.

Физические помехи в атомно-абсорбционной спектрометрии проявляются в виде изменения и несовпадения физических свойств раствора пробы и шкалы стандартов — вязкости, поверхностного натяжения либо же связаны с рассеянием света и неселективным поглощением. Различие анализируемых и стандартных растворов по концентрации кислот и солей приводит к различию их физических свойств, что может сказаться на эффективности распыления. Устранение этих помех осуществляется различными способами. Во избежание увеличения вязкости растворов при их подготовке следует избегать применения серной и фосфорной кислот. Поверхностное натяжение растворов снижается добавлением органических растворителей, что улучшает распыление. Важнейшим правилом является соблюдение идентичности анализируемого и эталонного растворов относительно содержания в них кислот, солей, органических растворителей.

Рассеяние света и неселективное поглощение проявляются как увеличение анали-

тического сигнала вследствие наложения ложного, обусловленного флуктуациями пламени и присутствиям высоких концентраций солей в измеряемом растворе. Эффект особенно ощутим при определении низких концентраций элементов. Рассеяние света может создавать само пламя. Наиболее ярко этот эффект выражается в восстановительном пламени при использовании пламени оксида азота и ацетилен. Снизить шум пламени можно уменьшением ширины щели монохроматора. Иногда помехи столь сильны, что работать можно только с применением интенсивных источников света. Устраняют помехи шума пламени корректировкой нуля прибора. Неселективное поглощение возникает при работе с повышенным содержанием солей в растворе вследствие неполного испарения твердых частиц в пламени или образующихся частичек сажи. Учесть вклад рассеяния в величину измеряемого сигнала можно по близкорасположенной неабсорбционной линии или непосредственно на длине волны аналитической линии с помощью дейтериевого корректора или по Зеемановскому расщеплению спектральных линий.

При электротермической атомизации, как и при атомизации в пламени, имеют место физические и химические помехи. Физические помехи могут возникнуть от неодинакового положения пробы в графитовой кювете, приводящего к изменению аналитического сигнала из-за неодинакового перепада температуры вдоль кюветы. Рассеяние света основой пробы и молекулярная абсорбция должны быть исключены. Концентрация компонентов основы на последней стадии анализа должна быть ниже мешающей определению, т. е. не более 1%. Необходимо соответствие форм нахождения определяемого элемента в растворе пробы и в шкале эталонных растворов. Имеет место «память» кюветы, при которой причиной искажения результата является неполнота атомизации предыдущей пробы. Особенно ярко «память» кюветы проявляется при работе с элементами, образующими трудно диссоциируемые окислы: ванадий, молибден, вольфрам. Для устранения этого эффекта приходится работать с повышенными температурами и увеличенным временем атомизации. К физическим помехам относят также разрушение кюветы при эксплуатации.

Ионизационные помехи при работе с электротермическими атомизаторами не столь велики, чтобы служили предметом отдельного рассмотрения.

К химическим помехам относят образование труднорастворимых оксидов, а также соединений типа карбидов. Устранению этих помех способствует повышение температуры атомизации, оснащение графитовой кюветы танталовой подложкой, пропитка солями тантала и циркония.

Методика работы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр должен быть установлен в хорошо вентилируемом помещении под вытяжным зонтом. Воздух, подаваемый компрессором, очищают от пыли и влаги специальным пористым фильтром. Ацетилен очищают от фосфидов, пропуская его через емкость, наполненную гератолом.

Для проведения измерений на атомно-абсорбционном спектрофотометре пробу переводят в раствор. Вскрытие навески осуществляют различными способами: кислотной обработкой, сплавлением, спеканием. Конечный раствор обычно готовят 5%-ным по соляной кислоте. Использование серной и фосфорной кислот нежелательно. При сплавлении и спекании следует работать с возможно меньшим количеством плавня, чтобы не создавать высокую концентрацию солей в растворе. Анализируемый раствор разбавляют до оптимальной концентрации определяемого элемента, а при необходимости добавляют освобождающий или ионизационный буфер. Для каждого элемента применительно к имеющемуся прибору соблюдают такие условия определения, как ширину щели монохроматора, зону пламени, постоянную времени регистрирующей системы, способ учета фона и др.

Оценить возможность определения той или иной концентрации интересующего элемента, подобрать оптимальную навеску и разведение раствора можно, зная характере-

ристическую концентрацию либо предел обнаружения элемента. Характеристическая концентрация выражается в мкг/л и соответствует концентрации, вызывающей аналитический сигнал, равный удвоенному значению стандартного отклонения, установленного при контрольном опыте с наименьшей определяемой концентрацией. Предел обнаружения характеризует методику применительно к имеющейся аппаратуре. Значения характеристических концентраций и пределов обнаружения ряда элементов приведены в ряде работ (Волинский и др., 1981; Брицке, 1982; Иванов, 1977).

Измерение концентраций элементов описываемым методом ведут, пользуясь градуировочным графиком или способом ограничивающих эталонных растворов, устанавливая атомное поглощение при соответствующей длине волны, учитывая по мере необходимости фон. Для построения градуировочного графика в случае его линейности (обычно работают до значения атомного поглощения 0,5) достаточно двух-трех эталонных растворов. При нелинейности графика готовят пять-шесть эталонных растворов. В отдельных случаях прибегают к способу добавок, но он мало пригоден для массовых определений. Способ ограничивающих эталонных растворов дает более точные результаты, чем работа по графику, и его следует обязательно применять при определении высоких содержаний элементов (ошибка 1% и менее). Максимальная точность достигается при измерении атомного поглощения в интервале 0,5—0,8. Систематические отклонения результатов анализа указывают на различие химических или физических свойств анализируемой пробы и шкалы эталонных растворов, либо же на неправильный выбор способа вскрытия или перевода пробы в раствор. Во многих атомно-абсорбционных спектрофотометрах для более надежного измерения низких концентраций элементов предусмотрена возможность «расширения шкалы» регистрирующего прибора, т. е. уменьшение цены деления шкалы, достигаемое электротехническими средствами. Однако это возможно только при работе со стабильным пламенем и источником резонансного излучения. При определении низких содержаний элементов приходится прибегать к большим навескам 0,5—1,0 г и малым разведениям объема растворов — 50—100 мл. При этом элементы основы пробы создают дополнительный фон пламени. Для устранения влияния фона применяют его коррекцию, если такая предусмотрена конструкцией прибора. В противном случае следует ввести в шкалу эталонных растворов макрокомпоненты пробы в количестве, соответствующем навеске, для чего требуется наличие реагентов высокой степени очистки либо же учесть фон по ближайшей неабсорбционной линии. Для этого измеряют абсорбционный сигнал раствора с высокой концентрацией мешающего элемента (например 5 мг/л Fe_2O_3) на аналитической линии определяемого элемента и на линии, выбранной для коррекции фона. Рассчитывают отношение сигналов. На тех же линиях измеряют атомное поглощение пробы. Для установления атомного поглощения, соответствующего содержанию определяемого элемента, из значения поглощения на аналитической линии вычитают значение поглощения фона (на линии, принятой для коррекции), умноженное на отношение сигналов, найденное на искусственном растворе. Прием дает удовлетворительные результаты при определении содержаний элементов, соответствующих сотым и тысячным долям процента. Для более низких содержаний он, как правило, недостаточен. Поэтому приходится обращаться к способам отделения элементов основы или к электротермической атомизации. Иногда для снижения предела обнаружения рекомендуют вводить в измеряемый раствор органические растворители, смешивающиеся с водой. Для достижения минимального предела обнаружения используется отделение основной массы мешающих элементов с одновременным концентрированием определяемого. С этой целью применяют соосаждение, электролитическое осаждение, ионообменное отделение и, наконец, экстракцию. В качестве соосаждателей чаще других используют диоксид марганца, сульфид меди, для соосаждения бария — сульфат свинца. Способы ионообменного концентрирования нашли широкое применение при определении микропримесей в воде, особенно при выделении групп элементов. Наибольшее применение в атомно-абсорбционной спектрометрии находит экстракционное концентрирование, обладающее широкими возможностями благо-

даря наличию большого разнообразия комплексобразователей и изменениям условий экстрагируемости элементов при варьировании pH водной фазы. Особый интерес представляют системы, позволяющие экстрагировать группу элементов-примесей и измерять атомное поглощение непосредственно в экстрактах. Например, метилизобутилкетон экстрагирует из сильно кислых растворов галогенидные комплексы кадмия, висмута, галлия, германия. С помощью пирилолидидинтиокарбамата экстрагируется около 30 элементов. Хорошими качествами экстрагента обладают хлороформ и четыреххлористый углерод, но они не рекомендуются для непосредственного введения экстракта в пламя.

При работе с электротермическим атомизатором измерение атомного поглощения складывается из трех отдельно контролируемых циклов нагрева, соответствующих стадиям сушки, пиролиза и атомизации. Стадия сушки включает низкотемпературный нагрев, обеспечивающий испарение растворителя. Температурный режим определяется температурой его кипения. Стадия пиролиза предполагает нагрев пробы до возможно высокой температуры, при которой еще не происходит потеря определяемого элемента. При пиролизе частично удаляется основа пробы — сульфаты, хлориды — и продукты разложения растворителя, что обеспечивает снижение межэлементных помех и дополнительного фона от рассеивания или поглощения света на стадии атомизации. Оптимальную температуру пиролиза устанавливают экспериментально. Время пиролиза 30—60 с. На стадии атомизации температура для разных элементов различна и обусловлена температурой испарения оксида определяемого элемента, его энергией диссоциации, теплотой испарения свободного металла, энергией диссоциации его карбида. В зависимости от характера пробы и ее подготовки к измерению атомного поглощения для одного и того же элемента температура атомизации может несколько меняться. В качестве оптимальной принимают минимальную температуру, обеспечивающую максимальный аналитический сигнал. Время атомизации должно быть минимально необходимым для полного испарения элемента. Обычно оно длится 5—7 с. Высокая скорость нагрева электротермического атомизатора снижает предел обнаружения труднолетучих элементов, снижает влияние основы, поскольку при этом обеспечиваются минимальное образование молекулярных соединений и их вынос из зоны атомизации. Легколетучие элементы определяются с более низким пределом его обнаружения при медленном нагреве (Fuller, 1977). Прекращение тока инертного газа или его значительное уменьшение понижает предел обнаружения для элементов олова и германия. При этом можно достичь пятикратного улучшения чувствительности.

Конечное определение концентраций ведется по пиковым или интегральным значениям, регистрируемым прибором. Интегрирование аналитического сигнала следует предпочесть при работе с низкими температурами или при малых скоростях процесса атомизации. При этом также расширяется область линейности градуировочного графика по сравнению с работой по пиковым значениям. При необходимости корректируют фон на стадии атомизации, причем это должно быть выполнено обязательно одновременно с измерением сигнала определяемого элемента: последующий отбор раствора пробы дозатором и помещение его в кювету не может быть полностью идентичен предыдущему. Поэтому коррекция фона должна осуществляться только корректорами спектрофотометра.

Определение элементов

Щелочные металлы. По сравнению с другими спектральными методами для атомно-абсорбционной спектрометрии характерны более высокие пределы обнаружения, лучшие избирательность и точность определений. В абсорбционном методе почти полностью отсутствуют спектральные помехи, что имеет особое значение для определения следовых содержаний. Этим методом можно определить миллиграммовые содержания лития и натрия в карбонате кальция. В связи с относительно низкой температурой кипения растворимых солей щелочных металлов они легко испаряются. Образование гидроксида в заметной степени возможно только для лития (отчасти —

цезия). Вследствие низких потенциалов ионизации (см. табл. 11) приходится считаться с ионизацией атомов щелочных металлов, происходящей в пламени. При работе с относительно холодными пламенами ионизационные помехи малы, в горячих же, такое, как воздушно-ацетиленовое, где диссоциация солей щелочных металлов практически полная, концентрация их свободных атомов определяется степенью диссоциации. Для устранения диссоциационных помех в измеряемый раствор вводят избыток легко ионизируемого элемента, чтобы на фоне его ионов количество ионов определяемого элемента было незначительным. Лучшим для этой цели является цезий, обладающий весьма низким потенциалом ионизации: достаточно концентрация 0,004 М.

Определение лития ведут в воздушно-пропановом (бутановом) или воздушно-ацетиленовом пламени, применяя лампы с полым катодом, высокочастотные. Аналитическая линия 670,8 нм (см. табл. 14). Ионизационные помехи устраняют добавками солей цезия. Градуировочный график линеен до 10 мкг/мл. В воздушно-пропан-бутановом пламени определению 2 мкг/мл лития не мешают натрий, калий, цезий, магний, кальций, стронций, барий, алюминий при концентрациях 10 мг/мл. Абсорбционный вариант исключает влияние фона от излучения марганца, калия, стронция, бария. В присутствии органических растворителей снижается предел обнаружения лития. Наибольший эффект достигается в присутствии этанола и метанола. Введение 3—5% бутанола повышает чувствительность определения лития в 2,5 раза. При атомизации в графитовой кювете из объема 0,0005—0,005 мл раствора с концентрацией лития 0,01—0,001 мкг/мл можно определить $3 \cdot 10^{-12}$ г.

Определение натрия ведут по резонансному дублету 589,0 и 589,6 нм. С целью снижения предела обнаружения следует работать с узкой спектральной щелью (менее 0,2 нм), используя только линию 589,0 нм (см. табл. 11). Работают с низко- и высокотемпературными пламенами. В воздушном пропан-бутановом пламени предел обнаружения натрия по сравнению с воздушно-ацетиленовым в 2 раза ниже, однако высокий шум не позволяет пользоваться расширением шкалы. Кроме того, атомное поглощение в большей мере зависит от соотношения горючего газа и воздуха, увеличиваясь в пламени, обедненном горючим. Наибольшее значение атомного поглощения наблюдается в области пламени у поверхности горелки. В горячих пламенах необходимо учитывать ионизационные помехи, устраняя их добавлением легко ионизирующегося элемента. В растворах 0,004 М по цезию на определение натрия не влияет присутствие в растворе 1000 мкг/мл калия (Славин, 1971). Из мешающих элементов отмечается влияние больших количеств кальция вследствие шума, вызываемого наличием эмиссионной молекулярной полосы CaOH (Прайс, 1976). Работают с разрядными лампами или лампами с полым катодом, наполненными аргоном. Разрядные лампы обладают лучшим отношением сигнал/шум.

Основной резонансной линией для определения калия является линия 766,5 нм (см. табл. 11). В работе используют разрядные лампы и лампы с полым катодом. Ионизационные помехи при определении калия устраняют введением в измеряемый раствор 1000 мкг/мл натрия.

Определение рубидия производится с более высоким пределом обнаружения, чем другими методами. Преимущество абсорбционного метода состоит в отсутствии взаимного наложения резонансных линий калия, рубидия и цезия, а также наложения на спектральные линии рубидия и цезия молекулярных спектров излучения оксидов железа и щелочно-земельных элементов. Обычно работают на линии 780,0 нм. В низкотемпературном пламени значителен шум. На атомное поглощение рубидия оказывает влияние соотношение в пламени горючего газа и воздуха. В обогащенном пламени поглощение уменьшается. Измерение целесообразно вести в зоне внутреннего конуса пламени или близ него. При этом градуировочный график более линеен. В воздушно-ацетиленовом пламени соотношение ацетилена и воздуха не играет роли. Влияние ионизации снижают введением в изучаемый раствор солей калия. При анализе силикатных горных пород достаточно 3 мг/мл калия. Используют разрядные лампы

и лампы с полым катодом. Интенсивность излучения первых в 20 раз выше, чем вторых.

Цезий определяют по резонансной линии 852,1 нм (см. табл. 11), наиболее длинноволновой из применяемых в атомно-абсорбционной спектрометрии. Поскольку цезий обладает самым низким ионизационным потенциалом, необходимо принимать меры для подавления ионизации его атомов в пламени. В воздушно-ацетиленовом пламени ионизация цезия подавляется в присутствии 0,1% натрия, 0,4% калия или рубидия (Славин, 1971). Работают с разрядными лампами или лампами с полым катодом. Повышение чувствительности определения рубидия и цезия достигается добавлением в измеряемый раствор органических растворителей. Использование электротермических атомизаторов позволяет обнаружить $1 \cdot 10^{-12}$ г рубидия, $4 \cdot 10^{-13}$ г цезия в 100 мкг пробы (Славин, 1971).

О разложении анализируемого материала для определения содержаний щелочных металлов рассматриваемым методом см. в гл. «Эмиссионная пламенная спектрометрия».

Щелочно-земельные металлы и магний

Атомно-абсорбционная спектрометрия позволяет определять как высокие, так и низкие концентрации щелочно-земельных металлов, что и определило ее широкое применение для этой цели. Рассматриваемые элементы склонны к образованию в пламени оксидов и в некоторой степени радикалов МОН. Для диссоциации последних необходимо применение высокотемпературных пламен. Имеет значение и соотношение газов пламени. Ионизационные влияния, наблюдаемые для щелочно-земельных элементов менее значимы, чем для щелочных металлов: в воздушно-ацетиленовом пламени они заметны для стронция и бария, для кальция они обычно незначительны. В пламени оксида азота и ацетилена ионизация сильно выражена для всех элементов группы. Атомное поглощение магния, кальция, стронция и бария сильно понижается в присутствии в растворе алюминия, железа, титана, фосфата, сульфата. Влияние устраняют вводя в измеряемый раствор избыток «вытесняющего» или «конкурирующего» элементов, образующих с влияющими компонентами труднодиссоциируемые соединения.

Определение магния. При работе используется резонансная линия 285,2 нм (см. 7, таблицы 11), наиболее удобная для измерения атомного поглощения. Линейность градуированного графика при работе с этой линией соблюдается до 2 мкг магния в миллилитрах. При работе отдают предпочтение воздушно-ацетиленовому пламени, поскольку в нем менее, чем в низкотемпературном, ощутимы помехи сопутствующих элементов. В качестве источника постоянного излучения используют лампы с полым катодом из магния или его сплавов с медью и алюминием. Для устранения химических помех, вызываемых присутствием в растворе ванадия, титана, алюминия, кремния, серной и фосфорной кислоты, в раствор вводятся соли стронция, кальция, лантана, оксина, этилендиаминтетрауксусной кислоты. При соотношении в пробе $MgO : Al_2O_3 = 1 : 300$ и выше рекомендуется проводить их разделение. Исследование влияния 54 -ионов на атомно-абсорбционное определение магния в пламени оксида азота (I) и ацетилена показало отсутствие химических помех. Определение магния производят после кислотного разложения навески анализируемого материала или сплавления со смесью буры и соды (Пятова, и др., 1977).

Общее содержание. Кислотное разложение. Навеску 0,1—0,2 г тонкоизмельченного анализируемого материала разлагают смесью фтористоводородной и серной кислот, выпаривая кислоты досуха. Сухой остаток растворяют в 20 мл соляной кислоты 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200—250 мл, доводят объем до метки водой. Из полученного раствора отбирают аликвотную часть 5—20 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл 9%-ного раствора хлорида лантана и дополняют объем раствора до метки водой. В растворе измеряют атомное поглощение магния по линии 285,2 нм в воздушно-ацетиленовом пламени.

Разложение сплавлением. Навеску 0,1 г сплавляют с 1,5 г смеси соды и буры 2:1. Плав выщелачивают 30—40 мл воды, растворяют гидроксиды и карбонаты, добавляя 16 мл соляной кислоты 1:1. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки водой. Далее как при кислотном вскрытии навески.

Содержание в биогенном карбонате. Навеску анализируемого материала 0,2—0,3 000 г помещают в стакан вместимостью 250 мл, смачивают водой и осторожно растворяют под стеклом, прибавляя рассчитанное по содержанию диоксида углерода в навеске количество соляной кислоты 5:95 и еще 75—80 мл избытка. Нагревают до кипения. Раствор охлаждают и фильтруют через плотный фильтр, предварительно промытый соляной кислотой 3:97 и последний раз водой. Фильтрат помещают в мерную колбу вместимостью 100—200 мл, доливая до метки водой. Из полученного раствора отбирают аликвотную часть 5—20 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл и далее поступают как при определении общего содержания магния. Шкалу эталонных растворов готовят с концентрациями 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мкг/мл MgO, содержащими 1% лантана и 5% соляной кислоты (по объему). При разложении проб сплавлением в шкалу эталонных растворов вводят также соответствующее пробам количество плавня. Метод позволяет определять содержания от 0,01% и выше.

Определение кальция. При определении используется наиболее чувствительная резонансная линия 422,7 нм (таблицы 7 и 11). Оптимальный интервал определяемых по этой линии концентраций кальция составляет 2—20 мкг/мл CaO. Линейность градуировочного графика соблюдается до 10 мкг/мл CaO. В качестве источника постоянного излучения применяют лампы с полым кальциевым катодом и неоновым наполнением. Спектральная ширина щели 3 нм. Вследствие образования кальцием термостойкого оксида (см. табл. 7) его определение следует вести в пламенах, обогащенных горючим газом. Обычно работают с воздушно-ацетиленовым светящимся пламенем и пламенем оксида азота (I) и ацетилена. Максимальное поглощение кальция наблюдается в высоких участках пламени. Концентрация атомов кальция в пламени зависит также от скорости испарения пробы, последовательно уменьшающейся в ряду хлорид кальция, — нитрат кальция — сульфат кальция. При работе в воздушно-ацетиленовом пламени на определении кальция сказываются химические помехи от присутствия в растворе фосфора, кремния, титана, ванадия, циркона. Влияние ощутимо уже при концентрации элементов, превышающей содержание кальция. Введение в раствор лантана или стронция (последний хуже) устраняет влияние указанных элементов, несколько снижая атомное поглощение кальция. Его снижают также фтористоводородная, азотная, хлорная, серная кислоты. Присутствие легко ионизируемых элементов — натрия, лития — вызывает повышение атомного поглощения кальция, что связано с подавлением ионизации его атомов. Лантан также подавляет эффект ионизации кальция в ацетиленово-воздушном пламени и в пламени оксида азота (I) и ацетилена. Последнее способствует снижению предела обнаружения кальция и в нем менее ощутимы химические помехи. Однако большое значение имеет ионизация атомов. При распылении раствора кальция с содержанием 2 мкг/мл ионизация достигает 40%. Определение кальция производят после кислотного разложения пробы или сплавления со смесью соды и буры.

Ход анализа аналогичен определению магния.

Определение стронция. Определение этого элемента ведут по резонансной линии 460,7 нм (см. табл. 7). Работают с восстановительным пламенем, в котором достигается наиболее низкий предел обнаружения, а также меньшие помехи от сопутствующих элементов. В качестве источника постоянного излучения служат лампы с полым катодом. Спектральная ширина щели 2,0 нм. Линейность градуировочного графика соблюдается до 20 мкг/мл SrO. При определении стронция наблюдаются все помехи, свойственные определению кальция. Химические помехи при определении стронция устраняют введением соли лантана, служащей ионизационным буфером. В пламени оксида азота (I) и ацетилена эти помехи незначительны.

Таблица 7

Некоторые характеристики щелочноземельных металлов и магния и основные условия их атомно-абсорбционного определения (Прайс, 1976; Rubeska, Moldan, 1969)

Элемент	Энергия ионизации атома, эВ	Энергия диссоциации мрн-оксида, эВ	Аналитическая линия, нм	Характер пламени	Спектральная ширина щели монохроматора, нм	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл	Верхний предел линейности градуировочного графика, мкг/мл
Магний	7,64	4,3	285,2	Воздух C_2H_2 , стехиометрическое		0,005	0,0005	5
Кальций	6,11	5,0	422,7	То же $N_2O-C_2H_2$, обедненное	3,0	0,06 0,03	0,005 0,005	20
Стронций	5,69	4,85	460,7	$N_2O-C_2H_2$, стехиометрическое Воздух C_2H_2 , стехиометрическое	2,0	0,04 0,2	0,006	20 20
Барий	8,29	5,95	553,6	$N_2O-C_2H_2$, обогащенное	1,0	0,4	0,2	100

При анализе горных пород разложение анализируемого материала производят обработкой смесью кислот — хлорной и фтористоводородной, азотной и фтористоводородной или сплавлением со щелочами или карбонатом и тетраборатом натрия. Применения серной кислоты избегают из-за малой растворимости сульфата стронция, особенно в присутствии в пробе бария. Карбонаты растворяют в соляной кислоте.

Работая с ацетилено-воздушным пламенем следует ограничиваться при анализе пород навесками, не превышающими 0,3 г при конечном объеме 50 мл. При большей навеске может оказаться недостаточным количество буфера.

Общее содержание. Навеску 0,1—0,3 г помещают в платиновую или стеклоуглеродную чашку и разлагают смесь фтористоводородной и азотной или фтористоводородной, азотной и хлорной кислот. Раствор выпаривают досуха. Обработку кислотами повторяют. В случае разложения материала без хлорной кислоты к сухому остатку приливают 3 мл борной кислоты, 2—3 мл азотной кислоты и вновь повторяют выпаривание. Последняя операция проводится с целью более полного удаления ионов фтора. Далее ход анализа аналогичен определению кальция.

Определение содержания стронция в биогенном карбонате ведут аналогично определению кальция.

Метод позволяет определять содержания SrO от 0,002% и выше.

Определение бария. Рассматриваемый элемент определяется по резонансной линии 553,6 нм с использованием пламени оксида азота (I) и ацетилена (см. табл. 7). Ввиду высокой ионизации, достигающей в растворах 50 мкг/мл бария до 90%, в измеряемый раствор вводится ионизационный буфер. В качестве источника постоянного излучения используют лампы с полым катодом. Определение малых содержаний бария осложняется помехами, вызываемыми сопутствующими элементами — кальцием и щелочными металлами, а также магнием, железом, алюминием. Способ добавок в данном случае не исключает помех полностью, поскольку они зависят от соотношения сопутствующих элементов. Поэтому для точного определения малых концентраций бария

приходится его отделять от основы и одновременно концентрировать, например соосаждая его со свинцом в виде сульфата. Осадок растворяют в аммиачном растворе комплексона III и в полученном растворе измеряют атомное поглощение бария (Вано, 1973).

Об щ е е с о д е р ж а н и е. Навеску анализируемого материала 0,2000—1,0000 г разлагают при нагревании в платиновой чашке смесью кислот — 5 мл азотной, 10—15 мл фтористоводородной и 5 мл хлорной. Раствор выпаривают досуха, не пересушивая осадок. Остаток в чашке растворяют при нагревании, добавляя 5 мл азотной кислоты 1:1, затем 40—50 мл воды. Раствор фильтруют через плотный фильтр, тщательно собирая осадок. Фильтр с осадком промывают водой. Чашку обтирают кусочком фильтра, который присоединяют к фильтру с осадком. Последний помещают в платиновый тигель и сжигают при температуре 50—600° С. Остаток от сжигания сплавляют с 0,5—1,0 г карбоната натрия. Плав растворяют в 50—70 мл азотной кислоты 1:49, раствор кипятят для удаления диоксида углерода и объединяют с первым фильтратом. К полученному раствору объемом 150—200 мл добавляют 1,5 мл 10%-ного раствора нитрата свинца и 5—10 мл серной кислоты 1:19. Перемешивают стеклянной палочкой до начала выпадения осадка сульфатов и оставляют на ночь. На другой день фильтруют раствор через плотный фильтр деконтацией. Осадок на фильтре промывают несколько раз водой, затем смывают с фильтра обратно в стакан, в котором производили осаждение. Растворяют осадок, приливая 10 мл 5%-ного раствора комплексона III и добавляя несколько капель гидроксида аммония до слабого запаха ($\text{pH} \approx 8$). Затем раствор фильтруют через тот же фильтр, через который фильтровали раствор от осадка сульфатов, в мерную колбу вместимостью 100 мл. Объем раствора дополняют до метки водой. В полученном растворе измеряют атомное поглощение бария в пламени оксида азота (I) и ацетилена. Аналогично ведут контрольный опыт.

С о д е р ж а н и е в б и о г е н н о м к а р б о н а т е. Навеску 1,0000 г осторожно в стакане под стеклом обрабатывают азотной кислотой 1:95 в количестве, необходимом для нейтрализации карбоната навески (рассчитывают по содержанию диоксида углерода в пробе). Нагревают до кипения. По охлаждении фильтруют раствор, промывая осадок на плотном фильтре азотной кислотой 3:97, а последний раз водой. К полученному раствору объемом 150—200 мл добавляют 1,5 мл 10%-ного раствора нитрата свинца и 5—10 мл серной кислоты 1:19. Перемешивают стеклянной палочкой до начала выпадения осадка сульфатов и продолжают анализ, как в случае определения общего содержания бария в породах. Шкалу эталонных растворов готовят с концентрациями 0; 0,5; 10; 20; 40; 50 и 80 мкг/мл BaO. В растворы вводят соответствующие раствору пробы количества нитрата свинца и комплексона III. Метод позволяет определять содержание BaO от 0,003% и выше.

О п р е д е л е н и е ц в е т н ы х м е т а л л о в. Вследствие невысоких энергий диссоциации моноксидов цветных металлов определяются без особых затруднений. Для атомизации используются как низкотемпературные пламена, так и пламя воздуха с ацетиленом. Аналитические линии меди, цинка, кадмия, висмута расположены в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра, где эмиссия пламени незначительна, что благоприятно сказывается на измерении атомного поглощения. Только в области расположения резонансной линии цинка 213,8 нм имеет место заметное поглощение пламени, что заставляет строго выдерживать условия подачи газов при выполнении измерений.

О п р е д е л е н и е ц и н к а производится с одним из наименьших пределов обнаружения (табл. 8). Методика определения свинца, наоборот, характеризуется высоким пределом обнаружения, что делает метод непригодным для определения его низких содержаний. Работа в высокотемпературных пламенах не даёт выигрыша в отношении снижения пределов обнаружения рассматриваемых элементов, поскольку атомизация их соединений почти полностью происходит в низкотемпературных пламенах. В высокотемпературном пламени наблюдается даже снижение чувствительности. Все же предпочтение отдают воздушно-ацетиленовому пламени, в котором менее значимо влияние сопутствующих элементов.

Таблица 8

Некоторые характеристики цветных металлов и основные условия их атомно-абсорбционного определения (Прайс, 1976; Rubeska, Moldan, 1969)

Элемент	Энергия ионизации атома, эВ	Энергия диссоциации монооксида, эВ	Аналитическая линия, нм	Характер ацетилено-воздушного пламени	Спектральная ширина щели монохроматора, нм	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл	Верхний предел линейности градуировочного графика, мкг/мл	Неабсорбционные линии для коррекции фона, нм (Пятава и др., 1977)
Медь	7,72	4,9	324,7	Обедненное	1—2	0,04	0,002	30	Cd 326,1 Cd 324,4 Mn 324,0 Fe 324,4
Цинк	9,39	4,0	213,8	Стехиометрическое	1—5	0,012	0,001	10	Co 218,2 Cd 214,4
Кадмий	6,11	3,8	228,8	Обедненное		0,015	0,002	10	Cd 226,5
Свинец	7,42	4,1	217,6 283,3	То же	0,2 0,7	0,12 0,2	0,02 0,03	10 30	Sd 283,6 Pb 280,2

Определение меди и цинка. Максимальное атомное поглощение меди в пламени, обедненном горючим, наблюдается на высоте 6—10 мм над горелкой. В пламени, обогащенном горючим, оптимальная рабочая зона расположена выше. В качестве источника постоянного излучения используют лампы с полым катодом, а также безэлектродные. При применении ламп с катодом из латуни следует принимать во внимание, что вблизи резонансной линии цинка 213,8 нм расположены абсорбционные линии меди 216,5; 217,8; 218,3 нм, и уменьшать спектральную ширину щели до 1 нм. Это же требуется и в случае определения цинка в пробе меди. Если в спектре лампы цинка обнаруживается линия кадмия, спектральную ширину щели рекомендуется уменьшить до 0,15 нм для отделения неабсорбционной линии кадмия 214,4 нм. Введения в измеряемый раствор органических растворителей — ацетона, спиртов, монокарбоновых кислот — способствует снижению предела обнаружения цинка и меди. Для определения микрограммовых содержаний прибегают к предварительному экстракционному концентрированию или к электротермической атомизации. Используя экстракционное отделение в виде комплексных соединений с дитизоном, диэтилдитиокарбаматом и другими, можно концентрировать одновременно группу элементов. При концентрировании элементов в виде их комплексных соединений с диэтилдитиокарбаматами в качестве экстрагентов применяют метилизобутилкетон, бутилацетат, хлороформ, четыреххлористый углерод. Использование первых двух экстрагентов позволяет распылять в пламя прибора сами экстракты. Работая с хлороформом или четыреххлористым углеродом прибегают к реэкстракции элементов в водную фазу, в которой измеряют атомное поглощение или же разрушают органическое вещество «мокрым» сжиганием. Экстракцию производят из растворов, имеющих pH=8—9. Железо удерживают в водной фазе в виде цитратного комплекса. Совместно экстрагируются медь, цинк, свинец, кадмий, висмут, таллий, кобальт, никель, марганец.

Общее содержание. Навеску породы 0,25 г разлагают в платиновой чашке или в чашке из стеклоуглерода смесью 20 мл фтористоводородной кислоты, 5—10 мл серной 1:1 и 2 мл азотной кислот. Вместо серной кислоты можно использовать хлорную. При наличии в пробе органического вещества навеску предварительно обжигают при температуре 500° С. Нагревают до разложения породы. Выпаривают раствор до паров серной (хлорной) кислоты. Охлаждают чашку, обмывают

Таблица 9

Некоторые характеристики кобальта, никеля и марганца и основные условия их атомно-абсорбционного определения (Прайс, 1976; Rubeska, Moldan, 1969)

Элемент	Энергия ионизации атома, эВ	Энергия диссоциации монооксида, эВ	Аналитическая линия, нм	Характер ацетилено-воздушного пламени	Спектральная ширина щели монохроматора, нм	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл	Верхний предел линейности градуировочного графика, мкг/мл	Неабсорбционные линии для коррекции фона, нм (Ятцова и др., 1977)
Кобальт	7,86		240,7	Обедненное	0,1	0,08	0,02	15	Co 238,3 Fe 240,4 Fe 240,0
Никель	7,61		232,0	То же	0,2	0,1	0,02	10	Ni 231,6 Co 238,3
Марганец	7,43	4,0	279,5	Стехиометрическое или обедненное	0,2	0,025	0,002	20	Cd 276,4 Co 279,1 Mn 280,0 Mn 280,3

ее стенки струей воды и продолжают выпаривание до получения сухого остатка. Последний растворяют в 25 мл соляной кислоты 1:9. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доливают водой до метки. В полученном растворе измеряют атомное поглощение меди и цинка при оптимальных условиях для каждого.

Содержание в биогенном карбонате. Определение ведется аналогично определению кальция из навески 1 г. Метод позволяет определять содержание меди и цинка от 0,001% и выше. Применение экстракционного концентрирования позволяет понизить предел обнаружения меди и цинка до 0,002%, а электротермической атомизации до 0,00001%.

Определение кобальта, никеля и марганца. Ввиду сложности спектров рассматриваемых элементов при определении их содержаний приходится работать с узкими спектральными щелями. В противном случае предел их обнаружения повысится за счет близкорасположенных малочувствительных или неабсорбционных линий. Процесс атомизации соединений этих элементов зависит от температуры пламени и его рабочей зоны, поскольку возможно образование оксидов. При определении низких содержаний необходим учет неселективного поглощения от элементов основы пробы. В качестве источников постоянного излучения служат лампы с полым катодом, высокочастотные и двухразрядные. Применение ламп повышенной яркости позволяет снизить предел обнаружения кобальта до 0,01 мкг/мл (табл. 9). При определении кобальта по линии 240,7 спектральная ширина щели не должна превышать 0,1 нм ввиду наличия близкой неабсорбционной линии 240,8 нм. По аналогичным причинам в целях достижения низких пределов обнаружения никеля и марганца следует соблюдать узкую ширину щели.

Обычно работают с воздушно-ацетиленовым пламенем, обедненным горючим, в котором менее ощутимо влияние сопутствующих элементов. Для марганца может быть использовано и стехиометрическое пламя. В низкотемпературном пламени пределы обнаружения рассматриваемых элементов ниже, чем в высокотемпературном, но сильнее сказываются помехи от сопутствующих элементов. В пламени оксида азота (I) и ацетилена помехи отсутствуют, но предел обнаружения элементов заметно повышается. Рабочая область пламени имеет значение для всех трех элементов, но особенно важна для атомизации соединений никеля или смеси его оксидов. Неселективные помехи в низкотемпературном и воздушно-ацетиленовом пламени возможны в присутствии в анализируемых растворах повышенных содержаний железа, кальция, магния, калия, натрия. Необходим их учет или отделение от основы. Введение

в исследуемый раствор органических веществ — ацетона, спиртов, монокарбоновых кислот, способствует снижению пределов обнаружения кобальта и никеля. Эффективность действия спирта повышается с ростом его молекулярной массы. Чувствительность и избирательность определений могут быть повышены применением экстракционного концентрирования. Применение электротермической атомизации позволяет определять низкие содержания кобальта и никеля в ряде случаев без предварительного концентрирования.

Определение содержаний кобальта, никеля и марганца производят измерением их атомного поглощения в солянокислых растворах, полученных растворением пробы смесью фтористоводородной и серной кислот и растворением остатка в соляной кислоте 5:95 для общего содержания в породах и в биогенном карбонате. Ход анализа аналогичен приведенному для меди и цинка. Из одной навески и одного раствора могут быть определены все пять элементов: медь, цинк, кобальт, никель, марганец. При определении марганца измеряемый раствор должен быть разбавлен (навеска 0,25 г, разведение — 100 мл). Шкалы эталонных растворов для кобальта, никеля и марганца готовят с концентрациями 0; 1,0; 2,5; 500; 10,0; 20,0 мкг/мл в соляной кислоте 5:95. Метод позволяет определять содержания кобальта, никеля и марганца от 0,005% и выше. Для определения более низких концентраций прибегают к экстракционному концентрированию, позволяющему снизить их пределы обнаружения до 0,0002%. Применение экстракции для электротермической атомизации позволяет снизить пределы обнаружения кобальта и никеля до $5 \cdot 10^{-5}\%$.

В заключение следует отметить, что в настоящее время атомно-абсорбционная спектрометрия является одним из важнейших методов изучения элементного состава веществ. Диапазон ее применения — от аналитической химии и геохимии до сельского хозяйства и медицины. Ее дальнейшее развитие идет по пути максимальной автоматизации операций, создания многоканальных атомно-абсорбционных приборов, замены горелки плазмотроном либо лазером, создания электротермических атомизаторов на базе новых материалов, исключающих графит, а также атомизации непосредственно порошковых проб.

Глава III

ЭМИССИОННАЯ ПЛАМЕННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Физические основы метода

Эмиссионная пламенная спектрометрия является одним из видов оптического атомного спектрального анализа, в котором для возбуждения эмиссионных спектров используются химические пламена. Пламя, обладая меньшей энергией по сравнению с дугой или искрой и в то же время являясь более стабильным источником, способно возбуждать интенсивные эмиссионные спектры элементов с низкими потенциалами возбуждения (Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос, 1962; Полуэктов, 1967; Dvořák et al., 1970).

Раствор исследуемой пробы вводят в пламя в виде аэрозоля специальным распылителем. Интенсивность возникающего в пламени излучения в известных пределах пропорциональна концентрации определяемого элемента

$$I = f(c),$$

где I — интенсивность, величина пропорциональная световому потоку; C — концентрация.

Поскольку химические пламена имеют относительно низкую температуру (табл. 10), возбуждаемые ими спектры довольно просты, что позволяет, во-первых, пользоваться в ряде случаев простыми и дешевыми приборами со светофильтрами и,

Таблица 10

Температура газовых пламен

Горючий газ	Газ, поддерживающий горение	Температура С°	Горючий газ	Газ, поддерживающий горение	Температура С°
Светильный	воздух	1700	Ацетилен	воздух	2200
Пропан	воздух	1925	Ацетилен	кислород	3050
Бутан	воздух	1900	Дициан	кислород	4580
Водород	воздух	2000			

во-вторых, выполнять экспрессный анализ, не прибегая к трудоемким операциям разделения элементов. Введение в пламя пробы в виде раствора имеет известные преимущества: гарантирует гомогенность, позволяет легко вводить в случае необходимости необходимые буферные добавки, не вызывает трудностей и приготовление шкалы эталонных растворов.

Аппаратура

Выпускаемые промышленностью пламенные фотометры и спектрофотометры состоят из следующих основных блоков: источника излучения, оптической системы и детектора. Источниками излучения служат химические пламена, в которые вводят раствор анализируемой пробы. Пламя должно обладать постоянной температурой, проба вводится с определенной скоростью, что обеспечивает стабильность интенсивности излучения. Пламя образуется при участии двух газов: горючего и поддерживающего горение. Наиболее часто используются пламена смесей светильного газа, пропана, бутана, ацетилена с воздухом или кислородом. В специальных случаях применяют и другие (табл. 10). Поскольку температура пламени обычно недостаточна для испарения твердых проб, последние вводятся в пламя в виде раствора, поступающего под давлением струи сжатого воздуха из распылителя в распылительную камеру, где из потока выпадают крупные капли. Горелка достигает мельчайший аэрозоль. От работы распылителя во многом зависят качество и точность анализа. Преимущественно применяются пневматические распылители, изготовляемые из стекла, кварца, пластмассы, благородных металлов. Конструктивно различаются угловые и концентрические распылители. В основном используются первые, у которых, подобно обычному пульверизатору, по одной из двух перпендикулярно расположенных трубок подается сжатый воздух, а по другой засасывается раствор. В большинстве конструкций распылители работают с распылительной камерой. Иногда в ней перед соплом распылителя помещают бусинку для разбивания капель аэрозоля с целью повышения его дисперсности. Пламени достигает только малая часть раствора — 2—3%.

Горелки изготовляют из стекла, кварца, металла. Различают горелки с предварительным смешением газа-горючего и газа-окислителя, а также горелки со смешением газов только на стадии горения. Предварительное смешение газов происходит в смесительных камерах, где поступающий горючий газ смешивается с газом окислителем, вводящим аэрозоль анализируемого раствора. Этот тип горелок, образующих ламинарное или почти ламинарное пламя, наиболее распространен. Горелки со смешением газов в момент горения используются в основном при работе с кислородом. Они образуют турбулентное пламя и пригодны также для введения твердых порошковых проб в виде суспензий. Важным элементом горелки, является их рабочее отверстие: оно должно обеспечивать прохождение газов в количестве, необходимом для образования стабильного пламени и предотвращать обратный проскок последнего.

Оптическая система фотометра (рис. 17) предназначена для фокусировки света пламени и выделения аналитических линий. Поскольку спектры, возбуждаемые пламе-

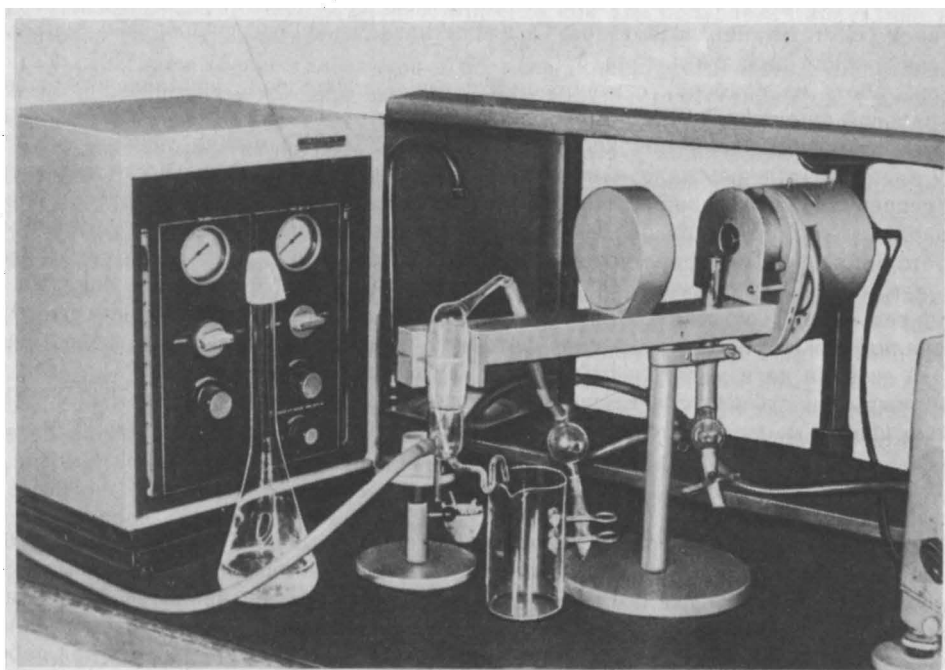


Рис. 17. Пламенный фотометр «Карл Цейсс»

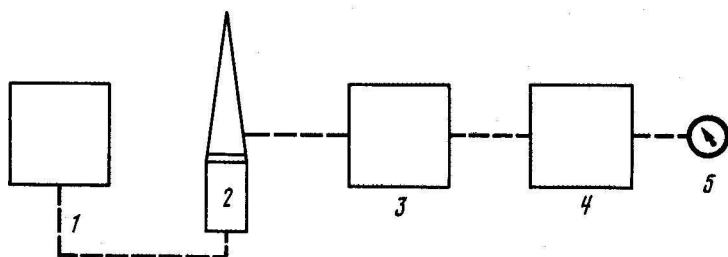


Рис. 18. Принципиальная схема пламенного фотометра

1 — распылитель; 2 — горелка; 3 — оптическая система; 4 — детектор; 5 — измерительный блок

нем, ограничены небольшим числом наиболее интенсивных линий, выделение аналитических линий может достигаться с помощью монохроматов малой дисперсии, например марки УМ-2, либо спектрографов ИСП-30, ИСП-51, а также светофильтров. Монохроматоры пригодны как стеклянные, так и кварцевые. Первые обладают большей дисперсией, но поглощают излучение ниже 380 нм и, следовательно, не могут использоваться для работы в коротковолновой области спектра. В прибор могут быть встроены дифракционные решетки. Пламенные фотометры оснащенные монохроматорами, пригодны для анализа веществ сложного состава и определения следовых содержащий элементов, поскольку позволяют учесть влияние сопутствующих. Фотометры со светофильтрами мало селективны. По этой же причине на приборах, снабженных светофильтрами, предпочтительнее работать с низкотемпературными пламенами. Изготавливают светофильтры из окрашенных стекол или пленок. Большой селективностью обладают интерференционные светофильтры. Иногда в схему светофильтрового фотометра вводят компенсирующее устройство с дополнительными фотоэлементами, реагирующими на излучение мешающих элементов и компенсирующими фототок определяемого элемента, вызванный при-

существованием сопутствующих элементов. Основное назначение этих приборов — определение содержания калия и натрия.

При работе на приборах с монохроматорами большая роль принадлежит выбору спектральной ширины щели. При наличии в спектре пробы вблизи исследуемой линии непрерывного фона щель монохроматора должна быть возможно узкой. При этом пропускаемое излучение мало и необходимо повышение чувствительности детектора. Если непрерывный фон у аналитической линии отсутствует, щель монохроматора может устанавливаться более широкой. Детектор пламенного фотометра включает фотоэлемент или фотоумножитель и устройство отсчета выходного сигнала. В приборах со светофильтрами и в некоторых конструкциях фототок с элемента непосредственно подается на чувствительный гальванометр. У приборов, оснащенных монохроматорами, для регистрации аналитических линий используют фотоумножители с усилителями с последующей подачей сигнала на измерительный прибор или самописец.

Промышленность выпускает пламенные фотометры ГП—21а, ФПФ—58, ППФ-УНИИЗ. Широко известны пламенные фотометры ГДР «Модель ПК. Цейсс» (рис. 18) и др.

Помехи

При определении концентраций элементов методом пламенной эмиссионной спектроскопии необходимо считаться с возможными спектральными, физическими и химическими помехами. Спектральные помехи связаны с наложением на аналитическую линию линий или полос сопутствующих элементов и неселективного излучения, обусловленного высоким солевым составом исследуемого раствора. Особенно важен их учет при работе на светофильтровых фотометрах. Так при работе в горячем воздушно-ацетиленовом пламени наблюдается наложение излучения полосы кальция СаОН на аналитическую линию натрия 589,0—589,6 нм. До известных соотношений концентраций определяемого и сопутствующего элементов учесть помехи позволяет использование компенсационного устройства прибора. В крайних случаях прибегают к отделению мешающих компонентов. Работа на приборах с монохроматорами позволяет выделять узкие участки спектра, а также регистрировать общее излучение вблизи аналитической линии.

Химические помехи возникают в случае присутствия определяемого элемента в виде труднорастворимого соединения (например, кальций в присутствии фосфат- или сульфат-ионов). При этом эмиссия элемента понижается по сравнению с эмиссией его хлорида. Преодолеть химические влияния в некоторой степени помогает применение горячих пламен.

Горячие пламена, применяемые в пламенной спектроскопии обладают достаточной энергией для ионизации атомов щелочных и некоторых щелочноземельных элементов. При ионизации внешний электрон атома удаляется из сферы его влияния. Ионы излучают ионные спектры, отличные от спектров их атомов. В результате ионизации число атомов, находящихся в основном состоянии, уменьшается, соответственно снижается интенсивность резонансной линии определяемого элемента. Градуировочный график при этом искривляется, загибаясь к оси абсцисс. При определении легко ионизируемых элементов предпочтительнее холодные пламена. Степень ионизации уменьшается с увеличением концентрации свободных электронов в пламени, т. е. с увеличением концентрации определяемого или другого легко ионизируемого элемента. По группам периодической системы элементов Менделеева ионизация ярче выражена у элементов с более высоким порядковым номером. Для устранения ионизационных помех в анализируемый раствор вводят «ионизационный буфер» — соль легко ионизируемого элемента, обычно щелочного металла. При этом интенсивность излучения определяемого элемента повышается. При полном давлении ионизации дальнейшее добавление буфера не приводит к изменению эмиссии. Подавляющее ионизацию действие добавляемого элемента тем сильнее, чем выше его порядковый номер, чем большей ионизационной способностью он обладает. Лучшим для этой цели мог бы быть цезий, но он дорог. Обычно используют соли калия. Применение солей натрия в качестве ионизационного буфера

требует введения его больших количеств; тогда как для подавления ионизации калия достаточна концентрация натрия 2 мг/мл (Полуэктов, 1967).

С увеличением количества атомов в пламени может иметь место самопоглощение, при котором энергия излучения атомов, находящихся в центре пламени, поглощается атомами того же элемента, присутствующими в более холодных частях пламени и у его краев в основном состоянии. Это явление также ведет к занижению результатов измерений и к искривлению градуировочного графика. Интенсивность эмиссии при высоких содержаниях определяемого элемента пропорциональна корню квадратному значения его концентрации. Ионные линии не претерпевают самопоглощения пламени, поскольку в холодных областях пламени ионы отсутствуют.

Физические помехи обусловлены вязкостью и поверхностным натяжением анализируемого раствора, оказывающими влияние на скорость образования и качество аэрозоля. Поскольку вязкость и в меньшей степени поверхностное натяжение зависят от температуры, анализируемые и эталонные растворы должны находиться в одинаковых температурных условиях. Чтобы не повышать вязкость растворов при их подготовке, избегают применения серной и фосфорной кислот. Снижает поверхностное натяжение растворов добавление органических растворителей, что способствует лучшему распылению. Рекомендуется строго соблюдать идентичность анализируемого и эталонных растворов относительно содержания в них кислот, солей, органических растворителей.

Методика работы

Для проведения пламенно-спектрометрических измерений анализируемый материал должен быть переведен в раствор. Для вскрытия навесок проб обычно применяют кислотную обработку соляной или азотной кислотами. При необходимости переведения в раствор всей навески при наличии в пробе алюмосиликатов или кварца для разложения применяется смесь фтористоводородной, серной и азотной кислот. Сухой остаток, полученный по разложению пробы, растворяют в соляной кислоте 1:99 или в случае определения щелочных металлов выщелачивают водой. Полученный раствор или непосредственно распыляют в пламя фотометра или предварительно добавляют к нему буферные растворы или органические растворители.

Пламенный фотометр (спектрофотометр) устанавливают в хорошо вентилируемом помещении, по возможности свободном от пыли, под вытяжным зонтом. Если воздух подается компрессором, его следует очищать от пыли фильтром из стеклянной ваты или пористой пластинкой. Ацетилен очищают от загрязняющих его фосфидов, пропуская через две—три склянки с концентрированной серной кислотой или через сосуд с гексаметилеилендиамином.

Оптимальную ширину щели монохроматора устанавливают экспериментально, измеряя сигналы при длинах волн, соответствующих максимуму эмиссии и фону и рассчитывая отношение сигнал/шум

$$(I_{\max} - I_{\text{фон}}) / I_{\text{фон}}$$

где I_{\max} — интенсивность эмиссии при λ_{\max} ; $I_{\text{фон}}$ — интенсивность эмиссии при $\lambda_{\text{фон}}$.

При оптимальных условиях рассматриваемое отношение должно быть максимальным. Обычно ширину щели монохроматора устанавливают соответствующей десятым или сотым долям миллиметра. Довольно широкая щель допустима при работе с молекулярными полосами.

Расчет концентрации при работе рассматриваемым методом производят относительно шкалы эталонных растворов. Можно пользоваться градуировочным графиком. Вследствие возможных колебаний в скорости поступления тока горючего газа в пламя и нестабильности работы распылителя иногда градуировочный график строго не воспроизводится. В этом случае более надежен способ работы по ограничивающим растворам. При этом способе измеряется интенсивность излучения определяемого элемента

в растворе пробы и в двух растворах шкалы эталонов — с несколько большей и несколько меньшей концентрацией элемента, чем в растворе пробы. При определении низких содержаний элементов в пробах сложного состава иногда приходится учитывать общий уровень фона аналитической линии, что достижимо при работе на фотометрах с монохроматорами. При этом измерение производят при длине волны, соответствующей максимуму с одной или двух сторон (в зависимости от характера распределения фона). При первом измерении получают суммарную интенсивность линии и фона, при последующих — значение интенсивности фона, которое вычитают из суммарной интенсивности. Если фон с двух сторон аналитической линии не одинаков, принимают его интерполяционное значение, беря среднее. Возможно и другие способы измерения концентраций элементов, например: способ стандартных добавок, способ внутреннего стандарта, но они мало удобны в массовой работе.

Определение элементов

Пламенная эмиссионная спектрометрия позволяет выполнять определения содержаний щелочных, щелочно-земельных и некоторых других элементов. Вместе с тем наиболее эффективно применение этого метода при определении щелочных металлов. В определении концентраций остальных ее аналитические возможности далеко уступают атомно-абсорбционной спектрометрии, в силу чего здесь они не рассматриваются.

Щелочные металлы. Наиболее яркими в спектрах щелочных металлов являются резонансные линии, по которым производят определение их содержаний методом пламенной эмиссионной фотометрии (см. табл. 11). Линии ионов атомов щелочных элементов находятся в далекой ультрафиолетовой области и вследствие высоких потенциалов возбуждения не используются в этом методе.

Щелочные металлы имеют температуры кипения от 1370° С (литий) до 670° С (цезий), их гидроксиды и галогениды, за исключением фторидов, кипят при 925 — 1500° С, фториды — при 1250—1700° С. Поэтому вполне вероятно, учитывая малые размеры частиц, что полное испарение их солей должно происходить даже в низкотемпературном пламени. Из оксидов щелочных металлов в газообразном состоянии могут находиться только Li_2O и LiO (Полуэктов, 1967). Легко диссоциируют в пламени и монооксиды (см. табл. 11). Вместе с тем низкие потенциалы ионизации щелочных металлов, в особенности рубидия и цезия (см. табл. 11), вынуждают принимать меры к устранению ионизационных помех.

На интенсивность излучения щелочных металлов меньше других кислот оказывают влияние азотная и серная. Соляная кислота снижает интенсивность излучения начиная с 0,1 М концентрации. Наибольшие помехи оказывает фосфорная кислота, ее влияние заметно уже при концентрации 0,005 М.

Литий определяют по красной резонансной линии, используя ацетилен-воздушное пламя, реже — светильного газа и воздуха. В последнем случае излучение лития менее интенсивно. Благодаря относительно высокому потенциалу ионизации лития (см. табл. 11) ионизационные помехи мало сказываются на интенсивности его излучения. В области излучения резонансной линии лития находится молекулярная полоса излучения гидроксида стронция, что приводит к завышению результата. Для устранения этой помехи в фотометрируемый раствор вводится добавка солей алюминия или фосфатов. Добавление к анализируемому раствору сульфатов понижает растворимость солей стронция, препятствуя их переходу в раствор. При работе на пламенных фотометрах с монохроматорами учитывают также фон у основания аналитической линии лития.

Определения натрия производится по желтому резонансному дублету 589,6—589,9 нм (см. табл. 11). При низких концентрациях натрия в растворе ионизация его атомов в пламени не наблюдается. Однако желательно использование низкотемпературных пламен, в которых менее ощутимы помехи от присутствия в пробе щелочноземельных

Таблица 11

Характеристика эмиссионного определения некоторых элементов
(Dvorzak, Rubeska, 1970)

Элемент	Длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	Ионизационный потенциал, эВ	Концентрация на % T, мкг/мл/% T	Предел обнаружения, мкг/мл	Мешающие элементы
Литий	670,8	1,90	5,39	0,067	0,001	Sr (SrOH, 666 нм)
Натрий	589,6	2,10	5,14	0,001 ¹	0,0004	Ca (CaOH, 622 нм)
	589,0	2,11				
Калий	766,5	1,62	4,34	0,02	0,0003	Rb, 780 нм
	769,9	1,61				
Рубидий	780,0	1,59	4,18	0,6 ¹	0,005	K, 769,9 нм (K)
	794,8	1,56				
Цезий	852,1	1,46	3,87	0,5 ¹	0,01	
	894,4	1,39				
Магний	285,2	4,34	7,64	1,0	0,006	
Кальций	422,7	2,93	6,11	0,07	0,04	
Стронций	460,7	2,69	5,69	0,6	0,015	
Барий	553,6	2,24	5,21	1,0	1,0	Ca (CaOH, 554 нм)

¹ — водородно-кислородное пламя

элементов, преимущественно кальция. При высоких содержаниях последнего в приборе с монохроматором учитывают фон у основания аналитических линий натрия. В светофильтровых фотометрах, предназначенных для работы с горячими пламенами, должна быть предусмотрена возможность компенсации излучения кальция, проходящего через натриевый фильтр. Введение в фотометрируемый раствор солей алюминия способствует снижению влияния кальция.

Для определения содержания калия измерение интенсивности излучения ведут по наиболее интенсивным резонансным линиям 766,5 и 769,9 нм (см. табл. 11). Вследствие низкого потенциала ионизации калия в горячем пламени при низких концентрациях этого элемента отмечаются ионизационные помехи. Введение в фотометрируемый раствор соли легко ионизируемого элемента подавляет ионизацию, повышая интенсивность эмиссии калия. В низкотемпературных пламенах ионизация калия незначительна.

Рубидий и цезий определяют по их резонансным линиям, расположенным в инфракрасной части спектра (см. табл. 11). Определение рубидия ведут по линии 794,8 нм, хотя и менее интенсивной, чем линия 78,0 нм, но более удаленной от линий калия. Для определения цезия работают по линии 852,1 нм. Измерение интенсивности линий ведут на приборах, оснащенных монохроматорами, с учетом фона у оснований аналитических линий. Измерение фона рубидия производят приблизительно при 787 и 810 нм, цезия — при 830 и 866 нм. В связи с низкими потенциалами ионизации работы ведутся в низкотемпературном пламени. Для подавления ионизационной помехи в раствор вводится соль натрия или калия (30 мг/мл NaCl). В пламени светильного газа концентрация буферного ионизационного раствора может быть ниже. Определению этих элементов мешает также присутствие высоких концентраций бария (Полуэктов, 1967).

Определение натрия и калия. Общее содержание. Навеску тонкоизмельченного анализируемого материала 0,1000—0,2000 г помещают в платиновую чашку или из сероуглерода, смачивают водой и приливают 10—15 мл 40%-ной фтористоводородной, 4—5 мл серной 1:1 и 1 мл азотной кислоты. Разлагают навеску при нагревании до появления густых паров серной кислоты. Для полного сжигания органического вещества к горячему раствору осторожно добавляют 2—3 капли концентрированной

азотной кислоты, повторяя, если необходимо, эту операцию несколько раз¹. Снимают чашку с плиты, охлаждают и обмывают ее стенки тонкой струей воды. Повторяют несколько раз, выпаривая раствор досуха. К сухому остатку добавляют 20—25 мл соляной кислоты 1:1 и нагревают содержимое чашки под стеклом до полного растворения солей. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100—200 мл, доливая до метки водой. В полученном растворе измеряют интенсивности излучения натрия и калия, используя низкотемпературное пламя. Измерение ведут, пользуясь градуировочным графиком или применяя способ ограничивающих растворов. В случае необходимости прибегают к разведению измеряемого раствора. При работе способом ограничивающих растворов измеряют интенсивность эмиссии I_x исследуемого раствора с концентрацией определяемого элемента x мкг/мл, а затем интенсивности эмиссии определяемого элемента I_1 и I_2 в растворах шкалы эталонов с концентрациями x_1 и x_2 , соответственно меньшей и большей, чем определяемая (x). Концентрацию оксида в анализируемом растворе в мкг/мл находят по формуле

$$X = X_1 + (X_2 - X_1)/(I_2 - I_1)(I_x - I_1).$$

Содержание соответствующего оксида в пробе рассчитывают по формуле

$$C = XVK/m10^6 \cdot 100 = XVK/m10^4,$$

где C — содержание оксида в пробе в %; v — объем раствора пробы в мл; m — навеска пробы в г; K — степень разбавления основного раствора.

Обязательно ведут контрольный опыт с реактивами и вносят соответствующую поправку в результат анализа.

При определении натрия в высокотемпературном пламени на светофильтовом фотометре без компенсационного устройства, при содержании в пробе более 20% оксида кальция, последний следует отделять. Для этого раствор, полученный в результате разложения навески, переносят в стакан и нагревают. Приливают к нему 10 мл 4%-ного раствора оксалата аммония и аммиак до слабощелочной реакции. Охлаждают. Раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100—200 мл и доливают до метки водой. Перемешивают. Дают раствору отстояться, часть отстоявшегося раствора осторожно сливают в стакан вместимостью 50 мл. Нейтрализуют раствор соляной кислоты 1:1 по индикатору метиловому оранжевому до слабокислой реакции, приливая 1 мл избытка. Дополняют объем раствора до метки водой. В полученном растворе измеряют интенсивность эмиссии натрия (и калия).

Содержание в биогенном карбонате. Навеску анализируемого материала 2,000—3,000 г помещают в стакан вместимостью 250 мл, смачивают водой и осторожно растворяют под стеклом, прибавляя рассчитанное по содержанию диоксида углерода в пробе количество соляной кислоты 5:100 и еще 75—80 мл этой же кислоты. Нагревают до начала кипения. Раствор охлаждают и фильтруют через плотный фильтр, предварительно промытый соляной кислотой 3:97. Остаток на фильтре промывают несколько раз соляной кислотой 3:97, а в последний раз водой. Фильтрат помещают в мерную колбу вместимостью 100—200 мл и доливают до метки водой. В полученном растворе измеряют интенсивности излучения натрия и калия. Если необходимо, отделяют кальций. Шкалу эталонных растворов готовят с концентрациями 0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0 мкг/мл Na_2O и K_2O в растворе соляной кислоты 1:99.

Стандартные растворы натрия и калия. Предварительно высушенные при 110° С соли в количестве 1,889 г NaCl ч. д. а. и 1,583 г KCl ч. д. а. растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л. Дополняют до метки водой. 1 мл полученного раствора содержит 1 мг Na_2O и 1 мг K_2O . Рабочие растворы готовят разбавлением основного с добавлением соляной кислоты до 1%-ной концентрации.

Метод позволяет определять содержания Na_2O и K_2O до 0,01% и выше.

¹ В случае присутствия в пробе большого количества органики навеску предварительно обжигают при температуре 550—600° С

Определение лития, рубидия и цезия. Из трех перечисленных элементов в палеонтологических остатках рассматриваемым методом обычно определим только литий, а содержания рубидия и цезия обычно находятся ниже предела обнаружения данным методом. Поскольку эти три редких щелочных элемента определяются из одной навески, приводим общую методику (Попов, Столярова, 1974).

Общее содержание. Навеску 0,5 г помещают в платиновую чашку или чашку из сероуглерода, смачивают водой, прибавляют 7 мл серной кислоты 1:1, 15—20 мл фтористоводородной и 1—2 мл азотной. Разлагают анализируемый материал, как было описано при определении натрия и калия.

К сухому остатку, полученному в результате разложения пробы, приливают 50—60 мл воды и нагревают до растворения солей (может оставаться остаток сульфатов бария и стронция). По охлаждению раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, обмывая чашку водой. Объем раствора в колбе не должен превышать 40 мл. Затем в колбу вводят 5 мл ионизационного буферного раствора, 1,5 нормального бутилового спирта и доливают до метки водой. Раствор оставляют на ночь для отстаивания осадка сульфатов. На другой день раствор фильтруют через плотный фильтр в сухой стакан. В фильтрате измеряют интенсивности излучения лития, рубидия и цезия на пламенном фотометре, измеряя фоны от основания линий.

Содержание в биогенном карбонате. Навеску анализируемого материала 0,5 г и избыток 75—80 мл помещают в стакан и осторожно растворяют соляной кислотой 5:95 в количестве, необходимом для нейтрализации карбоната. Нагревают до начала кипения. Фильтруют раствор через плотный фильтр, промывая осадок соляной кислотой 3:97. Фильтрат помещают в платиновую или сероуглеродную чашку, приливают 5 мл серной кислоты 1:1 и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в воде и продолжают анализ, как указано при определении этих элементов в породе (общее содержание). Шкалу эталонных растворов готовят с концентрациями 1,0; 2,5; 5,0; и 10,0 мкг/мл Li_2O , Rb_2O и Cs_2O . В каждый раствор шкалы на объем 500 мл добавляют по 50 мл ионизационного буферного раствора и по 15 мл нормального бутилового спирта. Метод позволяет определять содержания Li_2O и Cs_2O от $2 \cdot 10^{-4}\%$ и выше, Rb_2O — от $5 \cdot 10^{-4}\%$ и выше.

Таким образом в палеонтологических исследованиях эмиссионная пламенная фотометрия может быть использована для изучения содержаний щелочных элементов в составе скелетных образований. Здесь ее преимуществами являются достаточно низкие пределы обнаружения, экспрессность, простота и дешевизна оборудования. Расширение круга определяемых элементов за счет повышения температуры пламени повлечет за собой усложнение возбуждаемых спектров и соответственно необходимость в сложной дорогостоящей аппаратуре. Поэтому дальнейшее развитие, вероятно, будет направлено на создание многоканальных систем, позволяющих из минимального количества раствора определять максимальное число элементов одновременно.

Глава IV

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Спектрофотометрический метод является одним из видов спектроскопического анализа, предназначенным для определения содержаний тех или иных веществ в растворе, осуществляемого путем измерения интенсивности поглощения световой энергии частицами этого вещества. Рассматриваемый метод находит широкое применение в аналитической химии, биохимии, медицине, в различных отраслях промышленности. Здесь приводятся возможности этого метода для определения элементного состава окаменелостей в палеобиогеохимических исследованиях.

Физические основы метода

В спектрофотометрическом анализе, основанном на поглощении света растворами в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, изучаются электронные спектры. Большой части последних присущ диффузный характер, поэтому наблюдаются не отдельные линии, а полосы поглощения. В зависимости от характера поглощения и типа прибора различают спектрофотометрию — определение количества вещества по поглощению монохроматического излучения (используются спектрофотометры) и фотоколориметрию — определение концентраций осуществляется на основе измерения поглощения полихроматического излучения (используются фотоколориметры). В настоящее время спектрофотометрические методы разработаны для большей части элементов таблицы Менделеева, а пределы их обнаружения достигают 0,001% и выше. Снижение пределов обнаружения до $n \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$ позволяет применение экстракционно-спектрофотометрических методов. Для определения высоких содержаний (десятки процентов) применяют способ дифференциальной спектрофотометрии. Для получения окрашенных форм определяемых элементов чаще всего используют реакции образования (иногда разрушения) комплексных соединений, значительно реже — реакции окисления-восстановления (марганец, хром, кремний). Избирательность спектрофотометрических методов зависит от природы определяемого элемента, комплексообразователя, выбора условий образования окрашенного соединения. Оптической характеристикой вещества является его спектр поглощения, выражающий зависимость величины поглощения от длины волны.

В основе фотометрического метода лежит закон Бугера — Ламберта — Бера, устанавливающий связь между абсорбционной способностью вещества, его концентрацией в растворе и толщиной поглощающего слоя

$$A = \lg I_0 / I_1 = \Sigma C l,$$

где A — светопоглощение (абсорбция, оптическая плотность, экстинция); I_0 — интенсивность входящего светового потока; I_1 — интенсивность ослабленного поглощением светового потока; Σ — молярный коэффициент поглощения, численно равный значению светопоглощения раствора с толщиной слоя 1 см и концентрацией в нем вещества 1 моль/л, характерен для данного вещества; C — концентрация вещества в растворе; l — толщина поглощающего слоя.

Отклонение от закона Бугера — Ламберта — Бера, выражающееся в нарушении пропорциональной зависимости между оптической плотностью и концентрацией вещества в растворе, может быть обусловлено физическими причинами — нехроматичностью светового потока, нелинейными характеристиками фотозаписывающих элементов — и химическими. К последним относятся гидролиз, полимеризация, ступенчатое комплексообразование, изменение pH растворов. Физико-химические основы спектрофотометрического анализа подробно изложены в ряде руководств (Бабко, Пилипенко, 1981; Методические основы..., 1979; Харламов, 1980; Попов, Столярова, 1974).

Аппаратура

Как уже отмечалось, спектрофотометрические исследования выполняются на спектрофотометрах и фотоколориметрах. Каждый спектрофотометр состоит из источника света (рис. 19, 20, табл. 12), монохроматора, приемно-усилительного устройства для регистрации и фотометрирования светового потока, прошедшего через раствор кюветного отделения. На регистрирующих спектрофотометрах производится автоматическая запись кривой светопоглощения. Для работы в видимой области используют лампы накаливания, в ультрафиолетовой — водородные или дейтериевые.

В схему устройства фотоколориметра входят (рис. 21, 22, табл. 13) осветитель, светофильтры, фотоэлементы, система регулируемых сопротивлений, гальванометры, кюветное отделение. Как и в спектрофотометрах, для работы в видимой области спектра применяют лампы накаливания, в ультрафиолетовой — ртутные лампы.

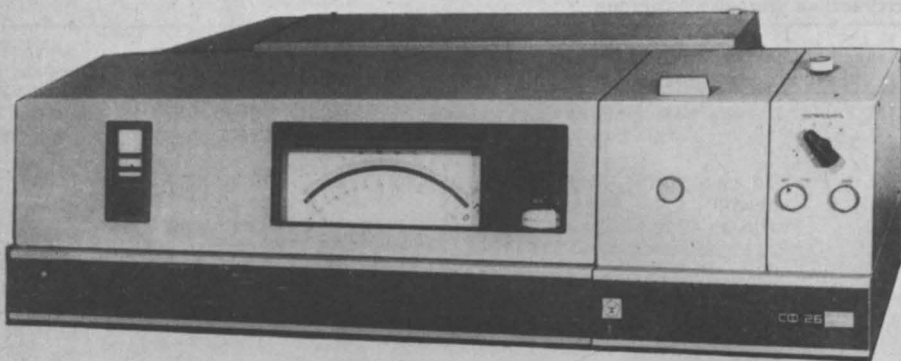


Рис. 19. Спектрофотометр СФ—26

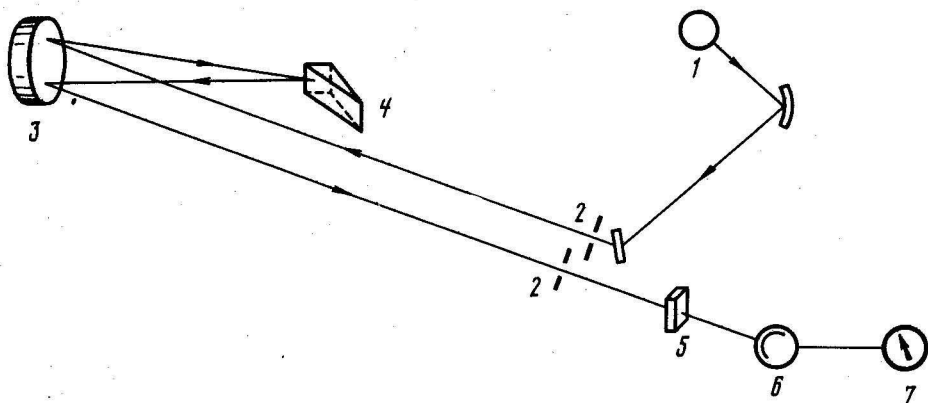


Рис. 20. Принципиальная схема спектрофотометра

1 — источник света; 2 — входная и выходная щели; 3 — сферическое зеркало; 4 — призма; 5 — линза; 6 — фотозлемент; 7 — измерительный блок

Таблица 12

Характеристика спектрофотометров

Марка	Страна-изготовитель	Основные характеристики прибора	Рабочий диапазон, нм	Примечание
СФ—8	СССР	Дифракционная решетка 600 штр/мм	220—2500	
СФ—9	СССР	То же	190—2500	
СФ—14	СССР	Стеклянная призма	400—750	
СФ—26	СССР	Кварцевая призма	186—1100	
«Спекол», Карл Цейсс, Иена	ГДР			Упрощенная модель спектрофотометра Регистрирующий
Перкин—Элмер, 551	США	Двухлучевой, диодная система	195—800	

Таблица 13

Характеристика фотокolorиметров

Марка	Источник света	Фотоэлементы	Рабочий диапазон, нм	Количество светофильтров
ФЭК—М	Лампа накаливания	Селеновые	400—700	6
ФЭК—Н—57	То же	Сурьмяноцезиевые Ф—4	360—700	10 (3 широкополосные)
ФЭК—56М	То же и ртутно-кварцевая	Те же Ф—4 или Ф—26	315—630	9
ФЭК—60	Лампа накаливания	Сурьмяноцезиевые СЦВ—4 и кислородноцезиевые ЦВ—4	360—1000	9
КФК—2	Лампа галогенная малогабаритная	Сурьмяноцезиевые Ф—4 и фотодиоды ФД—7К (ФД—24—К)	315—980	11

Методика работы

Фотокolorиметры и спектрофотометры устанавливаются на физических столах в помещении, где не ведутся работы с летучими кислотами и щелочами. Спектрофотометрический анализ состоит из следующих стадий: разложение анализируемого материала и переводение его в раствор; отделение или маскирование мешающих компонентов, переводение определяемого элемента в фотометрируемую форму, для чего требуется знание протекающих в ходе анализа физических и химических процессов. Лишь немногие элементы могут быть определены непосредственно по собственному поглощению их акваионов: марганец, хром. В большинстве методик прибегают к получению окрашенных комплексных соединений с органическими реагентами, при этом важное значение имеет строение реагентов, рН растворов, прочность образующихся комплексов (Харламов и др., 1977; Попов, Столярова, 1974).

Раствор сравнения, относительно которого измеряют светопоглощение исследуемого раствора, может играть известную роль в устранении погрешностей измерения. При незначительном светопоглощении сопутствующих компонентов в качестве раствора сравнения можно использовать воду. Чаще применяют раствор контрольного опыта, содержащий все используемые реагенты в количествах, введенных в раствор пробы. Выбор светофильтра и рабочей длины волны делается с учетом характера кривых светопоглощения определяемого вещества и реагента, влияния сопутствующих компонентов. Для измерения светопоглощения обычно выбирают длину волны (или область длин волн) в максимуме светопоглощения. Этим достигается снижение наименьшей определяемой концентрации и уменьшение погрешности определения, связанной с неточностью установки длины волн. Если нельзя измерить светопоглощение в максимуме, при работе на спектрофотометре выбирают более пологие участки кривой светопоглощения. В случае окрашенного реагента оптимальную длину волны измерения поглощения комплекса устанавливают на месте максимального различия в значениях его поглощения и реагента. Правильнее работать с более узкими щелями прибора. Меняя разбавление раствора и, что лучше, толщину кюветы, подбирают условия, при которых минимальна ошибка измерения. Оптимальный интервал оптической плотности соответствует 0,1—1,2. Минимальные надежные значения оптической плотности отвечают 0,02. При измерении низких оптических плотностей следует особо следить за использованием каждой кюветы по одному назначению. Расчет концентрации определяемого элемента в растворе ведут по градуировочным графикам. В оптимальном случае график линейен. При высоких концентрациях он изгибается в сторону оси абсцисс. При фотометрировании в исследуемом растворе определяемый элемент должен содержаться в концентрации, соответствующей по возможности прямолинейному участку градуировочного графика.

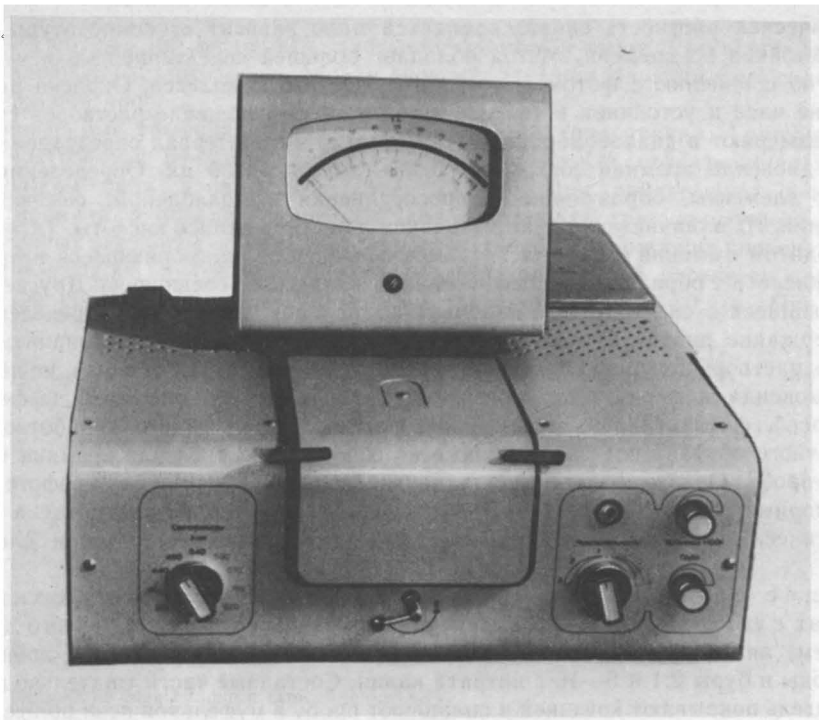


Рис. 21. Фотоколориметр КФК—2

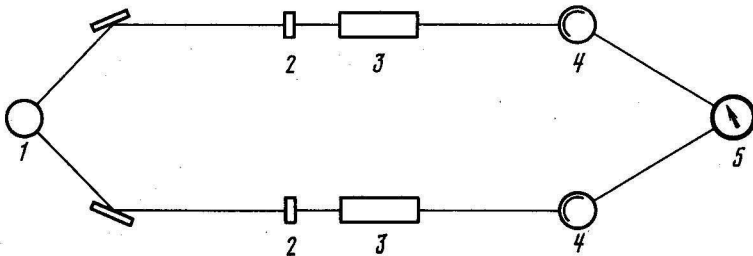


Рис. 22. Принципиальная схема фотоколориметра

1 — источник света; 2 — светофильтры; 3 — кюветы; 4 — фотоэлементы; 5 — измерительный инструмент

Определение элементов

Определение кремния. Спектрофотометрические методы определения кремния основаны на образовании гетерополикомплексов (ГПК), в которых кремний является малым центральным атомом, а полиионы молибдата служат координированными группами. Измеряют светопоглощение или непосредственно желтого комплекса, или после восстановления его до синего (Бабко и др., 1974, Хализова и др., 1982). Желтый кремнемолибденовый комплекс представляет собой гетерополикислоту, анион которой соответствует составу $SI (Mo_{12}O_{70})^{4-}$. Существуют три формы этого соединения: α, β, γ — комплексы, из которых в анализе используются два первых. Устойчив только α — комплекс, образующийся в растворах с $pH=2,3-3,9$ при нагревании; β — комплекс образуется в более кислых средах ($pH=1,5-2,0$) и постепенно переходит в α — комплекс, окрашенный менее интенсивно. Поэтому необходимо строгое соблюдение условий анализа (pH , температура, концентрация молибдата, время развития окраски).

Оптическая плотность синего комплекса мало зависит от температуры, комплекс более устойчив во времени. Метод обладает большей селективностью и чувствительностью по сравнению с фотометрированием желтого комплекса. Окраска развивается в течение часа и устойчива в течение двух суток. Поглощение растворов синего комплекса измеряют в диапазоне длин волн 640—720 нм. Интервал определяемых концентраций диоксида кремния составляет 0,005—2,0 мг в 100 мл. Определению кремния мешают элементы, образующие гетеросоединения с молибденом: фосфор, мышьяк и германий. Их влияние устраняют введением в раствор винной кислоты. Титан образует с молибдатов аммония труднорастворимое соединение, растворяющееся в присутствии винной кислоты с образованием бесцветного комплексного соединения. Другие элементы, встречающиеся в силикатных и карбонатных породах, не мешают определению.

Содержание диоксида кремния до 40% определяют фотометрированием по отношению к раствору контрольного опыта, прошедшего все стадии анализа, но не содержащего диоксида кремния. Для содержаний выше 40% применяют дифференциальный способ, фотометрируя относительно раствора, полученного обработкой навески стандартного образца состава, близкого по содержанию диоксида кремния к анализируемой пробе. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре или фотоколориметре ФЭК-60 с красным светофильтром. Для снижения предела обнаружения оптическую плотность можно измерять на спектрофотометре при длине волны 800 нм.

Общее содержание. Для определения общего содержания диоксида кремния в породах с его содержанием от 1—2% и выше навеску 0,1000 г истертого до 200 меш (0,074 мм) анализируемого материала помещают в платиновый тигель, добавляют 3 г смеси соды и буры 2:1 и 5—10 г нитрата калия. Составные части тщательно перемешивают, тигель покрывают крышкой и сплавляют пробу в муфельной печи при температуре 900—960° С в течение 15—20 мин до получения прозрачного плава. Для определения общего содержания диоксида кремния в карбонатных породах с содержанием его менее 1—2% навеску увеличивают до 0,5 г, сохраняя то же количество плавни. Остывший тигель с плавом помещают в полиэтиленовый или фторопластовый стакан и останавливают на ночь для выщелачивания (можно выщелачивать на электромагнитной мешалке, опустив в тигель магнит, помещенный в полиэтиленовую оболочку). После полного распада плавла добавляют в стакан мерным цилиндром 100 мл соляной кислоты 1:3 и перемешивают до полного растворения осадка. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают до метки водой (здесь и везде — дистиллированной), перемешивают. В случае присутствия высоких концентраций фтора (8—40%) раствор помещают в стакан, в котором растворяли плав. Так же как пробы, готовят контрольный и эталонный растворы.

Фотометрирование. Из полученного раствора в колбу вместимостью 100 мл отбирают аликвотную часть 10 мл. Добавляют 50—60 мл воды и 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, перемешивают. Оставляют на 8—10 мин для развития желтой окраски кремнемолибденовой гетерополиокислоты. Комплекс устойчив в течение 15 мин. Спустя 8—10 мин приливают 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты и через 1—2 мин добавляют 20 мл раствора для восстановления¹. Одновременно следует добавлять реагенты не более чем в 5—6 колб. Раствор доливают водой до метки, перемешивают и оставляют на 1 ч для развития окраски. Измерение поглощения комплекса можно производить в течение суток. Измеряют оптическую плотность синего комплекса в кюветах с шириной слоя в зависимости от содержания диоксида кремния 5, 10 или 20 мм. Содержание диоксида кремния находят по градуировочному графику.

Для определения содержания диоксида кремния более 40% используют дифференциальный способ фотометрирования. При этом серия эталонных растворов должна

¹ Навеску 20 г бесцветного метола ($C_{14}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O_4$) растворяют в 800 мл воды, добавляют 13 г безводного сульфата натрия (Na_2SO_3) *чда*, фильтруют и доливают водой до 1 л. Раствор хранят в темной склянке не более 8—10 дней.

содержать в объеме 100 мл от 40% диоксида кремния и выше. Раствором сравнения служит эталонный раствор с содержанием диоксида кремния, близким к его содержанию в анализируемой пробе.

Градуировочные графики строят не менее чем по трем точкам. Градуировочные графики, построенные относительно контрольного опыта или дифференциальным способом, должны быть параллельны (рис. 23а, б). Для определения содержания диоксида кремния в породах менее 2% при построении градуировочного графика серия эталонных растворов должна состоять из растворов, содержащих диоксид кремния в интервале от 0,005 до 0,2 мг/100 мл. Измерение оптической плотности производят относительно контрольного опыта в кюветках толщиной 10 или 20 мм. При расчете

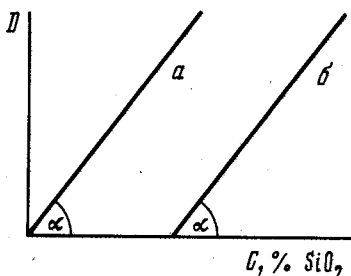


Рис. 23. Градуировочные графики определения SiO_2

а — фотометрирование относительно нулевого раствора; б — фотометрирование относительно эталонного раствора

содержаний диоксида кремния в навеске процент содержания диоксида кремния, полученный по графику, делят на десятикратную массу навески (при навеске 0,5 г делят на 5).

Содержание в биогенном карбонате. Навеску анализируемого материала 0,5—1,0 г помещают в стакан вместимостью 250 мл, смачивают водой и приливают рассчитанное по содержанию CO_2 в навеске необходимое для нейтрализации количество соляной кислоты 5:95 и избыток 75—80 мл. Нагревают до кипения. Раствор охлаждают и фильтруют через плотный фильтр. Остаток на фильтре промывают соляной кислотой 1:99 и несколько раз водой. Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают до метки, перемешивают. Отбирают в платиновую чашку аликвотную часть раствора 10—25 мл, нейтрализуют сухим карбонатом натрия до щелочной реакции по лакмусу и осторожно нагревают на водяной бане в течение 10 мин для перевода, возможно, частично полимеризованной кремнекислоты в мономерную форму — силикат натрия. По охлаждении содержимое чашки переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, обмывая водой, и в один прием добавляют равный объем 1 М соляной кислоты. Перемешивают, после растворения осадка добавляют 5 мл 5%-ного молибдата аммония, а через 10—12 мин — 5 мл 10%-ной винной кислоты. Перемешивают, добавляют 20 мл раствора для восстановления. Доводят объем водой до метки, перемешивают и через 1 ч измеряют поглощение с красным светофильтром ($\lambda = 640$ нм). Шкалу эталонных растворов готовят с концентрациями C в интервале 0—1,0 мг в объеме 100 мл. Содержание диоксида кремния определяют по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = C_x V 100 / a H 10^6 = C V / a H 10^4, .$$

где C_x — количество диоксида кремния, найденное по градуировочному графику, в мкг; V — общий объем исходного раствора в мл; V — объем аликвотной части раствора в мл; H — навеска в г.

Метод позволяет определять содержания диоксида кремния от 0,01% и выше.

Стандартный раствор готовят сплавлением кварца. Эталонные растворы готовят

сплавлением 0,1 г стандартного образца состава с 3 г соды и буры 2:1. Дальше поступают как при анализе с пробой.

Определение титана. Титан образует окрашенные соединения с пероксидом водорода и с органическими реагентами. Из них в силу малой чувствительности первая реакция и часть вторых для палеонтологических объектов неприменимы. В качестве реагентов возможно использование диантипирилметана, дихлорхромотроповой кислоты, тихромина. В последние годы с целью снижения предела обнаружения разработаны экстракционно-фотометрические методы. Так, в солянокислой среде в присутствии олова (II) титан образует экстрагирующееся органическими растворителями соединения с диантипирилметаном, *N*-бензоил-*N*-фенил-гидроксиламиноом и другими.

Титан (IV) в кислой среде образует с диантипирилметаном прочное комплексное соединение желто-оранжевого цвета. Максимум светопоглощения окрашенного комплекса находится при длине волны 380 нм. Молярный коэффициент — $18 \cdot 10^3$. Поглощение света растворами не зависит от кислотности в интервале 1—4 М по HCl. При повышении кислотности до 6 М поглощение незначительно уменьшается. Окраска развивается в течение 45 мин и в отсутствии железа устойчива несколько месяцев. В зависимости от определяемого содержания диоксида титана при работе на фотокolorиметрах используют кюветы с различной толщиной слоя и светофильтры с максимумами пропускания 413 или 508 нм. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации титана линейна в интервале содержаний от 0,5 до 70 мкг в 50 мл. Хром, никель и кобальт при содержании в фотометрируемом растворе более 0,6 мг мешают определению титана собственной окраской. Устранить их влияние можно используя при фотометрировании в качестве раствора сравнения ту же аликвотную часть раствора в том же объеме, но без добавления диантипирилметана. Указанные содержания хрома, никеля и кобальта — более 3% — характерны для руд.

При взаимодействии комплекса диантипирилметана с титаном в солянокислой среде (0,5—4 М) с хлоридом олова образуется желтый осадок смешанного комплекса, легко экстрагируемого хлороформом (Хальцбехер и др., 1977; Харламов, 1980). Максимум поглощения соответствует длине волны 395 нм. Реагент образует с хлоридом олова (II) белый осадок, также экстрагируемый хлороформом, но его экстракт бесцветен. Никель, хром, марганец, алюминий, кобальт и молибден не мешают определению. Влияние железа (III) устраняют восстановлением аскорбиновой кислотой.

О п р е д е л е н и е о б щ е г о с о д е р ж а н и я. Перевод пробы в раствор осуществляют как при определении диоксида кремния. Из одного раствора можно определить оба диоксида.

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают аликвотную часть раствора 10—25 мл. Добавляют 4 мл соляной кислоты 1:1, 2 капли 5%-ного раствора сульфата меди в качестве катализатора, 1 мл 1,5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. После исчезновения характерной желто-зеленой окраски хлорида железа (III) добавляют 7 мл 5%-ного раствора диантипирилметана в 2 М HCl, доводят водой до метки и перемешивают. Через 45 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно контрольного опыта. Концентрацию диоксида титана находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 и 70,0 мкг диоксида титана, добавляют все реактивы, как в раствор пробы, и фотометрируют, как указано выше.

Для экстракционно-фотометрического определения диоксида титана из раствора, полученного в результате разложения навески анализируемого материала, отбирают аликвотную часть 10 мл в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 15 мл 1,5%-ного раствора соляной кислоты 1:1 и 10 мл 2%-ного раствора диантипирилметана. Через 1,5 ч добавляют 10 мл 20%-ного раствора хлорида олова (II). Встряхивают раствор до коагуляции желтого осадка. Добавляют 10 мл хлороформа и экстрагируют в течение 1 мин. Дают расслоиться фазам (2—3 мин), фильтруют экстракт через сухой фильтр средней плотности в кювету шириной 2 см. Измеряют поглощение света

при длине волны 400 нм относительно хлороформа. Градуировочный график строят в интервале содержаний диоксида титана в фотометрируемом объеме от 1 до 10 мкг, проводя растворы эталонной шкалы через экстракцию как пробы.

Содержание в биогенном карбонате. Из раствора, полученного растворением навески пробы в соляной кислоте 5:95 при нагревании, отбирают аликвотную часть 25 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл и далее поступают так, как и при определении общего содержания титана.

Метод позволяет определять содержание диоксида титана от 0,002% и выше; в экстракционно-фотометрическом варианте — от 0,0005 до 0,025%.

Определение алюминия. Аква- и гидроксо-ионы алюминия не обладают хромоформным действием, их водные растворы не поглощают свет в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Среди органических реагентов пока не известны высоко специфичные к алюминию. Функционально-аналитической группировкой для ионов алюминия считают сочетание фенольного гидроксила с комплексообразующей группой в орто- или пара-положении к нему (COOH —, OH —, $\text{O}=\text{}$, $\text{O}=\text{}$) (Харламов, 1980). Реагенты для фотометрического определения алюминия обычно имеют яркую окраску, при образовании комплексного соединения с алюминием их наиболее интенсивная полоса поглощения сдвигается в длинноволновую область. Наиболее широко используются алюминон с максимумом поглощения при 525—540 нм; $\Sigma = (10-25) \cdot 10^3$ / хромурозол — 540—545 нм $\Sigma = (30-59) \cdot 10^3$ / эриохромцианин (530—535 нм; $\Sigma = 68 \cdot 10^3$), ксиленовый оранжевый — 555 нм, $\Sigma = 6,7 \cdot 10^3$ и др. Для экстракционно-фотометрического определения используется только 8-оксихинолин. Обычно мешают железо, хром, ванадий, медь и др. Для устранения помех прибегают к маскированию мешающих элементов, восстановлению, при определении Al_2O_3 менее 10^{-1} — к отделению.

Комплексное соединение алюминия с алюминоном обладает красной окраской (лак), образующийся в ацетатном буферном растворе при pH $4,7 \pm 0,2$ при комнатной температуре. Для удержания соединения в коллоидном состоянии в фотометрируемый раствор вводят крахмал или глицерин. Контроль pH среды производится по индикатору α или β -динитрофенолу (переход окраски соответственно 2,4—4,4 и 2,4—4,0). Окраска развивается в течение 3—4 ч и устойчива 2 ч. Максимум поглощения раствора окрашенного комплекса находится при длине волны 530—540 нм, максимум поглощения алюминона — 520 нм. Зависимость оптической плотности фотометрируемого раствора от концентрации в нем алюминия линейна в интервале содержаний от 2 до 50 мкг Al_2O_3 при введении 30 мг алюминона и от 50 до 200 мг Al_2O_3 при 50 мг реагента в 100 мл объема. В случае большей концентрации Al_2O_3 выпадает осадок комплексного соединения. Его удерживанию в растворе способствует добавление тетрабората натрия. Во избежание погрешностей анализируемые и эталонные растворы должны содержать одинаковые количества тетрабората натрия.

Ход градуировочного графика зависит от марки алюминона и количества тетраборатона (рис. 24).

Большинство мешающих элементов в палеонтологическом материале отсутствует либо же имеется в количествах, не влияющих на ход анализа. Учитывать приходится железо, которое восстанавливают аскорбиновой кислотой; при содержании фтора более 4—10 мкг в фотометрируемом растворе его удаляют выпариванием раствора с серной кислотой. Диоксид кремния не мешает определению при содержании до 2000 мкг. Оптическую плотность определяют на фотоколориметрах ФЭК—М и ФЭК—60. Применять ФЭК—56 не рекомендуется из-за разогревания раствора.

Общие содержания. Для определения оксида алюминия в породах из раствора, полученного так же как и для диоксида кремния, в колбу вместимостью 100 мл отбирают аликвотную часть 10 мл. Прибавляют 3 мл 1,5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 10 мин для полного восстановления железа. Затем вводят две капли индикатора α - или β -динитрофенола и осторожно по каплям разбавленный 1:4 раствор аммиака до появления желтой окраски. При установлении нужного значения pH необходимо нейтрализацию вести осторожно от низких значений pH к более

высоким. В случае превышения нужного значения pH и обратной нейтрализации имеет место плохая воспроизводимость результатов (Харламов, 1980). Осторожным добавлением 1 М раствора соляной кислоты обесцвечивают раствор и сразу же приливают ее избыток в 2 мл. Прибавляют еще 1 мл аскорбиновой кислоты, 5 мл водного раствора глицерина 1:1 и 15 мл 0,2%-ного раствора алюминона в ацетатном буферном растворе с pH 4,7. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Объем раствора в колбе доливают до метки ацетатным буферным раствором с pH 4,7 и тщательно перемешивают. Одновременно с пробой ведут контрольный опыт. Измерение оптической плотности производят через 4 часа на фотоколориметре относительно раствора контрольного опыта с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 5 мм.

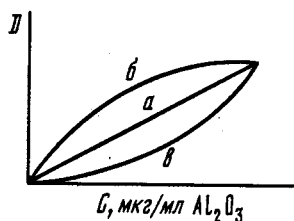


Рис. 24. Градуировочные графики определения Al_2O_3

а — оптимальная концентрация тетрабората; б — недостаточная концентрация тетрабората; в — избыточная концентрация тетрабората

Градуировочный график строят по серии эталонных растворов с содержанием от 0 до 50 мкг Al_2O_3 , для чего в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают аликвотные от 0 до 5 мл части стандартного раствора, содержащего 10 мкг Al_2O_3 в 1 мл, добавляют по 10 мл контрольного раствора и далее как в описании анализа.

Содержание в биогенном карбонате. Из раствора, полученного растворением навески пробы соляной кислотой 5:95 при нагревании, отбирают аликвотную часть 10 мл в мерные колбы вместимостью 100 мл, прибавляют по 10 мл контрольного раствора и далее поступают как при определении общего содержания алюминия в породах. Метод позволяет определять содержание Al_2O_3 от 0,005% и выше.

Определение железа. В природе наиболее обычными являются соединения двух- и трехвалентного железа, проявляющие склонность к образованию интенсивно окрашенных комплексных соединений с органическими реагентами. Хромоформными группами для железа являются $-OH$; $-SN$; $=NH$; $-CH=CH-$; $C=O$; $C-S$; $N-O$ и др. (Крошкина и др., 1983; Хальцбекер и др., 1977; Харламов, 1980). Реагентом для определения малых содержаний железа часто служит тиоционат аммония, но получаемые результаты в большой мере зависят от строгого соблюдения условий опыта: λ — 432 нм; 1 М HCl.

Наиболее широко применяемыми реагентами для спектрофотометрического определения железа являются 5-сульфосалициловая кислота, дипиридил, 1,10-фенантролин и его производные. Наиболее чувствительным реагентом на железо является 5-метокси-2-нитрозофенол $C_7H_7NO_3$ $\lambda = 700$ нм. С 5-сульфосалициловой кислотой железо (III) образует ряд комплексов. Комплекс, образующийся в аммиачном растворе при Ph-8,5—11,5, используется для фотометрического определения. Железо (II) окисляется в щелочной среде кислородом воздуха до железа (III) и определяется совместно.

Ряд анионов и катионов, не мешая определению железа, снижают концентрацию 5-сульфосалициловой кислоты в растворе. Поэтому необходимо работать с ее большим избытком, не менее 50-кратного. При больших содержаниях Ca и Mg не следует сильно сдвигать pH в щелочную область.

1,10-фенантролин или его аналог 2,2-дипиридил реагируют только с железом II, что позволяет определять из одной навески двух- и трехвалентное железо. Железо (III) опре-

деляют после восстановления до железа (II) солянокислым гидроксиламином. Окрашенное комплексное соединение образуется в интервале рН 3—9. Окраска развивается быстро и не изменяется в течение длительного времени. Максимум поглощения раствора находится в диапазоне длин волн 524—526 нм. Молярный коэффициент погашения равен 8000 (Попов, Столярова, 1974). Большинство элементов силикатных и карбонатных пород (Са, Mg, Al, Ti и др.) образуют с этими реагентами неокрашенные комплексные соединения и не влияют на определение железа, но требуют добавления реагента. Фосфаты (до 20 мкг/мл) и фториды (до 500 мкг/мл) не мешают определению железа. Большие содержания фосфора снижают оптическую плотность окрашенных растворов, что устраняется добавлением винной кислоты. Линейная зависимость оптической плотности раствора наблюдается до концентраций оксида железа 500—600 мкг/мл. Для разложения материала пробы применяют сплавление со смесью соды и буры или обработку кислотами.

Поскольку определение железа с 1,10-фенантролином наиболее отвечает требованиям палеонтологических исследований, здесь мы ограничиваемся описанием только этого метода.

Общие содержания. Навеску 0,2—1,0 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 50—100 мл, приливают 10—15 мл смеси равных объемов серной кислоты 1:1 и 40%-ной фтористоводородной, закрывают крышкой, нагревают до кипения и кипятят 5 мин (температура электроплитки не должна превышать 240°C). Содержимое стакана, не охлаждая, выливают в мерную колбу вместимостью 250 мл, в которую предварительно налито 100 мл насыщенного раствора борной кислоты. Колбу закрывают пробкой, по охлаждению доливают водой до метки и перемешивают. Дают отстояться осадку. Для фотометрирования отбирают две аликвотные части 2—10 мл в мерные колбы вместимостью 50 мл, в одну из которых (для определения FeO) предварительно налито 20 мл 20%-ного раствора ацетата натрия, 5 мл 0,25%-ного раствора 1,10-фенантролина (2,2-дипиридила). Раствор доливают до метки водой, перемешивают и через 30 мин на фотоколориметре измеряют его оптическую плотность с зеленым светофильтром относительно нулевого раствора. Если раствор мутный из-за попадания осадка при отборе аликвотной части, то его можно отфильтровать. Для определения общего железа во вторую колбу, куда помещена 2-я аликвотная часть, добавляют 0,5—1,0 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления железа (III) до железа (II). Через 2 мин вводят 20 мл 20%-ного раствора ацетата натрия и 5 мл 0,25%-ного раствора реагента. Доводят водой до метки. Перемешивают. Дальше поступают так же, как при определении железа II. Содержание железа (III) получают по разности между содержанием общего железа и железа II, пересчитанного в железо (III).

Определение в биогенном карбонате. К навеске пробы 0,5—1,0 г в конической колбе вместимостью 250 мл приливают соляную кислоту 5:95 в количестве, необходимом для нейтрализации CO₂ пробы и избытка этой же кислоты 75—80 мл. Содержимое колбы под током CO₂ нагревают до кипения и кипятят 5 мин (достигается полное разложение сидерита). По охлаждении раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и далее поступают как при анализе общего содержания железа в породах. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 мл отбирают стандартный раствор железа (100 мкг Fe₂O₃ в 1 мл) так, чтобы содержание Fe₂O₃ соответствовало интервалу 0—600 мкг. Добавляют по 0,5—1,0 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина. Далее поступают как при анализе проб. Метод позволяет определять содержание оксида железа от 0,005% и выше.

Определение фосфора. В основе фотометрических методов определения фосфора лежат реакции образования гетерополикислот. Наиболее широко используется додекамолибдатфосфорная кислота H₃ [P(Mo₃O₁₀)₄] и ее восстановленная форма, а также фосфорномолибдатванадиевая кислота H₅ [PV₂Mo₁₀O₄₀] (Федоров и др., 1974; Блюм и др., 1979). Желтая форма молибдатфосфорной кислоты в водных растворах поглощает свет в ближней ультрафиолетовой области ($\lambda=310-314$ нм; $\epsilon=24 \cdot 10^3$) и в

видимой области спектра ($\lambda=400$ нм; $\epsilon=1,2 \cdot 10^3$). Реакция образования гетерополи-кислоты протекает в 0,25 М азотной или хлорной кислотах. Оптимальная концентрация молибдата соответствует 0,04 М. Определение возможно только в видимой области спектра, из-за поглощения в ультрафиолетовой света молибдат-ионами. Мешают определению силикат-, арсенат-, вольфрамат- и ванадат-ионы, а также висмут. Экстракция желтой формы молибдатфосфорной кислоты кислородсодержащими растворителями (бутанол в смеси с хлороформом) и фотометрирование экстракта ($\lambda=310$ нм) повышают чувствительность и селективность метода. Повышение чувствительности может быть достигнуто также использованием для фотометрирования ионных ассоциатов желтой формы молибдатфосфорной кислоты с катионами основных красителей (кристаллическим фиолетовым, метиловым зеленым и др.) (Харламов, 1980).

В аналитической практике широко используется фотометрирование по синей восстановленной форме молибдатфосфорной кислоты ($\lambda=725$ нм; $\epsilon=22,7 \cdot 10^3$). Оптимальными условиями получения восстановленной формы являются 1 М хлорная или серная кислоты, выдерживание окрашенного раствора при температуре 100°C в течение 10 мин. В качестве восстановителей применяют сульфит натрия, аскорбиновую кислоту, тиомочевину, хлорид олова (II), гидразин. Вызывают помехи арсенаты, нитраты. Тетраборатионы снижают оптическую плотность синего гетерополикомплекса. Для блокирования образования гетерополикомплексов кремния и германия в раствор вводится аскорбиновая кислота. Повысить избирательность определения фосфора по синей восстановленной форме можно извлечением фотометрируемой формы кислородсодержащими растворителями (изобутанолом).

Фотометрирование фосфора в виде фосфорномолибдатованадиевой кислоты хотя и менее чувствительно ($\lambda=400$ нм, $\epsilon=2,5 \cdot 10^3$), имеет некоторые преимущества: меньше сказывается влияние мешающих элементов (мышьяк, кремний), фотометрируемая форма более устойчива, лучше воспроизводимость результатов. Гетерополикислота экстрагируется спиртами — 1-метилбутанолом или 4-метилпентанолом. Кислотность анализируемого раствора должна составлять 0,8 М по соляной кислоте. Окраска развивается в течение 12 — 16 ч и сохраняет устойчивость в течение суток. Измерение поглощения ведут на спектрофотометрах или фотокolorиметрах с узкополосными светофильтрами (ФЭК-60, ФЭК-56М). Зависимость оптической плотности раствора от концентрации фосфора в пределах 0—300 мкг в 50 мл раствора линейна или близка к линейной. Величина эффективной массы пробы в фотометрируемом объеме ограничивается 25 мг, при анализе карбонатов — 50 мг.

Об щ е е с о д е р ж а н и е. Навеску истертой до 200 меш (0,074 мм) породы 0,25 г смешивают в платиновом тигле с 3 г смеси соды и буры 2:1 и сплавляют в муфельной печи при температуре до 900°C до получения прозрачного плава. Плав выщелачивают водой в стакане 250 мл, добавляя мерным цилиндром 27 мл 6 М соляной кислоты и раствор нагревают на водяной бане до просветления. По остывании раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают воду до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора 5—25 мл в зависимости от предполагаемого содержания фосфора помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл. При аликвотной части меньше 25 мл доливают до этого объема 0,5 М соляную кислоту. Объем раствора доводят до метки смешанным реактивом (220 мл воды, 180 мл 6 М раствора соляной кислоты, 200 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и 400 мл 1,2%-ного раствора молибдата аммония). Раствор перемешивают и оставляют до следующего дня. При использовании раствора, подготовленного для определения диоксида кремния (см. выше), необходимо ограничивать аликвотную часть 20 мл, поскольку раствор обладает большей кислотностью.

С о д е р ж а н и е ф о с ф о р а в б и о г е н н о м к а р б о н а т е. Навеску 0,5 г в стакане вместимостью 250 мл смачивают водой и приливают рассчитанное по содержанию CO_2 в навеске необходимое на нейтрализацию количество соляной кислоты 5:95 и ее избыток 75—80 мл. Нагревают до начала кипения. По охлаждении отфильтровывают нерастворимый осадок, фильтрат переносят в мерную колбу вмести-

мостью 250 мл, приливают 11 мл 6 М раствора соляной кислоты, доливают воду до метки и перемешивают. Аликвотную часть 25 мл помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки смешанным реагентом, перемешивают и оставляют до следующего дня. Измеряют оптическую плотность анализируемых растворов при длине волны 650—680 или 810—820 нм в кюветах толщиной 5 или 10 мм на спектрофотометре или фотоколориметре ФЭК—60 при светофильтре № 6. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают стандартный раствор фосфора от 0 до 50 мкг этого элемента или от 0 до 300 мкг. Во все колбы добавляют 0,5 М соляную кислоту до объема 25 мл и доливают смешанным реагентом до метки. Перемешивают и оставляют до следующего дня. Измерения проводят так же, как и растворов проб. Метод позволяет определять содержания фосфора от 0,004 до 20%.

Определение ванадия. Ванадий в соединениях изменяет степень окисления от -1 до $+5$. В водяных растворах он обычно находится в виде бесцветного иона ванадия (V), образующего в кислой среде желтые поликислоты. Ванадат восстанавливается до обладающих голубой окраской соединений V (IV), VO (II), зеленых солей ванадия (III) и фиолетовых солей ванадия (V). При образовании комплексных соединений ванадий участвует в любой из степеней окисления. В степенях окисления $4+$ и $5+$ он образует устойчивые оксикатионы VO^{2+} , VO_3^{2+} (иногда VO_3^{3+}). Для определения ванадия используют методы, основанные на образовании комплексных соединений с неорганическими и органическими реагентами, а также на окислительно-восстановительных реакциях ванадия с органическими реагентами (Крошкина и др., 1983). Наиболее распространен ванадийфосфорновольфраматный метод, в основе которого лежит реакция образования тройного комплекса ванадия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (мононатриевая соль $C_{11}H_8O_2Na \cdot H_2O$) — ПАР и пероксидом водорода, а также экстракционно-фотометрический метод с реагентом N-бензоил-N-фенилгидроксиламином — БФГА ($\epsilon = 2670$).

Метод определения ванадия в виде тройного комплекса с ПАР и пероксидом водорода основан на способности ванадия (V) образовывать в кислой среде окрашенное тройное комплексное соединение. Оптимальная концентрация серной кислоты в растворе составляет 0,25 — 0,5 М. Образование комплекса происходит быстро (в течение 10 мин) при температуре $80^\circ C$. Окраска устойчива в течение 2 час. Максимум светопоглощения находится при длине волны 540 нм, $\epsilon = 16,5 \cdot 10^3$. Зависимость оптической плотности раствора от содержания ванадия линейна в интервале содержаний от 3 до 30 мкг в 50 мл фотометрируемого раствора. Пробы разлагают щелочным сплавлением или спеканием.

Общее содержание. Навеску породы 0,1—1,0 г в платиновом тигле смешивают с шестикратным количеством смеси соды и буры 2:1 и сплавляют содержимое тигля в муфельной печи при $900\text{--}950^\circ C$ в течение 45 мин. Плав переносят в стакан вместимостью 100—150 мл и выщелачивают горячей водой. Приливают 0,5 мл спирта и нагревают до полного распада плава. Остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100—200 мл, доливают воду до метки и перемешивают. Дают отстояться осадку и отбирают аликвотную часть раствора 1—10 мл в колбу вместимостью 50 мл. Если аликвотная часть меньше 10 мл, то доливают раствор контрольного опыта. Раствор нейтрализуют серной кислотой 1:2 по лакмусовой бумаге, добавляя избыток 10 мл серной кислоты 1:9, приливают 0,5 мл раствора пероксида водорода 1:29 и по каплям 1%-ный раствор перманганата калия до устойчивой розовой окраски. Спустя 1—2 мин, перемешивая, добавляют по каплям 1%-ный раствор нитрита натрия до появления слабо-желтой окраски и сразу приливают 5 мл 10%-ного раствора мочевины. Затем добавляют 2 мл 4%-ного раствора фторида натрия, 2,5 мл 0,05%-ного раствора ПАР и 2 мл раствора пероксида водорода 1:9. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем доводят водой до метки и снова перемешивают. Колбу помещают на 10 мин в нагретую до $80^\circ C$ водяную баню, после чего охлаждают в кристаллизаторе со льдом в течение 15 мин и сразу

же измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм в кювете толщиной слоя 50 мм по отношению к раствору контрольного опыта.

Содержание ванадия в биогенном карбонате. Навеску 0,5—1,0 г в стакане вместимостью 250 мл смачивают водой и приливают рассчитанное по содержанию CO_2 в навеске необходимое для нейтрализации количество соляной кислоты 5:95 и ее избыток 75—80 мл. Нагревают до начала кипения. По охлаждении отфильтровывают нерастворимый остаток, собирая фильтрат в стакан вместимостью 250 мл. Фильтрат нейтрализуют насыщенным раствором соды до осаждения карбоната кальция (рН 9—10). Раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100—200 мл, дают отстояться осадку, отбирают аликвотную часть раствора и дальше поступают как при определении общего содержания ванадия в породе. Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 50 мл отбирают стандартный раствор ванадия от 0 до 30 мкг, прибавляют до 20 мл 5%-ный раствор карбоната натрия. Нейтрализуют растворы серной кислотой 1:2 по лакмусовой бумаге и далее поступают как при анализе пробы. Метод позволяет определять содержание ванадия в интервале концентраций 0,0015—0,5%.

В заключение следует отметить, что дальнейшее развитие спектрофотометрических методов будет идти путем создания аппаратуры для измерения поглощения в ультрафиолетовой области, где расположены специфичные для каждого элемента высокоинтенсивные полосы поглощения (Харламов, 1980), автоматизаций приборов, их оснащения прочными кюветами и компьютерами, создания многоканальных спектрофотометров.

Глава V

ИОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Физические основы метода

Ионометрический метод определения элементов основан на измерении мембранного потенциала, который устанавливают косвенным путем по значению электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки, состоящей из мембраны, разделяющей растворы, в которые помещены два электрода-сравнения — внутренний и внешний. Практически измеряют ток гальванической ячейки, состоящей из индикаторного (ионоселективного) электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного), помещенных в анализируемый раствор. Потенциал мембраны зависит от активности определяемого иона по обе ее стороны. При постоянной ионной силе раствора, создаваемой инертным электролитом, ЭДС является логарифмической функцией концентрации и выражается уравнением Нернста

$$E = E_0 - \frac{2 \cdot 3 RT}{F} \lg a,$$

где E_0 — нормальный стандартный потенциал электрода, R — газовая постоянная; F — число Фарадея; T — абсолютная температура раствора; a — активность ионов в исследуемом растворе.

Подставляя в формулу численные значения R , T и F для температуры 25° С, получаем

$$E = E_0 - 58,18 \lg a.$$

Угловой коэффициент наклона или градиент электродной функции, равный 58,16 при 25° С, характерен для идеального, или нернстовского электрода.

После погружения электрода в анализируемый раствор возникает мембранный потенциал, зависящий от активности определяемых ионов в растворах, находящихся по

обе стороны мембраны, закрепленной в основании электрода. Активность определяемых ионов в приэлектродном растворе, находящемся в корпусе электрода постоянна, поэтому потенциал электрода изменяется только в зависимости от активности определяемых ионов в анализируемом растворе. С помощью электрода сравнения высокоомным вольтметром, подключенным к выводам электродов, измеряют разность потенциалов (ЭДС) цепи в соответствии с уравнением Нернста. Значение E_0 (стандартного потенциала) зависит от выбора индикаторного электрода, электрода сравнения и активности ионов во внутреннем растворе, но не зависит от состава анализируемого раствора, т. е. постоянен для данной цепи (Байкулеску, Кошофец, 1980; Камман, 1980; Мидгли, Торренс, 1980; Никольский, Матерова, 1980).

Аппаратура

Для проведения ионометрического анализа требуется установка, состоящая из электродов ионоселективного и сравнения, рН-метра, электромешалки (рис. 25 — 26). Ионоселективный электрод представляет собой трубку, в нижнем конце которой герметично впаяна мембрана, проникаемая только для определенных ионов. Внутри

Рис. 25. Схема измерительной цепи

1 — ион-селективный измерительный электрод; 2 — измерительный прибор; 3 — электрод сравнения

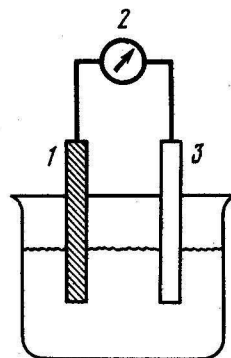
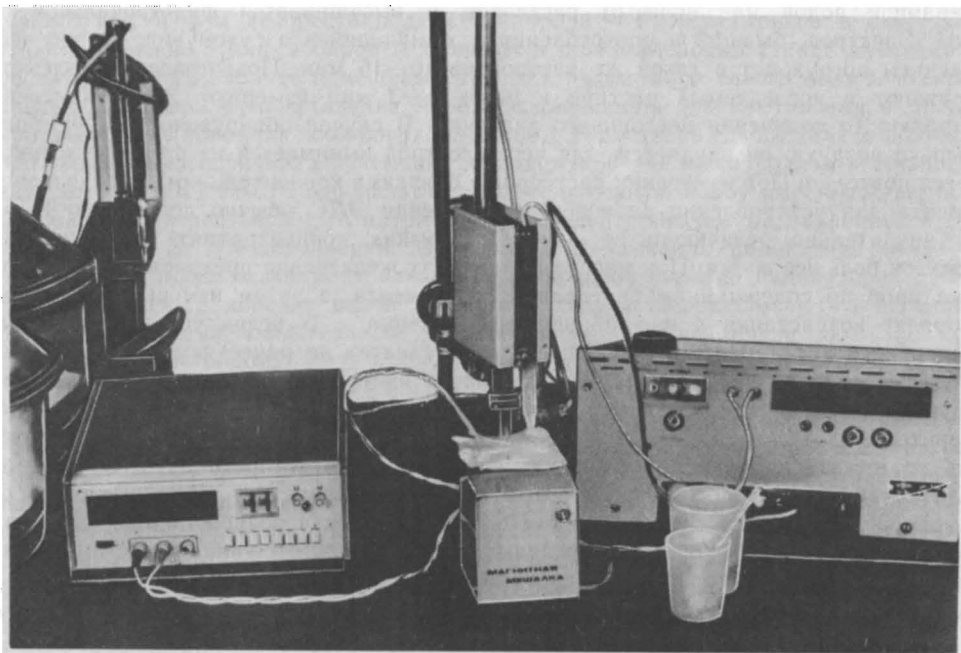


Рис. 26. Установка для ионометрического анализа



электрода помещается раствор с постоянной активностью определяемого иона. В зависимости от свойств соединений, образующих электродную мембрану, различают электроды с твердой, жидкой мембраной и пленочные (Никольский, Матерова, 1980). Примерами электродов с твердой мембраной могут служить стеклянный, служащий для определения концентраций ионов водорода, калия, натрия и других катионов; фторидный, из монокристалла фторида лантана, активированного европием и специфичные для галогенидов из смеси сульфида и солей серебра. В электродах с жидкой мембраной последняя представляет собой органическую жидкость, не смешивающуюся с водой, в которой растворено электроактивное вещество, способное к обмену с ионным раствором определенного состава. Например, кальциевый электрод. Жидкие мембраны обладают высокой скоростью обмена, но менее специфичны. В качестве электродов сравнения применяют хлорсеребряный электрод ЭВЛ—1МЗ или каломельный. Для достижения максимальной точности результатов необходим рН-метр с ценой деления шкалы 0,1 мВ.

Методика работы

Для перевода интересующего элемента в раствор используют методы кислотного вскрытия, сплавления, отгонки (пиролиза), иногда для отделения сопутствующих элементов. Установление концентрации определяемого элемента в анализируемом растворе производится относительно шкалы эталонных растворов, данные измерения которых наносят на градуировочный график. Последний строят на миллиметровой полулогарифмической бумаге, откладывая по оси абсцисс логарифм концентрации определяемого элемента в мкг/мл, по оси ординат — значения ЭДС. Для обеспечения равенства коэффициентов активности определяемого иона в анализируемом и эталонном растворах измерение ведут в среде с высокой и постоянной ионной силой в присутствии достаточной большой концентрации инертного электролита. В ряде случаев вводят специальный буфер, регулирующий общую ионную силу. Перед измерением ЭДС потенциометрическую установку прогревают в течение 30 мин. Новые электроды предварительно вымачивают в течение 24 ч в растворе, содержащем некоторую концентрацию определяемого элемента. Затем электрод промывают дистиллированной водой или соевым раствором и высушивается фильтровальной бумагой. Электрод, бывший в употреблении и хранившийся в сухом виде, перед употреблением погружают в такой же раствор на 10—15 мин. Подготовленный электрод погружают в исследуемый раствор и через 1—3 мин измеряют ЭДС. Измерения повторяют до получения постоянного значения. В случае обнаружения на мембране пузырька воздуха, он удаляется, для чего электрод вынимается из раствора и погружается повторно. При измерении растворов с близкими концентрациями определяемого элемента для установления равновесного значения ЭДС обычно достаточно 1 мин. При значительно отличающихся и весьма низких концентрациях для измерения требуется большее время. При массовых анализах желательна предварительная сортировка проб по содержаниям определяемого элемента, а затем измерение растворов в порядке возрастания в них концентрации искомого. В целях устранения дрейфа стандартного потенциала начинать измерения следует не ранее чем раствор принял комнатную температуру. Для большей точности измерение анализируемых растворов следует вести одновременно с измерением эталонных. Во избежание дрейфа потенциалов измерительный электрод и солевой мостик рекомендуется кондиционировать — выдержать до начала измерений в растворе, солевой состав которого идентичен составу анализируемых растворов. Для этой цели могут использоваться эталонные растворы, предназначенные для построения градуировочного графика с содержанием $n \cdot 10^{-6}$ г-и/л определяемого иона. Для обеспечения правильности результатов анализа рекомендуется с партией проб анализировать стандартный или контрольный образец.

Определение элементов

Определение хлора. Электроды, чувствительные к ионам хлора, имеют твердую или жидкую мембрану. Первые обычно изготовлены из сульфида серебра, используемого в качестве инертной матрицы, в которой диспергируется тонко измельченный хлорид серебра. На его активность могут оказывать влияние бромид-, иодид-, сульфид- и цианид-ионы. В среде с постоянной ионной силой потенциал хлорселективного электрода выражается формулой

$$E = E_0 - 58,16 \lg a_{\text{Cl}} \text{ при } 20^\circ \text{ C.}$$

Возможно определение концентрации хлор-ионов сравнением потенциала исследуемого раствора с потенциалами эталонных. Определению хлора мешают нитрат-, сульфат-, фосфат-, карбонат-, фторид-, бромид-, цианид-ионы, а также ион аммония, гидроксил-ион и окислители. Оптимальное для определения ионов хлора значение рН равно 3. Ионоселективные электроды реагируют только на свободный ион хлора. Мешает определению образование малорастворимых солей хлорида с серебром, медью (I), ртутью (I). Поэтому при определении проб простого состава ограничиваются установлением нужного значения рН анализируемого раствора и созданием в нем определенной ионной силы. При работе с материалом сложного состава прибегают к отделению мешающих компонентов. Устранить влияние сопутствующих элементов позволяет способ пирогидролитического выделения хлора (и фтора одновременно). При пирогидролизе (схему установки см. рис. 27) хлор и фтор количественно отгоняются из пробы в виде фтористоводородной и хлористоводородной кислот, непосредственно из навески при температуре 1000°C в струе водяного пара, обогащенного кислородом, в присутствии активатора — оксида ванадия (V) и поглощаются в приемнике гидроксидом калия. Ванадий, переходящий в небольших количествах в гидролизат, не мешает определению хлора и фтора.

Общее содержание. Навеску анализируемого материала 0,1000 — 0,5000 г смешивают в фарфоровой лодочке с двойным количеством оксида ванадия (V). Лодочку быстро вводят в кварцевую трубку, установленную в муфельной печи, нагретой до 1000°C . Подсоединяют к трубке ток перегретого водяного пара, обогащенного кислородом (скорость подачи кислорода — 4—5 пузырьков в сек). Ведут отгонку в течение 5 мин, собирая гидролизат в полиэтиленовый стакан вместимостью 100 мл, в который заранее помещены 10 мл 0,1 М раствора едкого кали и несколько капель индикатора фенолфталеина. При обесцвечивании фенолфталеина в процессе пирогидролиза в приемник добавляют 1—2 мл 0,1 М раствора едкого кали дополнительно. За время пирогидролиза в приемнике собирается 30—40 мл гидролизата. Аналогично ведут контрольный опыт. Гидролизат переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 3 мл раствора 1 М нитрата калия и нейтрализуют разбавленной азотной кислотой 1:49 до обесцвечивания. Прибавляют 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и продолжают нейтрализовать до красной окраски индикатора (рН=3). Объем индикатора доводят водой до метки, раствор перемешивают и переливают обратно в полиэтиленовый стакан. В полученном растворе определяют ЭДС хлорселективным электродом.

Определение в биогенном карбонате. Навеску 0,5000 г помещают в стакан и заливают азотной кислотой 5:95 в количестве, необходимом для вытеснения CO_2 из взятой массы пробы и избыток 70—80 мл. Стакан помещают на нагретую плиту и нагревают до начала кипения жидкости. Охлаждают. Фильтруют раствор через плотный фильтр, собирая фильтрат в стакан. Остаток на фильтре промывают разбавленной 1:99 азотной кислотой. Фильтрат переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 6 мл 1 М раствора нитрата калия, 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют раствором едкого кали. Объем раствора доводят водой до метки. В растворе определяют ЭДС хлоридным электродом. Для построения градуировочного графика в колбы вместимостью 50 мл отбирают стандартный раствор хлора так,

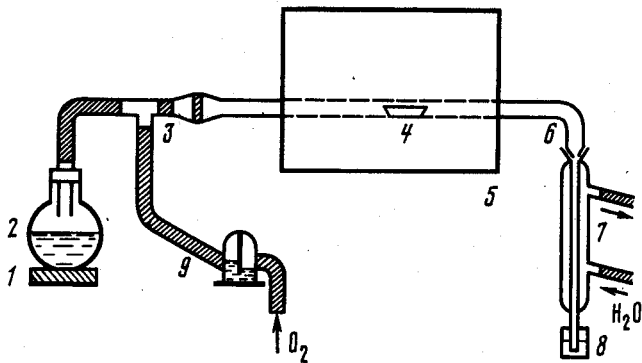


Рис. 27. Установка для пирогидролитического разложения проб

1 — электроплитка; 2 — парогенератор (термостойкая колба); 3 — тройник стеклянный; 4 — лодочка фарфоровая длиной 70 мм и высотой 10 мм; 5 — высокотемпературная силитовая печь КО—14 или трубчатая печь на 1000° С; 6 — трубка кварцевая с внутренним диаметром 22 мм со шлифами № 19 на концах; 7 — холодильник кварцевый; 8 — приемник гидролизата — стакан с крышкой на 50—100 мл из полимерного материала; 9 — склянка Тищенко с водой

чтобы получить шкалу эталонных растворов с концентрациями хлора 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 10,0 и 20 мкг/мл. Приливают по 10 мл 0,1 М раствора едкого кали, по 5 мл 1 М раствора нитрата калия, по 1—2 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют растворы азотной кислотой 1:49. Объем раствора доводят до меток водой, перемешивают. Шкалу готовят каждый раз при измерении проб. По значениям ЭДС для растворов строят градуировочный график в координатах: логарифм концентрации хлора в мкг/л — значения ЭДС. Метод позволяет определять содержания хлора от 0,003% и выше.

О п р е д е л е н и е б о р а. Электролитическая ячейка для определения содержания бора в виде иона BF_4^- состоит из индикаторного электрода ЭМ— BF_4^- —0,1, опущенного в анализируемый раствор, хлорсеребряного электрода сравнения, помещенного в насыщенный раствор хлорида калия, и солевого мостика, соединяющего указанные растворы. Мембрана электрода ЭМ— BF_4^- —0,1 изготовлена из смеси поливинилхлорида, тетрафторбората, тетрадециламмония, дибutilфталата. Электрод обладает свойством изменять электродный потенциал при изменении тетрафторборат-ионов, присутствующих в анализируемом растворе. Солевой мостик, заполненный 1 М раствором сульфата натрия, подкисленным серной кислотой до рН 2,5—3, предотвращает опасность загрязнения анализируемого раствора ионами хлора, мешающими определению низких концентраций бора. При постоянной ионной силе раствора, создаваемой солями, накапливающимися в ходе анализа, ЭДС ячейки является функцией концентрации ионов BF_4^- в анализируемом растворе. Электрод не реагирует на другие борсодержащие ионы. Определению бора мешают I^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- -ионы, а также Cr (VI), Mn (VII), Mo (VI), W (VI), V (V), завышающие результаты анализа. В ходе анализа хром (VI) восстанавливают до трехвалентного состояния, добавляя соль Мора. Соединения высших степеней окисления марганца, которые могут образоваться при разложении навески, восстанавливают пероксидом водорода. Содержание бора 0,0015—0,0025 могут быть определены в образцах, содержащих не более 0,004 моля, 0,1 нитрат-ионов, 1% хлора, 0,01% вольфрама, 0,25% молибдена, 1% ванадия. Вольфрам оказывает влияние и при определении больших содержаний бора. Индикаторный электрод чувствителен также к ионам F^- , OH^- , SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} , значительные количества которых вносятся или образуются по ходу анализа. Влияние ионов устраняется с применением точных дозровок фтористоводородной кислоты и силиката натрия в ходе анализа. Помехи от SiF_6^{2-} и сульфат-ионов устраняются за счет примерно равного их содержания в анализируемых и эталонных растворах. Борат-ионы переводят в тетрафторборат-

ионы обработкой сернокислого раствора с рН 2,3—2,5 фтористоводородной кислотой. После связывания кальция и других элементов пробы, образующих фторидные комплексы, концентрация HF в растворе не должна быть ниже 0,3 М/л. Избыток фторид-ионов связывают затем в кремнефториды добавлением силиката натрия, при этом концентрация фторид-ионов снижается до $(0,8—1,0) \cdot 10^{-3}$ г-и/л.

Определение общего содержания. Навеску породы 0,1000—0,4000 г в платиновом тигле смешивают с $3 \pm 0,1$ г. Тигель помещают в холодную муфельную печь и медленно нагревают до 800—850° С. При этой температуре выдерживают 20—25 мин до получения жидкого расплава. В остывший тигель наливают горячую воду, примерно заполняя две трети его объема. Помещают тигель на горячую плиту, нагревают до кипения раствора и осторожно кипятят до расплавления плава. Содержимое тигля переносят в полиэтиленовый стакан емкостью 400 мл, обмывая тигель и его крышку водой. Объем раствора не должен превышать 40—50 мл. Нейтрализуют раствор серной кислотой 1:8, прибавляемой из бюретки по каплям, по индикатору метиловому оранжевому. При быстром исчезновении розовой окраски кислоту добавляют до ее сохранения в месте падения капли в течение 3—5 сек. Можно нейтрализовать раствор до рН 3—4 по универсальной индикаторной бумаге. По окончании нейтрализации вводят избыток кислоты 3 мл. Если плав имел окраску, характерную для соединений марганца высших степеней окисления или раствор, полученный выщелачиванием плава водой, имел желтоватую окраску, вносят 3—5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода и дают раствору постоять 5—10 мин для восстановления соединений марганца и хрома до Mn (II) и Cr (III). К анализируемому раствору приливают 1,0 мл 3%-ного раствора соли Мора и фтористоводородную кислоту в количестве 60 ± 6 мМ, что соответствует¹ примерно 20 мл HF 1:10⁻¹. Стакан закрывают и оставляют раствор на ночь. На следующий день к раствору приливают 18 мл 20%-ного раствора силиката натрия. Нейтрализуют раствор по метиловому оранжевому сначала 4 М раствором гидроксида натрия до исчезновения розовой окраски, затем серной кислотой, разбавленной 1:8, как описано выше, добавляя 1,5 мл в избыток. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл, дополняют до метки водой и выливают обратно в полиэтиленовый стакан. Спустя 0,5—2 ч измеряют ЭДС индикаторным электродом. Перед проведением измерений индикаторный электрод кондиционируют. Для этого индикаторный электрод, хранившийся в 0,001 Н растворе тетрабората натрия, и конец солевого мостика² опускают в стакан для кондиционирования в раствор (4,0 мкг бора в 200 мл,) проведенный через ход анализа. Стакан установлен на электромагнитной мешалке. Второй конец солевого мостика и электрод сравнения помещают в стакан с насыщенным раствором хлорида калия и включают мешалку на 20—25 мин. Предварительно производят разбавку проб по содержанию в них бора. При этом отсчет значения ЭДС производят через 20—30 сек с момента включения мешалки. Между измерениями электрод сушат фильтровальной бумагой и несколько раз опускают в раствор для кондиционирования. Для большей точности все растворы, включая эталонные, располагают в порядке возрастания концентраций в них тетрафторборат-ионов. Индикаторный электрод и солевой мостик кондиционируют повторно в течение 10—15 мин, используя свежую струю раствора для кондиционирования. Показания прибора регистрируют через 2 мин после начала перемешивания. Между измерениями электрод сушат фильтровальной бумагой. Используют новую порцию анализируемого раствора, отливая ее, стараясь при этом не переносить в осадок кремнефторидов.

¹ Молярность фтористоводородной кислоты устанавливается титрованием 1 М раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина.

² Солевой мостик ежедневно заполняют новой порцией 1 М раствора сульфата натрия, подкисленного серной кислотой по метиловому оранжевому. Оттянутые концы мостика закрывают тампонами из фильтровальной бумаги.

Определение в биогенном карбонате. Навеску скелетного вещества 0,4000 г помещают в кварцевый или фторопластовый стакан вместимостью 100 мл, заливают 50 мл воды и прибавляют 4 мл серной кислоты 1:8. Стакан помещают на горячую плиту и нагревают до начала кипения жидкости. По охлаждении раствор фильтруют в полиэтиленовый стакан вместимостью 400 мл. Остаток на фильтре промывают серной кислотой 1:99. К раствору прибавляют 3 г KNaCO_3 и далее поступают как указано при определении общего содержания бора в породе. Для построения градуировочного графика вместе с растворами проб, полученными после вскрытия, через ход анализа проводят эталонные растворы. В 9 полиэтиленовых стаканов вносят по 3 г KNaCO_3 , приливают по 20—25 мл воды, перемешивают до растворения соли. В стаканы вводят стандартный раствор соли так, чтобы содержание бора в них соответствовало 4,0; 6,0; 10,0; 15,0; 20,0; 100,0; 300,0; 1000; 3000 мкг. Растворы нейтрализуют серной кислотой 1:8 по метиловому оранжевому и вносят 3 мл в избыток. Далее приливают фтористоводородную кислоту и поступают как при анализе пробы. Градуировочный график строится в координатах: логарифм концентрации бора в мкг/мл — значение ЭДС. Метод позволяет определять содержания бора от 0,0015% и выше.

Основным направлением дальнейшего развития метода ионометрического определения элементов являются разработка новых ионоселективных электродов и совершенствование методик подготовки аналитических растворов к измерению в них ЭДС.

Глава VI

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) является одним из наиболее молодых методов изучения элементного состава вещества, основанных на исследовании взаимодействия исследуемого вещества с рентгеновским излучением. В отличие от рентгеноспектрального анализа (РСА), где определение элементного состава осуществляется по первичным спектрам, в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе (РСФА) используется вторичное характеристическое (флуоресцентное) излучение, что значительно упростило технику эксперимента и повысило чувствительность анализа (Бахтияров, 1985). РСФА выгодно отличается от ряда других методов анализа возможностью изучения элементного состава вещества в различных фазовых состояниях (твердом и жидком), возможностью одновременного определения концентраций нескольких элементов из одной пробы без ее расходования в процессе анализа, сравнительной простотой пробоподготовки, высокой воспроизводимостью и производительностью работ, их малой энергоемкостью и, наконец, простотой техники эксперимента. В палеобиогеохимических исследованиях особую ценность представляет возможность изучения палеонтологических объектов без их предварительного разрушения, а также отсутствие расхода подготовленных проб, благодаря чему становится возможным их повторное изучение другими методами анализа. К недостаткам метода относятся невозможность анализа содержаний в веществе легких элементов с зарядом ядра (Z) от 12 и менее при использовании приборов с вакуумированной камерой и с Z от 20 и менее — без вакуумирования; сложна математическая обработка спектров флуоресценции, требующая применения вычислительной техники с достаточным объемом оперативной памяти. К другим трудностям относятся сложность подбора необходимого числа стандартных образцов, а также сложность обеспечения работ вспомогательным оборудованием и, в частности, мельницами, не загрязняющими пробу веществами, слагающими их рабочие поверхности.

Физические основы метода

Физические основы метода наиболее доступно изложены в работе Ю. С. Ляликова (1974) и в сводке под редакцией Г. В. Остроумова (1979). Специально этому методу посвящены монографии И. Ф. Лосева и А. Н. Смагуновой (1982) и А. В. Бахтиярова (1985). В основе метода лежит возбуждение электрона атома квантом рентгеновского либо γ -излучения, испускаемого соответственно рентгеновской трубкой или же радиоактивным изотопом. Возбужденный электрон удаляется из атома и на образовавшуюся вакансию переходит тот или иной электрон с других энергетических уровней согласно правилам отбора (рис. 28). Этот переход сопровождается испусканием рентгеновского фотона флуоресцентного излучения. Его длина волны зависит от заряда ядра, возбужденного электронного уровня, характера электронного перехода, а интенсивность спектральной линии — от числа возбужденных атомов, т. е. от концентрации элемента в пробе и конструкции прибора.

В практике РСФА преимущественно в качестве источника излучения используется рентгеновская трубка, действие которой состоит в следующем. Излучение этой трубки содержит две компоненты: 1) тормозное излучение с непрерывно распределенной по спектру интенсивностью, которое имеет коротковолновую границу, зависящую от напряжения на аноде ($\lambda_{\min} = 1,237/U_{\text{нм}}$) и возникает в результате торможения электронов в материале анода и 2) характеристическое излучение анода, зависящее только от материала анода трубки. При взаимодействии излучения трубки с материалом образца возбуждающееся излучение рассеивается различным образом. Когерентное (релеевское) рассеивание возникает в результате столкновения фотона с электроном, сильно связанным с ядром атома, вследствие чего энергетический обмен не происходит и фотон отклоняется от первоначального направления без изменения длины волны, т. е. когерентно. Поскольку рассеянное таким образом излучение не несет информации о химическом составе вещества и мешает определению, оно устраняется путем подбора соответствующей геометрии прибора, обеспечивающей работу в условиях интерференционного минимума. Некогерентное (комптоновское) рассеяние возникает в результате фотон-электронного взаимодействия, приводящего к возбуждению электрона, ионизации атома, образованию вакансии, при заполнении которой электронами с других уровней избыток энергии уносится фотоном вторичного излучения либо Оже-электроном с дополнительной ионизацией атома. Некогерентное рассеяние и приводит к возникновению флуоресцентного излучения, которое и используется

для анализа химического состава вещества. Кроме того, при некогерентном рассеянии имеет место частичный обмен энергией фотона с электроном, вследствие чего ослабляется как первичное, так и флуоресцентное излучение, что приводит к появлению некогерентно-рассеянного фонового излучения, зависящего от химического состава вещества и растущего с увеличением числа электронов в атоме, т. е. с ростом заряда ядра. Это излучение используется в аналитической практике при работе способом стандарта-фона, предложенным Дж. Андерманном и Дж. Кэмпом (Andermann, Kemp, 1958). При прове-

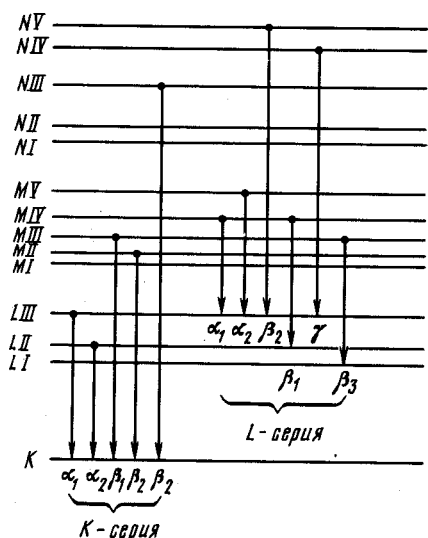


Рис. 28. Схема основных разрешенных правилами отбора электронных переходов с испусканием фотонов, дающих наиболее яркие линии К, L — серий (по Афонину, Смагуновой, 1982, с упрощением)

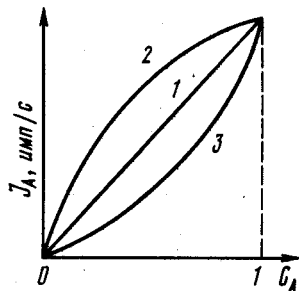


Рис. 29. Зависимость интенсивности линии концентрации элемента А при различных соотношениях поглощающих свойств его и матрицы

1 — матрица ослабляет излучение так же, как и элемент А (наполнитель — элемент близкий по заряду ядра к элементу А ($Z_H \approx Z_A$)); 2 — матрица — легкие элементы ($Z_H < Z_A$); 3 — матрица — тяжелые элементы ($Z_H > Z_A$) (по Бахтиярову, 1985, с изменениями)

дении в этом случае проб сложного химического состава окружение интересующего нас элемента искажает зависимость интенсивности от концентрации, возникает так называемый матричный эффект, искажающий прямолинейную зависимость интенсивности от концентрации вследствие неоднозначности поглощающей способности атомов различных химических элементов, что отражено на рис. 29. Устранение матричного эффекта достигается при работе «в тонком слое», либо в узких интервалах концентраций, а также с матрицами близкого химического состава. Тем не менее на практике «матричный эффект» остается наиболее существенным препятствием, поскольку, как правило, приходится работать с образцами неизвестного переменного состава. Поэтому матричный эффект должен всегда приниматься во внимание при разработке конкретных методик РСФА.

Аппаратура

В современном приборостроении для рентгеноспектрального флуоресцентного анализа создаются два основных типа приборов — кристалл-дифракционные и энерго-дисперсионные спектрометры.

Кристалл-дифракционные приборы (рис. 30) в качестве диспергирующего устройства имеют кристалл-анализатор — пластинку, вырезанную из монокристалла фторида лития, кварца, кальцита и т. п., на которой происходит дифракция рентгеновского излучения, рассеянного образцом с последующей регистрацией интенсивности линий флуоресцентного излучения определяемого химического элемента.

Энергодисперсионные (бескристалльные) приборы (рис. 31) разлагают в спектр не собственно излучение, а зарегистрированные полупроводниковыми детекторами, пропорциональными или сцинтилляционными счетчиками импульсы в электронно-вычис-

Таблица 14

Некоторые характеристики отечественных спектрометров для рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

Тип прибора	Минимальная определяемая концентрация	Разрешающая способность	Аналитический диапазон
СПАРК-1	$10^{-4}\%$	50 эВ	Ti—Mo (K)
АРФ-6	$10^{-3}—10^{-4}$	50 эВ	J—V (L) Fe—U

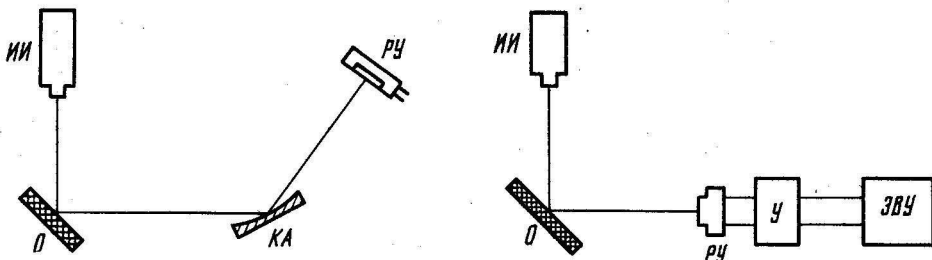


Рис. 30. Структурная схема кристалл-дифракционного спектрометра
ИИ — источник излучения; ОО — анализируемый образец; КА — кристалл-анализатор; РУ — регистрирующее устройство

Рис. 31. Структурная схема энергодисперсного спектрометра
ИИ — источник излучения; О — анализируемый образец; РУ — регистрирующее устройство; У — усилитель; ЭВУ — электронно-вычислительное устройство

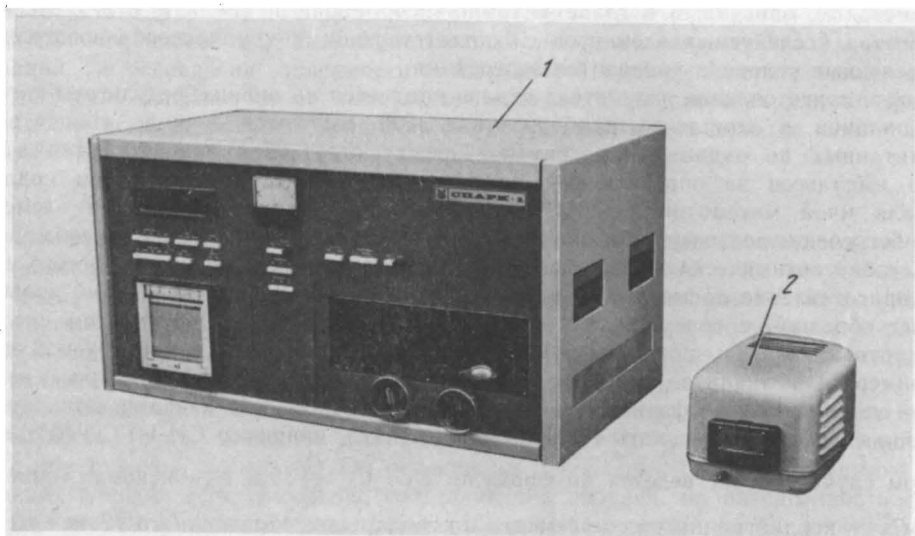


Рис. 32. Рентгено-флуоресцентный спектрометр СПАРК—1. Внешний вид

лительном устройстве по их амплитуде, зависящей от энергии рентгеновского фотона. Наиболее совершенны и перспективны из энергодисперсионных приборов анализаторы с полупроводниковыми детекторами, позволяющие достичь хорошего разрешения. Однако разрешающая способность кристалл-дифракционной аппаратуры остается на порядок выше, что весьма существенно в палеобиогеохимических исследованиях.

К сожалению большинство современных отечественных приборов рассчитано на удовлетворение запросов промышленных видов анализа и мало пригодны для палеобиогеохимических исследований, требующих высокой разрешающей способности прибора, позволяющей, например, проводить определение концентрации кобальта в присутствии высоких содержаний железа, ванадия — в присутствии титана и хрома. Непременным условием является высокая чувствительность прибора, позволяющая определять следовые концентрации элементов (10^{-4} , 10^{-5} %), а также возможность работы с непрерывным спектром. Из всех отечественных приборов этим требованиям отвечают приборы серии АРФ (ФРА) и СПАРК. Некоторые характеристики приборов этих марок приведены в табл. 14.

Пробоподготовка

В зависимости от уровня содержания элементов в пробе процесс пробоподготовки несколько разнится. Для элементов с концентрацией $C_i > \text{МОК}$, где МОК — минимальная определяемая концентрация, пробоподготовка сводится к размолу образца, не менее 40% массы которого должна составлять фракция помола 0,01 мм. (Бахтияров, 1985, Большаков, 1978) с последующим формованием образца-излучателя. Поскольку пригодные для палеобиогеохимических исследований приборы не вакуумированы, прессование исследуемого образца в таблетку не является обязательным.

Для элементов с содержанием $C_i < \text{МОК}$ необходимо предварительное концентрирование, условия которого и реагенты зависят от характера исследуемых элементов и достаточно хорошо разработаны в лабораториях МГУ (Лобанов, 1975). В случае необходимости концентрирования образец также подлежит предварительному размалыванию, для чего пригодны шаровые агатовые мельницы любой конструкции. Время размала зависит от минералогического состава образца и конструкции мельницы. Оно, как правило, приведено в паспорте прибора. После размала навеска вскрывается методом, описанным в главе «Атомно-абсорбционный анализ», и в зависимости от состава исследуемых элементов с соответствующими комплексообразователями в определенных условиях проводится экстракция.

После приготовления излучателя образец подается на анализ, результаты которого при наличии в комплекте прибора мини-ЭВМ выдаются в виде концентраций, рассчитанных по заданной программе. При ее отсутствии они выдаются в виде числа импульсов за определенный промежуток времени, которое затем подлежит той или иной математической обработке для вычисления содержаний элементов. Для обеспечения достоверности данных необходим выбор оптимального способа работы. В палеобиогеохимических исследованиях наиболее пригоден «способ толстого слоя», т. е. приготовление насыщенного излучателя массой 1—2 г, позволяющий проводить анализ образцов с содержанием элементов $C_i 10^{-4}\%$. При работе этим способом стандартный образец по своему составу должен быть близок анализируемой пробе. Например, для анализа раковин моллюсков при отсутствии их вторичных изменений — окремнения, фосфатизации, пиритизации и т. п. — в качестве стандартного образца следует использовать стандарты известняка, например СИ-1 ГСО № 813—80.

В этом случае расчет ведется по формуле: $C_A = C_A^{\text{ст}} \frac{I_A}{I_A^{\text{ст}}}$; где C_A — искомая концентрация; $C_A^{\text{ст}}$ — концентрация этого элемента в стандартном образце; I_A и $I_A^{\text{ст}}$ — интенсивность линии элемента А, измеренная на анализируемом и стандартном образце соответственно. Однако при анализе вмещающих пород неизвестного состава расчет лучше выполнять способом стандарта — фона (Бахтияров, Николаев, Межевич, 1974) либо с введением теоретических поправок (Афонин и др., 1976). При наличии ЭВМ с достаточно большой оперативной памятью — способом фундаментальных параметров (Лосев, Смагунова, 1982) с использованием таблиц массовых коэффициентов ослабления (Комяк, 1978), позволяющих учитывать матричный эффект. Поскольку выбор методики исследований определяется характером и задачами исследований, каковых может быть множество, рекомендовать какую-либо одну методику не представляется возможным. Поэтому здесь мы вынуждены ограничиться изложением примерной методики.

Методика исследований

Методика исследований здесь рассматривается на примере работы с рентгенофлуоресцентным спектрометром СПАРК-1 (см. рис. 32), имеющим в качестве источника излучения рентгеновскую трубку с Re-анодом. Как указывалось выше (табл. 14), прибор позволяет проводить исследования в диапазоне от титана до мышьяка по линиям К-серии и от иода до урана по линиям L-серии, т. е. с его помощью

можно определять такие биологически активные элементы, как мышьяк, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и др. Основная трудность определения состоит в весьма малых содержаниях определяемых элементов в пробах, что приводит к необходимости экспериментального подбора методик, отвечающих требованиям исследования. Для этого готовилась серия искусственных эталонов с различным содержанием данных элементов в матрице известного состава и определялись пределы обнаружения каждого из элементов. Для условий работы с экспозицией 100 сек на щели 0,5 мм с LiF-кристаллом Иогансона, напряжением на аноде 23,5 (25) кВ и током 200 мкА получены следующие результаты: определение титана, марганца, хрома можно выполнять до уровня $10^{-2}\%$, ванадия — до $10^{-3}\%$, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, мышьяка — $10^{-4}\%$. Расчет производился упрощенным способом по формуле

$$\text{МОК} = 2,33 I_{\phi} C / I_{\text{эл.}}$$

Можно существенно повысить точность анализа, применяя различные способы расчета концентраций. Приведем некоторые из них.

Способ стандарта фона. В конкретных условиях Палеонтологического института АН СССР этот способ является единственным приемлемым способом расчета концентраций. Он основан на зависимости интенсивности некогерентно-рассеянного фонового излучения матрицы от ее химического состава. При расчетах для построения зависимости используется интенсивность не собственно полученная на длине волны аналитической линии, а вычисленная относительная интенсивность

$$I_{\text{отн}} = (I_A - I_{\phi}) / I_{\phi}$$

где I_A — измеренная интенсивность линии элемента А, I_{ϕ} — интенсивность фона, измеренная с коротковолновой стороны вблизи линии.

К сожалению, применение этого метода не всегда дает желаемые результаты и, в частности, в области длин волн 0,28 — 0,18 нм. Непрямолинейность рассчитанных зависимостей вызывает необходимость в калибровке прибора по отдельным интервалам концентрации, что снижает производительность метода.

Способ фундаментальных параметров. Этот способ существенно повышает производительность труда, точность, информативность метода и значительно понижает предел обнаружения элементов. Он основан на проведении сложных расчетов, учитывающих влияние всех элементов, составляющих образец, на интенсивность линии искомого элемента путем введения массовых коэффициентов ослабления излучения пробы. Учет влияния легких элементов, неопределимых на СПАРК-1, можно проводить по результатам других методов анализа. Применение этого метода возможно лишь при наличии ЭВМ с достаточно большой оперативной памятью, необходимой также для исследования изменения уровня содержания элементов в организме или его остатках в зависимости от изменения химизма среды.

Помимо способов расчета значительная роль в повышении точности анализа отводится пробоподготовке, подготовке эталонных шкал, контролю их правильности и т. п.

Подготовка эталонных шкал

Сложность подбора стандартных образцов с матрицей близкого состава вызывает необходимость калибровки прибора искусственно приготовленными эталонами.

Для снижения приборной погрешности готовится реперный образец, служащий для приведения интенсивностей линий, полученных в разное время, к единому состоянию работы прибора путем введения фактора коррекции $F = I^0 / I^i$, где I^0 — интенсивность выбранной линии, измеренная при данном режиме работы прибора ($T^{\text{эксп.}}$; U_A^+ ; I_A^+); I^i — интенсивность той же линии реперного образца в том же режиме работы в последующее время работы. Вычисление фактора коррекции проводится периодически ежедневно (при работе на приборе), желательно для каждой серии образцов.

Таблица 15

Примерные уровни содержания некоторых элементов в эталонных образцах

Элемент	Уровень содержания в %				
	Э 1	Э 2	Э 3	Э 4	Э 5
Ti	5×10^{-1}	10^{-1}	5×10^{-2}	10^{-2}	5×10^{-3}
Cr	5×10^{-3}	5×10^{-1}	10^{-2}	10^{-1}	5×10^{-2}
Mn	5×10^{-2}	10^{-2}	5×10^{-3}	10^{-3}	10^{-1}
Fe	5×10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	5×10^{-2}
Cu	10^{-3}	5×10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	5×10^{-1}
Zn	10^{-2}	5×10^{-3}	10^{-3}	10^{-1}	5×10^{-2}

Реперный образец готовится из коррозионно стойкого, механически прочного материала с постоянным химическим составом по размерам стандартной кюветы толщиной 3—4 мм. Для этого можно использовать металлы и сплавы, плотные породы однородного состава, поверхность которых шлифуется, полируется и в дальнейшем подвергается только очистке от пыли чистой фланелью, смоченной в спирте.

Фактор коррекции вводится для всех измеренных интенсивностей до проведения каких-либо расчетов

$$I_{\text{пр}} = F I_{\text{изм}},$$

где $I_{\text{пр}}$ — приведенная интенсивность линии или фона, $I_{\text{изм}}$ — интенсивность, измеренная на приборе.

Химический состав реперного образца знать не обязательно. Важно лишь пользоваться для каждого режима работы прибора одной и той же линией и вычислять для этих режимов свой отдельный фактор коррекции.

Эталоны для калибровки прибора готовятся путем введения в матрицу точно известных количеств интересующих элементов. В качестве матрицы следует брать соединения, не имеющие в аналитической области собственных линий, с малой твердостью по шкале Мооса, чтобы исключить загрязнение их материалом рабочей поверхности мельницы или ступки, негигроскопичные, желательны химически стойкие по отношению к вводимым компонентам. Для этой цели пригодны карбонаты кальция, магния, лития марки ОСЧ.

Для введения в матрицу элементов используются химически индифферентные окислы металлов и нейтральные соли марок ОСЧ и ХС.

Работа начинается с подготовки исходной эталонной смеси из предварительно размолотых до 0,01 мм, тщательно взвешенных и усредненных зерен материала. Степень усреднения можно контролировать на приборе, измеряя интенсивность линии элемента из образцов, отобранных из перемешиваемого материала. Вариация интенсивности при нормальном усреднении и достаточно точном взвешивании, а также необходимой степени размолота не превышает аппаратурной погрешности, указанной в паспорте прибора и практически неощутима. Для изготовления эталонной шкалы используют исходные эталонные смеси, разбавленные до необходимой степени материалом матрицы с соблюдением указанных правил работы. Эталонные образцы лучше готовить с различным случайным уровнем содержания различных элементов в одном эталоне, что используется для статистического учета межэлементного влияния, хотя и повышает коэффициент вариации интенсивностей. Примерные уровни содержания некоторых элементов приведены в табл. 15.

Кроме того, готовится также 0-эталон, т. е. чистая матрица.

Изготовление излучателей

Изготовление излучателей из порошковых проб не представляет особых сложностей. Для прессования таблеток следует пользоваться не загрязняющими образец пуансонами. Для уплотнения образца в стандартной кювете прибора используется не стеклянная, а пластмассовая пластина. Из одного образца следует готовить и подавать на анализ не менее трех излучателей, что также снижает ошибки пробоподготовки.

Калибровка прибора

Калибровка прибора производится с помощью изготовленной шкалы эталонов. Правильность калибровки оценивается определением концентраций интересующих элементов в стандартном образце с известным содержанием этих элементов. Непрямолинейность калибровочных графиков некоторых элементов вызывает необходимость изготовления дополнительных эталонных шкал на отдельные более узкие диапазоны концентраций, где зависимость более или менее прямолинейна. После калибровки прибора проводится статистическая оценка и контроль разработанной методики. Оценивается воспроизводимость метода, кратковременный и долговременный дрейф прибора, выявляются погрешности различных этапов работы, уточняется чувствительность метода.

В статистическую оценку метода входят: 1) оценка подготовки излучателя к анализу, в ходе которой оптимизируется изготовление образца излучателя, дающее минимальную вариацию при прочих равных условиях; 2) оценка времени размола различных материалов имеющимися в наличии средствами и выбор оптимального времени. При этом необходимо учитывать изменение интенсивностей линий всех интересующих элементов, поскольку оно может быть вызвано привнесением загрязнений; 3) оценка ошибки усреднения служит для оптимизации усреднения эталонов и проб как по способу перемешивания, так и по времени; 4) оценка ошибки пробоотбора определяет степень представительности образца, его соотношение с пробой в целом. К остаткам организмов эта оценка неприемлема, если проба представлена отдельной частью скелета, раковины, не представляющими весь организм. Эта оценка относится лишь к вмещающим породам и осадкам; 5) приборная ошибка указывается в формуляре прибора. Кроме того, учитывается дрейф прибора, точность настройки на нужную длину волны, определяется погрешность метода при расстройке прибора на определенную величину с целью выявления необходимой точности настройки; 6) по полученным данным определяется общая ошибка метода, выявляется точность определения каждого из элементов в зависимости от концентрации и определяется статистически достоверный предел обнаружения каждого из элементов. После статистической оценки метода (математический аппарат приведен в главе, посвященной метрологии) можно приступить к анализу материала с обязательным указанием вариаций концентраций определяемых элементов, обусловленных выбранной методикой. Это необходимо для их учета при выявлении причин колебания содержания (биологическая специфика организма, изменение химизма среды обитания, посмертные преобразования скелетного вещества и т. п.).

В зависимости от метрологических характеристик метода определяются сроки проведения периодической калибровки прибора.

При проведении анализа образцов необходимо вычислять и вводить фактор коррекции. При анализе одной серии образцов он должен быть близким к 1. Резкое отклонение фактора коррекции от интервала $0,5 \div 2$ свидетельствует, как правило, о неисправности прибора. Постоянное достижение фактором коррекции границ интервала в результате длительного дрейфа прибора требует его пересчета, что недопустимо при анализе одной и той же серии и требует новой калибровки прибора. Длительный дрейф прибора обусловлен старением различных узлов и деталей прибора и в первую очередь старением рентгеновской трубки, что снижает чувствительность метода.

Раздел II

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СКЕЛЕТНОГО ВЕЩЕСТВА

Глава I

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ИЗОТОПОВ

Большинство химических элементов, составляющих основу жизни, в природе представляют собой смесь стабильных изотопов, наиболее распространенными из которых являются углерод ^{12}C и ^{13}C , кислород ^{16}O и ^{18}O , азот ^{14}N и ^{15}N и сера ^{32}S и ^{34}S . Изотопная масс-спектрометрия дает возможность определять содержание того или иного стабильного изотопа в конкретных веществах.

В ходе разнообразных физико-химических процессов в неживой и живой природе происходит перераспределение изотопов между веществами (или фазовыми состояниями одного и того же вещества). Процессы фракционирования обусловлены в основном термодинамическими и кинетическими изотопными эффектами. Так, в силу термодинамического изотопного эффекта в карбонате, достаточно медленно осаждающемся из раствора, происходит преимущественное накопление ^{18}O , которое имеет ярко выраженную температурную зависимость. Очень крупных масштабов достигает разделение изотопов в некоторых биохимических процессах (главным образом за счет кинетического изотопного эффекта). При фотосинтезе преимущественно фиксируется углекислый газ, содержащий легкий изотоп углерода $^{12}\text{CO}_2$, в результате чего все органическое вещество биосферы и его производные — керогены — в значительной степени обеднены ^{13}C . Другим ярким примером является значительная дискриминация изотопа ^{34}S при редукции неорганического сульфата до H_2S в результате бактериальной деятельности.

Изучение распределения стабильных изотопов кислорода, углерода, серы и азота в фосс依лиях и органогенных осадочных породах внесло за последние годы существенный вклад в познание палеоклимата и гидрологии Мирового океана в кайнозой и мезозой, в изучение экологии ряда групп вымерших организмов, а также в понимание ранней биогеохимической эволюции биосферы (Боуэн, 1969; Горбаренко, 1980; Захаров, Найдин, Тейс, 1975; Кияшко, 1982; Найдин, Тейс, 1977; Berger, 1981. Epstein, 1953; Killingley, Berger, 1979; Mook, 1971 и др.).

При чтении литературы, посвященной вопросам палеоэкологии, палеонтологии все чаще сталкиваются с символами $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, используемыми иногда как самостоятельные показатели целых комплексов факторов среды (см., например: Шопф, 1982). Величина δ («дельта») отображает относительное содержание более редкого (и, как правило, более тяжелого) изотопа данного элемента в образце. Относительный характер величин δ обусловлен причинами методического плана. Максимальный диапазон содержания ^{18}O в кислороде природных объектов составляет от 0,18 до 0,22%, т. е. даже уловить различия в абсолютных значениях содержания редких изотопов в сравниваемых объектах с помощью современной техники очень трудно. Выход был найден в сравнении непосредственно соотношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в двух веществах, одно из которых принято за всеобщий стандарт. При этом инструментальные погрешности сводятся к минимуму. В таком случае содержание редкого изотопа ^{18}O в образце определяют как отклонение величины соотношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образце от соотношения этих изотопов в стандартном веществе, выраженное в тысячных долях:

$$^{18}\text{O} = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{образца}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{стандарта}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰}. \quad (1)$$

По аналогии с уравнением (1) определяются соотношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и т. п.

Кислород. Распределение стабильных изотопов кислорода изучалось в карбонатных, фосфатных и силикатных фосс依лиях. Основной целью этих исследований, как правило, является определение температуры образования биогенного минерала, т. е. температуры водной среды обитания. Уже разработаны палеотемпературные шкалы: изотопно-кислородные, позволяющие пересчитывать величины $\delta^{18}\text{O}$ на температуру в градусах Цельсия: карбонатно-водная палеотемпературная шкала (Epstein et al., 1953), фосфатно-водная изотопная температурная шкала (Longinelli, Nutti, 1973) силикатно-водная палеотемпературная шкала (Labeyrie, 1974; Labeyrie, Juillet, 1982). Однако широкое применение пока получила только изотопно-кислородная палеотермометрия биогенных карбонатов (Тейс, Найдин, 1973), в особенности раковин кайнозойских фораминифер (Berger, 1981). Для определения температур палеозойских морей весьма перспективно изучение $\delta^{18}\text{O}$ фосфата конодонтов (Luz et al., 1984). Изотопия кислорода апатита костей наземных млекопитающих может дать уникальную информацию об изменении изотопного состава атмосферных осадков и палеоклиматов континентальных областей в позднем кайнозое (Longinelli, 1984).

Углерод. Распределение стабильных изотопов углерода наиболее широко изучено в карбонатных минералах осадков и ископаемых скелетов беспозвоночных: $\delta^{13}\text{C}$ известковых фосс依лий отражает изотопный состав растворенного в окружающей животной водной среде неорганического углерода. Это дает возможность судить о генезисе осадков, выполнять очень детальные палеогидрологические реконструкции (Mook, 1971; Killingley, Berger, 1979; Boyle, Keigwin, 1982; и др.), выявлять продуктивность водных экосистем прошлого (Aharon, 1982). Данные по $\delta^{13}\text{C}$ керогенов докембрийского и фанерозойского возраста позволили сформировать новые представления об эволюции фотосинтеза в биосфере (Schidlowski, 1980). На основе изучения изотопного состава углерода белков-коллагенов ископаемых костей позвоночных получены новые сведения о пищевых связях в кайнозойских экосистемах (Schoeninger, DeNiro, 1984). Эта же методика позволила реконструировать состав питания доисторического человека (Wandermerwe et al., 1981; Chisholm et al., 1982).

Сера. Изучение состава стабильных изотопов серы (^{34}S) непосредственно в фосс依лиях не проводилось. Однако данные по $\delta^{34}\text{S}$ осадочных сульфидов и сульфатов протерозойского возраста служат критерием определения бактериальной деятельности на ранних этапах развития биосферы (Schidlowski, 1982).

Азот. Для палеоэкологии определенный интерес может представлять изучение соотношений стабильных изотопов азота ($\delta^{15}\text{N}$) в ископаемом коллагене костей позвоночных (Schoeninger, DeNiro, 1984), как своеобразной природной изотопной метки в пищевых цепях.

Таким образом, изотопная масс-спектрометрия применительно к палеонтологии может иметь дело с самыми разнообразными веществами: карбонатами, фосфатами, силикатами, керогенами, ископаемыми белками и т. д.

Непосредственно на масс-спектрометре соотношения изотопов для кислорода, углерода, серы или азота технически проще измерять в молекулах газов, для чего необходимо исследуемый элемент полностью выделить из образца в виде газообразного соединения. Рабочим веществом для определения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ служит углекислый газ, $\delta^{34}\text{S}$ — двуокись серы, $\delta^{15}\text{N}$ — молекулярный азот. Соответственно изучение изотопного состава фосс依лий разбивается на следующие этапы: 1) выбор объекта исследований и оценка его пригодности для изотопного анализа; 2) химическое или термическое разложение исходного вещества для получения рабочего газа и 3) измерение изотопных соотношений в молекулах газа на газовом изотопном масс-спектрометре.

Техника изотопной масс-спектрометрии газов

Масс-спектрометром называется прибор для количественного и качественного определения структуры вещества, изучения физико-химических процессов и явлений по масс-спектрам этих веществ (Масс-спектры, 1976). Метод масс-спектрометрии основан на пространственном или временном разделении различающихся по массам предварительно ионизированных молекул. Разделение молекул по массам происходит в магнитном поле в условиях высокого вакуума. Масс-спектрометрический анализ сводится к следующим операциям: 1) превращение молекул анализируемого вещества в ионы; 2) создание ионного пучка в электрическом поле; 3) пространственное или временное разделение ионов в магнитном или электрическом поле и 4) измерение интенсивности различающихся по массам компонентов ионного пучка.

Сам масс-спектрометр состоит из источника ионов, масс-анализатора и системы регистрации ионов. Кроме этого масс-спектрометр имеет систему получения высокого вакуума, блоки контроля вакуума, электронные схемы питания, индикатор массовых чисел и т. д. (рис. 33).

Молекулы анализируемого вещества ионизируются в источнике ионов при соударении с испускаемыми накалимым катодом электронами. Образовавшиеся положительно заряженные ионы ускоряются в электрическом поле, вытягиваются в узкий пучок и фокусируются ионно-оптической системой. Проходя через поперечное однородное магнитное поле, ионный пучок разделяется на отдельные ионные лучи, отличающиеся друг от друга отношением массы ионов к их заряду. Используемое в масс-спектрометре однородное магнитное поле, помимо анализирующего действия, производит фокусировку каждой составляющей ионного пучка по направлению их движения. Уравнение ионов в статическом поперечном магнитном поле можно представить в следующем виде:

$$mV = rHe \quad \text{или} \quad m/e = r^2 H^2 / 2U, \quad (2)$$

где m/e — отношение массы иона к его заряду; V — скорость движения иона; H — напряженность магнитного поля; U — напряжение ускорения ионов; r — радиус кривизны траектории движения иона в магнитном поле.

Отсюда выражение для радиуса траектории движения ионов имеет вид

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2m}{e}} U. \quad (3)$$

Пройдя через камеру анализатора, ионный луч через узкую щель в приемнике ионов попадает на коллектор, создавая электрический ток в измерительной цепи. Обычно положение выходной щели источника ионов и входной щели приемника ионов фиксированы. Поэтому для последовательного направления ионов с различной массой на коллектор достаточно изменять ускоряющее напряжение на электродах источника ионов U или напряженность магнитного поля H . Величина ионного тока, создаваемого компонентами с определенной массой, поступающими на коллектор, является мерой содержания данных компонентов (изотопов) в анализируемом веществе. Поскольку величины ионных токов очень малы ($10^{-9} - 10^{-18}$ А), измерение этих токов производится с помощью специальных электрометрических усилителей. Осуществляя путем изменения напряжения магнитного поля непрерывную развертку, можно последовательно регистрировать на диаграмме самопишущего прибора масс-спектр анализируемого вещества. Соответствие пиков полученной диаграммы молекулам определенной массы устанавливаются по индикатору массовых чисел. Сравнивая высоту пиков, определяют соотношение отдельных компонентов, например изотопов ртути в ее парах (рис. 34). Точность измерения при этом не превышает 1% от величины изотопного соотношения.

По аналогии с оптическими системами масс-спектрометр характеризуется величинами разрешающей способности и дисперсии. На рис. 34 показаны результаты измерений, которые подставляются в формулу для расчета разрешающей способности

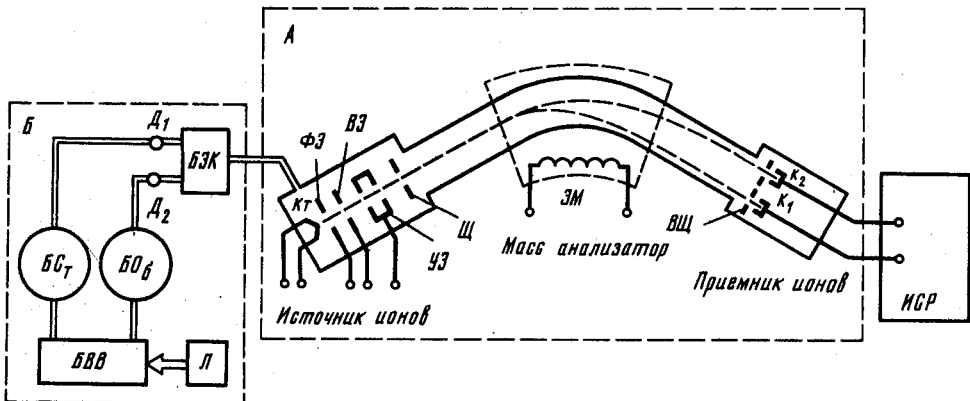


Рис. 33. Упрощенная принципиальная схема масс-спектрометра (А) и системы напуска газов (Б)
 БВВ — блок высоковакуумных вентилях для дозирования газов; БОб — баллон образца; БСТ — баллон стандарта; БЭК — блок электромагнитных клапанов; ВЩ — входные щели; ВЭ — вытягивающий электрод; Д₁, Д₂ — диафрагма; ИСР — измерительная схема компенсации; К₁, К₂ — коллекторы ионных пучков; Кт — катод; Л — устройство для вскрытия ампул с газом; УЭ — ускоряющий электрод; ФЭ — фокусирующий электрод; Щ — выходная щель источника ионов; ЭМ — электромагнит

прибора

$$R = L (M_1 + M_2) / (C_1 + C_2) (M_1 + M_2). \quad (4)$$

Величина разрешающей способности зависит от радиуса траектории ионов, ширины выходной и входной щели источника и приемника ионов, качества фокусировки.

Дисперсия измеряется как расстояние между точками фокусов в плоскости фокусировки для ионов, относительная разность масс которых равна 1% и рассчитывается по формуле

$$D = 0,01 K r_0 \quad (5)$$

где D — дисперсия; K — характеристика магнитного поля; r_0 — радиус центральной траектории ионов.

Кроме этих характеристик, являющихся наиболее важными для приборов газового изотопного анализа, масс-спектрометр характеризуется чувствительностью, которая определяется как отношение количества электрического заряда, поступившего на коллектор, к суммарному объему этого же газа, прошедшего через источник ионов.

Точность определения изотопных соотношений по масс-спектру, регистрируемому с помощью одноколлекторного приемника ионов, составляет $\pm 1\%$, что крайне недостаточно для изучения природных соотношений изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ или $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Так, для определения температур формирования карбонатов по изотопам кислорода с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$ потребовалась точность измерений соотношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ равная $\pm 0,2\%$. Именно для этой цели в масс-спектрометрии были разработаны новые принципы прецизионного измерения изотопных соотношений в газах (McKinney et al., 1950; Устинов, Гриненко, 1965).

Применяемый метод предусматривает одновременную регистрацию двух ионных лучей на двухколлекторном приемнике (рис. 35) и измерение создаваемых ими токов компенсационным способом. Кроме того, применена специальная система поочередного напуска исследуемого газа и стандартного газа с известным соотношением исследуемых изотопов.

Обязательными элементами системы напуска являются: 1) два баллона для напуска исследуемого и стандартного газа; 2) диафрагмы или капилляры, через которые газ из баллонов в определенном режиме натекает в масс-спектрометр; 3) блок электромагнитных клапанов, обеспечивающий поочередность подачи газа образца и стандарта в источник ионов (см. рис. 35).

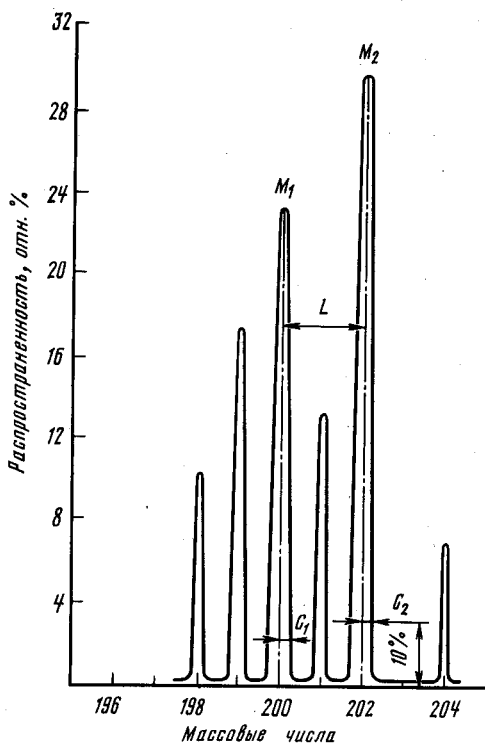
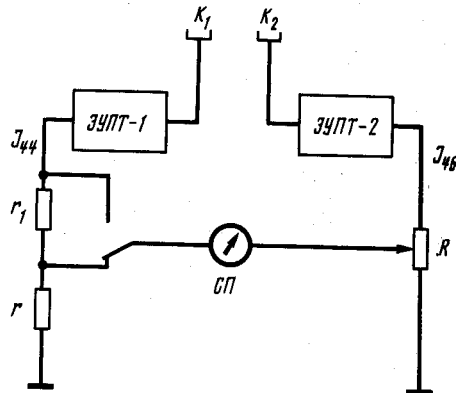


Рис. 34. Диаграмма масс-спектра изотопов ртути

S_1 и S_2 — полуширина на 10/уровне высоты пиков; L — расстояние между центрами симметрии пиков с массовыми числами M_1 и M_2 соответственно

Рис. 35. Блок-схема измерительной системы раскомпенсации

K_1 и K_2 — коллекторы приемника ионов; ЭУПТ-1 и ЭУПТ-2 — электрометрические усилители постоянного тока; СП — самопишущий прибор; r и r_1 — калиброванные сопротивления (r_1 составляет 1% от r)



На рис. 35 приведена блок-схема измерительной системы раскомпенсации. При измерении изотопного состава, например кислорода в углекислом газе, коллектор K_1 служит для сбора ионов с массой 44 а. е. м. (т. е. ионизированных молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, а коллектор K_2 — для сбора ионов 46 а. е. м. (т. е. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$). Токи, возникшие в цепи коллекторов, усиливаются электромеханическими усилителями постоянного тока ЭУПТ-1 и ЭУПТ-2. Выходные токи усилителей подаются на схему компенсации, с которой результирующий сигнал поступает на самописец и регистрируется в виде линии компенсации образца (рис. 36). Затем переключением электромагнитных клапанов системы напуска в масс-спектрометр вводится эталонный CO_2 и на самописце фиксируется новая линия компенсации — линия стандарта. Поочередно меняя напуск образца и эталона, получим серию линий компенсации. Разницу между линиями компенсации можно представить в виде

$$U = (I_{46}/I_{44})_{\text{обр}} \cdot r' - (I_{46}/I_{44})_{\text{ст}} \cdot r, \quad (6)$$

где I_{46} — ток ионов в 46 а. е. м.; I_{44} — ток ионов в 44 а. е. м.; r — сопротивление схемы компенсации.

Вводя искусственный разбаланс в схему компенсации в момент напуска стандартного газа путем изменения r на строго откалиброванную величину (обычно 1%), получаем величину напряжения раскомпенсации

$$\Delta U_{\text{раскомп}} = 0,01 (I_{46}/I_{44})_{\text{ст}}, \quad (7)$$

т. е. получаем масштаб для выражения $(I_{46}/I_{44})_{\text{обр}}$ в виде процентного отклонения от $(I_{46}/I_{44})_{\text{ст}}$. Обычно это отклонение обозначается δ и выражается не в процентах, а в тысячных долях

$$\delta = U/U \cdot 10 = [(I_{46}/I_{44})_{\text{обр}} - (I_{46}/I_{44})_{\text{ст}}] / (I_{46}/I_{44})_{\text{ст}} \cdot 1000\%. \quad (8)$$

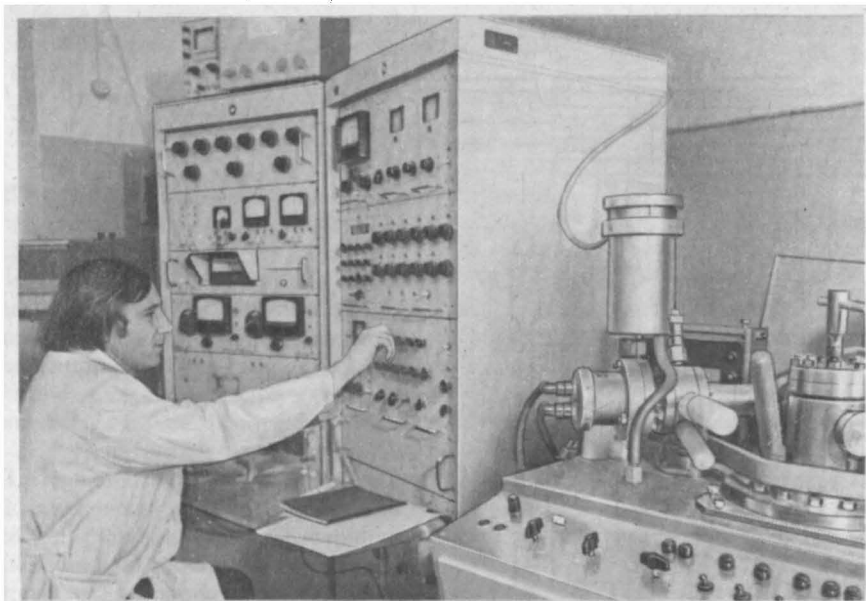


Рис. 36. Масс-спектрометр МИ-1309. Общий вид

Учитывая, что I_{46} и I_{44} пропорциональны интенсивностям ионных токов от ионизированных молекул, содержащих соответственно изотопы ^{18}O и ^{16}O , величина δ может быть представлена в виде

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}/^{18}\text{O}/^{16}\text{O}} \cdot 1000\text{‰} \quad (9)$$

и является конечным результатом измерения на масс-спектрометре. Выражение (9) идентично приводившемуся выше уравнению (1). Величина δ представляет собой относительную разность изотопных отношений в образце и стандарте, выраженную в частях на тысячу (промилле). Например, в образце, имеющем $^{18}\text{O} = +10,0\text{‰}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ по сравнению со стандартом выше на 10‰ или на 1% «тяжелее» стандарта. В общем виде

$$\delta = (R_{\text{обр}}/R_{\text{ст}} - 1) \cdot 1000\text{‰}, \quad (10)$$

где $R_{\text{обр}}$ и $R_{\text{ст}}$ — отношения содержания более тяжелого стабильного изотопа к более легкому и наиболее распространенному изотопу данного элемента в образце и стандарте.

Приборы для изотопной масс-спектрометрии

Из всех масс-спектрометров, предназначенных для изотопного анализа газов, наибольшее распространение получили выпускавшиеся раньше приборы МИ-1305 и МИ-1309. В настоящее время налажен серийный выпуск приборов МИ-1201В и МИ-1330, полностью удовлетворяющих требованиям прецизионного изотопного анализа газов (рис. 37). Масс-спектрометр МИ-1201В по особому заказу может быть укомплектован системой напуска газов СНИ-3, а МИ-1330 — системой СВП-8, которые необходимы при проведении прецизионных измерений изотопного состава газов. Система СНИ-3 (рис. 38) имеет три канала напуска газов с молекулярным режимом натекания. СВП-8 оборудована двумя каналами напуска с вязкостным режимом натекания газов, из-за чего для проведения измерения (исходя из объема линии коммутации) требуется существенно большее количество анализируемого газа по сравнению со СНИ-3. Поскольку при палеотемпературном анализе требуются очень небольшие навески CaCO_3 (до $0,5 \text{ мг}$), возникает необходимость в использовании системы СНИ-3.

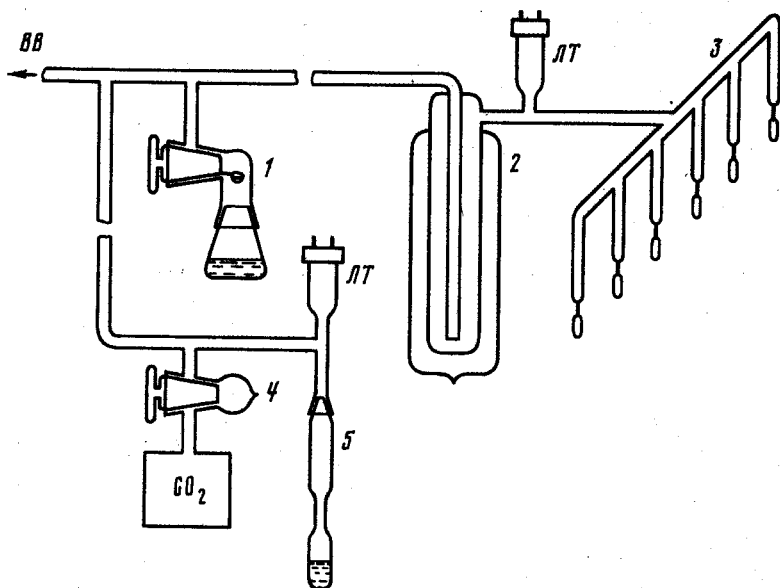


Рис. 37. Схема высоковакуумной установки для разложения проб

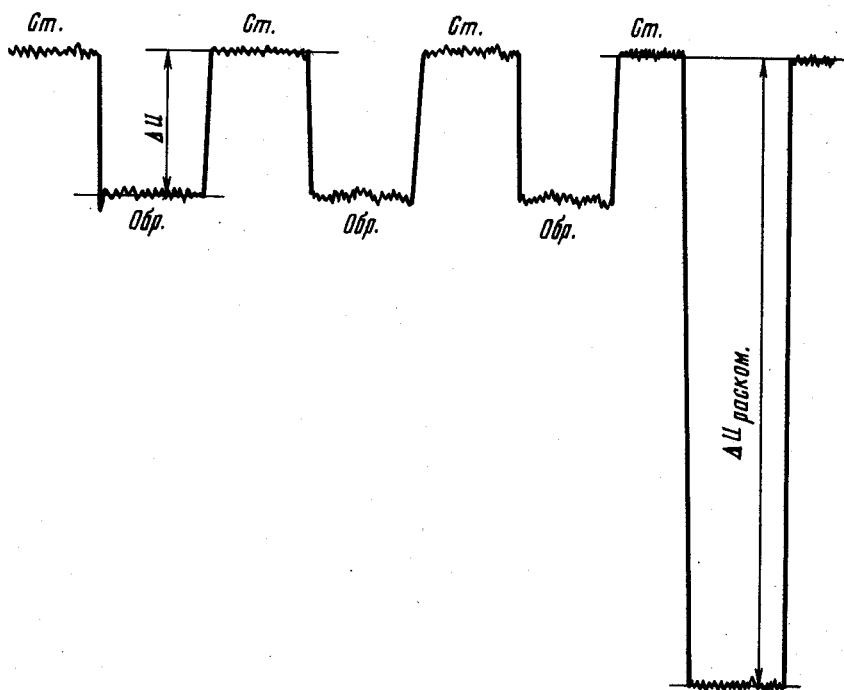
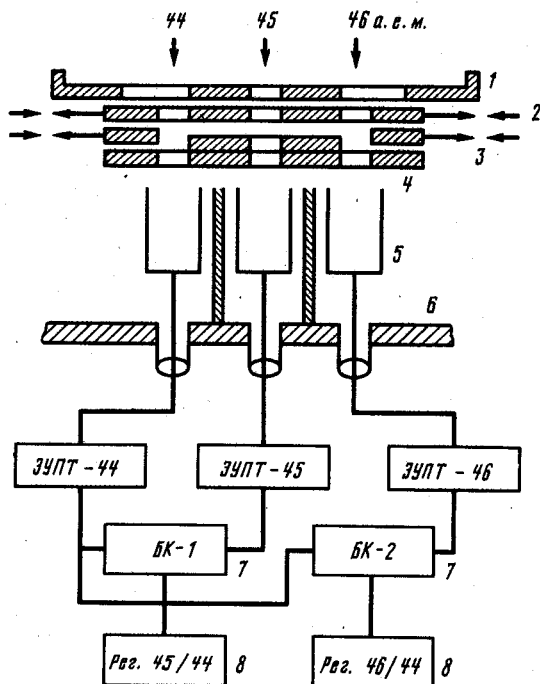


Рис. 38. Диаграмма записи самопишущего прибора при измерении величин методом раскомпенсации

Рис. 39. Схема трехщелевого приемника ионов и раскомпенсации для одновременной регистрации величин ^{18}O (по Игнатьеву и др., 1982)



В последние годы все большее внимание привлекает комплексное изучение $\delta^{18}\text{O}$ совместно с $\delta^{13}\text{C}$ в одних и тех же образцах. Обычно для этого готовят две пробы углекислого газа из одного образца карбоната, которые отдельно анализируют на двух масс-спектрометрах, настроенных для измерения $\delta^{18}\text{O}$ и ^{13}C соответственно. А. В. Игнатьевым совместно с В. П. Стрижовым, В. И. Устиновым и А. Д. Барвинским (1982) разработана методика параллельной регистрации соотношений стабильных изотопов углерода и кислорода в одной пробе углекислого газа. С этой целью сконструирован трехщелевой приемник ионов и модифицирована схема раскомпенсации для одновременной регистрации соотношений атомных масс 45/44 и 46/44 (рис. 39).

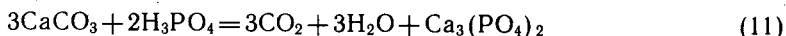
Трехщелевой приемник (см. рис. 39) изготовлен на базе двухщелевого приемника, входящего в комплект МИ-1201. Коллекторы ионов (5) выполнены в виде цилиндра Фарадея глубиной 40 мм и диаметром 5 мм. Правый и левый цилиндры, предназначенные для сборов ионов 44 и 46 а. е. м. соответственно, могут перемещаться с помощью сильфонных механизмов совместно со входными щелями (2) и антикатодными сетками (4). Центральный коллектор, предназначенный для улавливания ионов 45 а. е. м., неподвижен. Между коллекторами введены заземленные экраны для исключения их взаимовлияния и все элементы приемника закрыты экраном (1).

Ширина центральной входной щели постоянна (1,5 мм), ширина боковых щелей регулируется от 0 до 2 мм за счет смещения шторки (3). Выбранные параметры трехщелевой конструкции приемника ионов позволяют проводить измерения соотношений изотопов с относительной разницей масс от 2,2 до 3,55% между центральным и боковыми коллекторами и от 4,4 до 7,1% между боковыми коллекторами. Измерение интенсивности ионных токов проводится на трех электрических усилителях постоянного тока (6), один из которых (ЗУПТ-44) установлен дополнительно к двум входящим в комплект МИ-1201 усилителям и нагружен на блоки компенсации (7). Ко вторым плечам блоков компенсации подсоединены ЗУПТ-45 и ЗУПТ-46. Для выравнивания выходных напряжений на усилителях установлены входные сопротивления в соответствии с природным соотношением молекул с массой 44, 45 и 46 а. е. м.; 4,7, 470 и 1000 гОм соответственно. Величина раскомпенсации соотношений ионов 45/44 и 46/44 а. е. м. между стандартом и образцом фиксируется на двух высокоомных самописцах (8). Для калибровки разницы раскомпенсации в блоках компенсации (7) предусмотрено введение искусственного разбаланса на 10%. В целом принцип работы приведенной выше схемы не отличается от классических схем двухлучевого метода определения величин δ . Однако введение третьего коллектора в приемнике ионов и синтез двух схем раскомпенсации позволили уменьшить в 2 раза количество исследуемого CO_2 и в 2 раза сократить время измерения величин $\delta^{18}\text{O}$ и ^{13}C в CO_2 на переоборудованном приборе МИ-1201.

Получение рабочего газа для изотопной масс-спектрометрии

Рабочим газом для определения ^{18}O и ^{13}C является CO_2 , для $\delta^{34}\text{S}$ — SO_2 , для $\delta^{15}\text{N}$ — N_2 . Способы переведения исследуемых химических элементов из вещества образцов в удобные для масс-спектрометрии газы многообразны. Наиболее устойчивейшей и общепринятой методикой является получение CO_2 для анализа $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ из карбоната путем кислотного разложения. Перевод кислорода в CO_2 из фосфатов (Kolodny et al., 1983), из биогенных силикатов (Labeyrie, Juillet, 1982); получение CO_2 (Craig, 1953; Галимов, 1968; Есиков и др.; 1975; Sofer, 1980) и N_2 (Northfield et al., 1981) для изотопного анализа из органических веществ проводятся в очень ограниченном числе лабораторий. Здесь эти методики не рассматриваются. В литературе подробно описана методика получения SO_2 для определения $\delta^{34}\text{S}$ (Устинов, Гриненко, 1965).

Приготовление углекислого газа из карбоната кальция для наших целей осуществляется, как правило, по методу Дж. Мак-Кри (McCrea, 1950) разложением в 100%-ной ортофосфорной кислоте в вакууме при температуре 25°C . Реакция разложения имеет вид



Очевидно, что только 2/3 кислорода карбоната переходят в CO_2 ; при этом происходит фракционирование изотопов кислорода, которое необходимо иметь в виду при сопоставлении изотопных данных, полученных кислотным разложением карбоната, с данными методик, обеспечивающих полный выход кислорода из карбоната. Коэффициент фракционирования в реакции (11) составляет (Sharma, Clayton, 1965):

$$10^3\ln = \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3 = 10,20\text{‰} \quad (12)$$

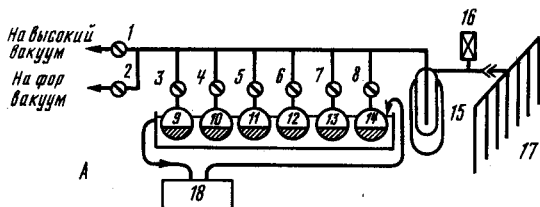
Некоторые исследователи (Walters et al., 1972) проводят реакцию кислотного разложения при 50°C .

Полный выход кислорода из карбоната дает термическое разложение CaCO_3 в вакуумированных стеклянных ампулах в присутствии SnCl_2 при 300°C (Устинов, 1983). Однако в силу больших погрешностей он мало пригоден для наших целей.

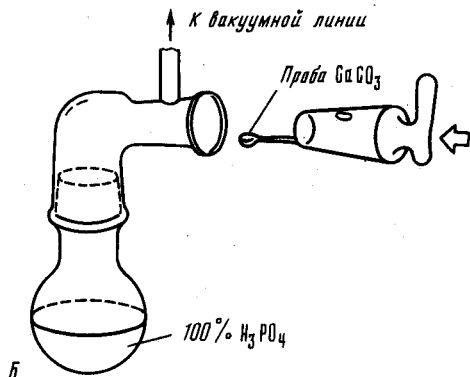
Производительность метода разложения проб CaCO_3 в ортофосфорной кислоте зависит от технических особенностей его реализации. У нас длительное время эксплуатируются две идентичные высоковакуумные установки, полностью выполненные из стекла (рис. 40). Установка состоит из линии откачки высокого вакуума, системы реакторов с угловыми кранами, ловушек, ампульных гребенок и системы термостатирования реакторов (см. рис. 40). Каждый реактор сопряжен с угловым краном, керн которого снабжен стеклянной чашечкой, куда помещается порошкообразная проба CaCO_3 массой 0,5—5 мг. Чашечка припаяна к керну так, что при закрытии крана проба автоматически сбрасывается в реактор с кислотой. Пробы одновременно помещаются в чашечки всех кранов, которые ставятся в положение «открыто». Заправленная система откачивается до 10^{-5} торр и продолжает откачиваться еще в течение 1,5—2 ч для полного удаления воды из находящейся в реакторах кислоты. Затем краны на реакторах закрываются, пробы высыпаются в реакторы, которые остаются закрытыми до полного выделения CO_2 . Как правило, в один из реакторов на каждой линии загружается лабораторный стандарт карбоната для рабочего контроля измерений. Для полного разложения хорошо перетертых в агатовой ступке проб кальцита и арагонита современных и ископаемых раковин достаточно 3 ч. Обычно реакторы оставляют закрытыми на ночь. Однако даже небольшая доломитизация ископаемых кальцитовых скелетов значительно затрудняет разложение проб в H_3PO_4 при 25°C и лишь при повышении температуры реакции до 50°C в течение нескольких часов прекращается выделение пузырьков CO_2 . После завершения реакции CO_2 поочередно выпускается из реакторов. Каждая проба газа очищается от следов воды и кислоты на низкотемпературной ловушке с вакуумным экраном при температуре в рабочем объеме около -40°C . Очищенный CO_2 вымора-

Рис. 40. Схема высоковакуумной химической установки (А) и реактор (Б) для кислотного разложения карбонатов

1—8 — вентили; 9—14 реакторы; 15 — ловушка для очистки CO_2 ; 16 — манометрическая чашка; 17 — ампульная гребенка; 18 — термостат



живается жидким азотом в соответствующую ампулу гребенки, после чего система откачивается на высокий вакуум для удаления несконденсированных газов. Затем ампула отпаивается от системы при помощи горелки и хранится до проведения изотопных анализов. Установка, состоящая из двух линий по шесть реакторов в каждой, позволяет за рабочую смену получить 12 проб CO_2 . Одной ампульной гребенки достаточно для приготовления 60 ампул с CO_2 образцов. В каждом реакторе содержится около 50 мл 100%-ной H_3PO_4 ; замена кислоты производится после 50—60 приготовлений проб карбоната (весом не более 2 мг каждая) на один реактор. Запасы свежей кислоты хранятся под вакуумом. Методика приготовления 100%-ной H_3PO_4 из коммерческой приведена в книге Р. Боуэна (1969).



Стандарты для изотопного анализа

Величины δ являются относительными (10) и сравнение данных разных исследователей возможно только при условии, что они выражены по отношению к единым стандартам.

Кислород. Для кислорода таким стандартом является кальцит ростра белемнита *Belemnitella americana* из формации Пи-Ди (нижний маастрихт Южной Каролины, США). В последние годы для $\delta^{18}\text{O}$ принят стандарт среднеокеанической воды Международного агентства по атомной энергии в Вене: V-SMOW. Тем не менее при изучении карбонатов для целей палеотермометрии $\delta^{18}\text{O}$ традиционно выражают в терминах PDB. Связь между изотопным составом кислорода воды V-SMOW и полностью извлеченного кислорода кальцита PDB имеет вид (Coplin et al., 1983):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0,97002 \delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} - 29,98. \quad (13)$$

Следует помнить, что кислород CO_2 , выделенный из кальцита кислотным разложением с учетом коэффициента фракционирования (12), будет иметь значение $\delta^{18}\text{O} + 41,1\text{‰}$ по отношению к воде V-SMOW.

В расчетах по изотопно-кислородной термометрии карбонатов приходится учитывать изотопный состав кислорода воды, полученный измерением $\delta^{18}\text{O}$ углекислого газа, уравновешенного с образцом воды при 25°C , причем ^{18}O CO_2 определяется относительно PDB (Есиков, 1980). В ряде работ изотопный состав кислорода водного фона при расчете температур выражают тем не менее относительно SMOW, что ведет к появлению систематической ошибки. Величина $\delta^{18}\text{O}$ CO_2 , уравновешенного с водой V-SMOW при 25°C и измеренного относительно CO_2 , выделенного из кальцита PDB кислотным разложением, составляет $0,26\text{‰}$ (Coplin et al., 1983). Следовательно, поправка на водный фон $\delta^{18}\text{O}_b(\text{PDB})$ в палеотемпературных расчетах должна определяться

$$\delta^{18}\text{O}_b(\text{PDB}) = {}^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} 0,26. \quad (14)$$

В процессе исследований в каждой лаборатории используются, как правило, свои рабочие стандарты, состав которых близок к составу изучаемых объектов, что облегчает измерения и повышает их точность. Значения δ лабораторных стандартов должны быть как можно более точно привязаны к международным стандартам. Пересчет значений δ , определенных относительно лабораторного стандарта, к стандарту PDB осуществляется по формуле

$$\delta \text{ PDB} = \delta + (\text{лаб. ст. - PDB}) + 10^{-3} (\text{лаб. ст. - PDB}) \quad (15)$$

В нашей лаборатории измерение $\delta^{18}\text{O}$ морских карбонатов осуществляется относительно межлабораторного рабочего стандарта СИБМ, представляющего собой кальцит раковины современного двустворчатого моллюска *Patinopecten yessoensis* из Уссурийского залива Японского моря (Игнатьев и др., 1980). Его калибровка к PDB по $\delta^{18}\text{O}$ проведена через стандарт

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{СИБМ}} - \text{PDB} = +1,80 \pm 0,07\text{‰} \quad (16)$$

Углерод. Единым международным стандартом для определения $\delta^{13}\text{C}$ является кальцит белемнита PDB. При окончательном расчете $\delta^{13}\text{C}$ следует иметь в виду, что масс-спектрометр вместе с ионами $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$, с массой 45 а. е. м. регистрирует ионы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, обладающие той же массой. Крейгом (Craig, 1957) предложена формула для расчета исправленной за содержание ^{17}O величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{исп}}$.

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{исп})} = 1,0676 \delta^{13}\text{C} - 0,0338 \delta^{18}\text{O} \quad (17)$$

Сера. Международным стандартом $\delta^{34}\text{S}$ является соотношение изотопов $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сере троилита из метеорита «Каньон Дьябло».

Азот. Постоянство и однородность изотопного состава азота земной атмосферы дает возможность использовать его как единый стандарт AIR для определения $\delta^{15}\text{N}$. В соответствии со стандартами, относительно которых они выражены, величины δ часто пишутся как $^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$; $^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$; $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$; $^{34}\text{S}_{\text{MCD}}$; $^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$.

Отбор материала и пробподготовка

В связи с необходимостью решения задач, связанных с восстановлением среды обитания организмов, возникает целый ряд требований к ископаемым остаткам. Во-первых, пригодны для анализа лишь образцы, сохранившие первоначальную изотопную запись, т. е. они не должны нести следов перекристаллизации, окремнения, ожелезнения, выветривания и прочих вторичных процессов. Образец должен быть тщательно очищен от вмещающей породы. Первичность арагонитовых скелетов следует проверять с помощью рентгеноструктурного анализа либо методом окрашивания (Freidman, 1959; Cheetham et al., 1969). Определив содержание вторичного кальцита в первоначально арагонитовом скелете и его изотопный состав (например, по контрольной пробе вторичного минерала из трещин породы, вмещающей окаменелость), можно из расчета простой пропорции определить степень искажения изотопного сигнала. Очевидно, что содержание в пробе арагонита морского происхождения ($\delta^{18}\text{O} = 0,0\text{‰}$) 2% вторичного кальцита, образовавшегося из метеорных вод ($\delta^{18}\text{O} \approx -10\text{‰}$), внесет изменения в изотопный состав кислорода образца близкое к точности измерение ($\pm 0,2\text{‰}$). По возможности следует также проверить под сканирующим микроскопом или с помощью ацетатных реплик первичность микроструктуры скелета, которая может служить обоснованием неизменности изотопной записи (Vuchardt, 1977).

Для удаления инородных частиц из раковинок фораминифер проводится ультразвуковая очистка их скелетов. Согласно В. И. Киселеву (1984), наиболее эффективно эта очистка производится при предварительном окислении содержащегося в камерах раковинок органического вещества с помощью 30%-ного раствора H_2O_2 . Целые скелеты фораминифер и моллюсков измельчают в агатовой ступке до порошкообразного состоя-

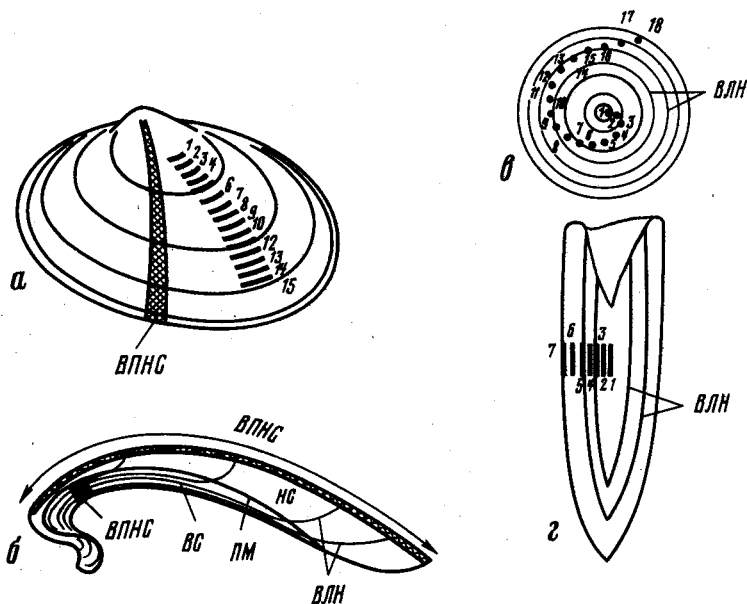


Рис. 41. Схема отбора проб для изотопного анализа карбоната раковины двусторчатых моллюсков (а и б) и белемнитов (в и г)

НС — наружный слой раковины (экостракум), ВС — внутренний слой раковины (эндостракум); ПМ — паллеальный мностракум; ВНС — валовая проба карбоната наружного слоя раковины; ВПНС — адекватная по репрезентативности валовая проба внутреннего слоя. Цифрами показан порядок отбора серии проб из последовательных слоев роста скелета

ния. Пробы из крупных остатков удобнее отбирать с помощью бормашины, поскольку получающаяся пудра уже пригодна для анализа. При отборе локальных проб от целого скелета в целях максимальной представительности пробы следует стремиться к равномерному охвату отбираемым участком максимального числа линий нарастания.

В раковинах моллюсков, сложенных несколькими основными слоями (рис. 41), последние могут различаться между собой по изотопному составу (Keith et al. 1964). Поэтому пробы разработана раковин двусторчатых моллюсков следует отбирать отдельно из наружного и внутреннего слоев (см. рис. 41). Для изучения распределения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в последовательных слоях нарастания, последовательно очень точно с одинаковой дискретностью вдоль линий нарастания отбирается серия проб, на основании которой удастся получить довольно полную картину сезонных изменений факторов среды жизни (см. рис. 41).

Скелеты современных беспозвоночных необходимо очистить от остатков мягких тканей, что не всегда достижимо механическим путем. С этой целью многими исследователями применяется обработка скелетов в 5%-ном растворе гипохлорита натрия (коммерческий Слюгох). Хорошие результаты дает также обработка 30%-ным раствором перекиси водорода, однако в нем может произойти частичное растворение карбоната. Рекомендуется предварительно забуферить раствор перекиси водорода до $\text{pH}=7$ добавлением небольшого количества 10%-ного водного раствора аммиака. Обработка этим раствором перекиси либо этиловым спиртом не вызывает изменений в изотопном составе, тогда как у раковин фораминифер, даже после непродолжительного пребывания в растворе формалина, изотопный состав несколько меняется вследствие избирательного растворения карбоната (Canssen, 1981). Поэтому изучение изотопного состава скелетов, фиксированных в формалине, не рекомендуется.

Не существует единого мнения по вопросу о применении термической обработки образцов в процессе подготовки проб к анализу. С. Эпштейн (Epstein et al., 1951)

обнаружил, что карбонат скелетов разных видов современных морских беспозвоночных, обитавших в одном биотопе, дает расхождения значений $\delta^{18}\text{O}$, значительно превышающие точность результатов, полученных на образцах хомогенных карбонатов. Эти отклонения были отнесены за счет загрязнений биогенного минерала. Единственным способом, который позволил улучшить результаты, оказалось прокаливание образцов в токе гелия при температуре 470°C . Положительный эффект, вызываемый прокаливанием, связывали с выжиганием органического составляющей скелета. Вместе с тем вопрос, каким образом органическое вещество (конхиолин) скелета может влиять на изотопный состав получаемого при кислотном разложении карбоната раковины углекислого газа, остается открытым. Позднее метод термической обработки был модифицирован (Найдин и др., 1956) — прокаливание стали производить в вакууме при 470° . До настоящего времени применяют как прокаливание в токе гелия (Bianucci, Longinelli, 1982), так и в вакууме, причем последнее для арагонитовых скелетов во избежание их перехода в кальцитовые проводят при различных пониженных температурах: 380°C (Cochran et al., 1981); 250°C (Dunbar, Willington, 1981); 200°C (Wefer, Killinglei, 1980) и др. Однако, последние исследования дали отрицательные результаты (Forster et al., 1973; Игнатъев и др., 1980; Горбаренко и др., 1982; Taylor, Ward, 1983).

Обычно при прокаливании биогенные карбонаты обедняются изотопами ^{18}O и ^{13}C , что вероятно, является не столько следствием очистки от органических примесей, сколько изотопного обмена между минералом и изотопически легким CO_2 и, возможно, H_2O , образующимися при сгорании конхиолина. Так, удаление органического вещества из арагонитовых скелетов современных склерактиний в низкотемпературной плазме (Swart, Coleman, 1980) не изменяло изотопных соотношений по сравнению с контрольными образцами, тогда как прокаливание богатых органикой скелетов современных мшанок в токе гелия при 470°C вызывало сдвиги $\delta^{18}\text{O}$ до $3,4\text{‰}$ (Forester et al., 1973). В нашей лаборатории проводился опыт по прокаливанию в вакууме при 470°C арагонита раковины двустворчатого моллюска с примесью измельченного конхиолина периостракума (25% по весу) той же раковины (Горбаренко и др., 1982). Различия по $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ между прокаленной смешанной пробой и чистым непрокаленным контрольным образцом арагонита составили $3,4\text{‰}$ и $6,2\text{‰}$ соответственно, тогда как состав непрокаленной смешанной пробы практически не отличался от контрольного образца.

Таким образом, очевидно, что термическая очистка биогенных карбонатов от органических примесей в действительности приводит лишь к искажению изотопной записи. Кстати, сама постановка проблемы специальной очистки скелетных карбонатов в свете современных данных представляется ошибочной. Обнаруженные С. Эпштейном с коллегами (Epstein et al., 1951) различия по ^{18}O между скелетами животных различной таксономической принадлежности скорее могли быть вызваны экологическими особенностями роста раковин у разных видов либо биологическим фракционированием изотопов (Кияшко, 1982; Dunbar, Wefer, 1984), нежели «загрязнением» скелетного вещества органическими компонентами.

Завершая эту главу, авторы считают, что рассмотренный ими метод, по всей видимости, является наиболее дорогим и технически сложным. Однако информация о прижизненной среде обитания вымерших организмов, которую может дать изотопная масс-спектрометрия кислорода, углерода, азота и серы, в большинстве случаев не может быть получена другими методами.

Проведение изотопных анализов возможно только в специальной масс-спектрометрической лаборатории. В настоящее время у нас в стране лишь в единичных масс-спектрометрических лабораториях спорадически выполняют изотопный анализ кислорода и углерода карбонатов. Все оборудование для химической подготовки проб, а при отсутствии заводской системы напуска газов (СНИ-3) и система напуска газов изготавливается силами лаборатории на основе высоковакуумных постов, что сопряжено с большим объемом стеклодувных и других специальных работ. Для эксплуатации масс-спектрометра требуется штат высококвалифицированного технического персонала.

Раздел III

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА СКЕЛЕТНОГО ВЕЩЕСТВА

Глава I

ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

В палеонтологии и в палеобиогеохимии данные оптической микроскопии используются практически на всех этапах исследования — от пробоподготовки до изучения вещественного состава и микроструктуры скелетных тканей палеонтологических остатков. Наиболее широко оптическая микроскопия применяется для изучения микроскопического строения скелетов беспозвоночных. Не менее важно и изучение вещественного состава окаменелостей с помощью оптического микроскопа, выявление различных вторичных минеральных образований, изучение диагенетических преобразований скелетного вещества, явлений замещения раковинного вещества различными минералами, процессов гипергенетических изменений скелетов, а также многих других явлений и процессов, без знания которых невозможно дать оценку вещественного состава палеонтологических объектов.

Физические основы метода

В основе рассматриваемого метода лежат законы физической и геометрической оптики, а также кристаллооптики, подробно изложенные в целом ряде специальных руководств (Ландсберг, 1980; Оникенко, 1971; Скворцов и др., 1969; Татарский, 1968; Четвериков, 1949; и др.). Поскольку большинство палеонтологических объектов имеет кристаллическое строение, важное место в оптической микроскопии отводится понятиям кристаллооптики, на некоторых из них мы кратко остановимся.

Общеизвестна двойственная природа света. С одной стороны, это корпускулярное излучение, а с другой — излучение волновое, электромагнитное. В микроскопии большинство явлений трактуется с позиций волновой природы света. Световые электромагнитные колебания совершаются перпендикулярно направлению распространения световой волны. При этом различается естественный (обыкновенный) свет, у которого колебания происходят во всех направлениях в плоскости, перпендикулярной к направлению его распространения, и поляризованный свет, которому свойственно одно определенное направление колебаний в такой же плоскости, перпендикулярной к направлению его распространения. Одним из наиболее важных понятий, отражающих оптические свойства минерала, является показатель преломления (n), под которым понимается отношение скорости света в воздухе или вакууме (c_1) к скорости света в данной среде (c_2), т. е. $n = c_1/c_2$. Для каждого минерала характерны определенные показатели преломления.

По своим оптическим свойствам все вещества подразделяются на изотропные и анизотропные. К изотропным относятся вещества, у которых внутри скорость распространения света во всех направлениях одинакова и коэффициент преломления для всех направлений постоянен. К этой группе принадлежат минералы с кубической кристаллической решеткой (флюорит, галит, сильвин, пирит, магнетит и др.) и все аморфные вещества (опал, уголь, янтарь и др.). У анизотропных веществ скорость распространения света меняется в зависимости от направления. Соответственно в зависимости от направления у них меняется и коэффициент преломления. К этой группе относятся минералы с кристаллической решеткой средних и низших сингоний. При прохождении через такие кристаллы свет испытывает двойное лучепреломление, состоящее в разложении входящей естественной световой волны на две плоскополяризованные волны, колебания которых совершаются в двух взаимно перпендикулярных

направлениях и одновременно перпендикулярны направлению их распространения. Скорость распространения этих двух волн в анизотропных средах различна. Направление, в котором не происходит двойного лучепреломления, называется оптической осью кристалла. В зависимости от числа осей кристаллы подразделяются на одноосные и двухосные. К одноосным относятся кристаллы средних сингоний: тригональной, тетрагональной и гексагональной. Для определения соотношений показателей преломления обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей используется оптический знак. У положительных кристаллов $n_e > n_o$, у отрицательных $n_e < n_o$. К двухосным относятся кристаллы низших сингоний: ромбической, моноклинной и триклинной. У этих кристаллов имеется два направления, по которым не происходит двойного лучепреломления, т. е. две оптические оси, располагающиеся в главном сечении индикатриссы $N_g N_p$ под углом ($2V$) друг к другу. Оптической индикатриссой называется вспомогательная поверхность, построенная на величинах показателей преломления, отложенных в направлении колебания электрического вектора соответствующей световой волны. Индикатрисса является пространственным изображением оптических свойств кристаллов — показателей преломления и направления светового колебания для той же волны. Форма индикатриссы зависит от симметрии кристалла. У кристаллов кубической сингонии индикатрисса имеет форму шара с радиусом, пропорциональным величине показателя преломления. Средней сингонии свойственна индикатрисса в форме эллипсоида вращения, ось вращения которого соответствует показателю преломления, совпадающему с единичным направлением в кристалле. У кристаллов низшей сингонии она имеет форму трехосного эллипсоида с тремя неравными взаимно перпендикулярными осями, соответствующими одному из главных показателей преломления.

Аппаратура

Конструкция современных микроскопов довольно разнообразна, что определяется их целевым назначением. Тем не менее каждый микроскоп имеет следующие основные узлы: объективы, окуляры, конденсор либо опак-иллюминатор, штатив или корпус, предметный столик, тубус, устройство для крепления объективов, механизмы грубой и точной фокусировки. Все эти узлы присутствуют в биологическом микроскопе, используемом в палеонтологии для изучения микроструктур. Для изучения минералогии палеонтологических объектов необходим поляризационный микроскоп. С его помощью благодаря наличию у него двух призм Николя можно определять оптические константы минералов. Одна из призм (поляризатор) находится под предметным столиком, а другая (анализатор) — в тубусе микроскопа между окуляром и объективом.

Все поляризационные микроскопы имеют вращающийся предметный столик с лимбом для измерения поворота углов, устройство для центрирования микроскопа, приспособление для коноскопического наблюдения в сходящемся свете. Наиболее совершенными из отечественных приборов являются поляризационные микроскопы марки «ПОЛАМ-111», «ПОЛАМ-112» производства Ленинградского оптико-механического объединения (ЛОМО). Широко используются микроскопы МИН-10, МИН-8, МП-2, МП-3 и др., различающиеся в основном устройством штатива, осветительной системы и возможностями фотографирования исследуемых объектов. Так, поляризационный микроскоп МИН-8 имеет жесткий тубусодержатель и встроенный осветитель с лампой мощностью 20 Вт. Фокусировка осуществляется перемещением предметного столика. Для центрирования служит шлицевое устройство. В тубусе микроскопа смонтирована ирисовая диафрагма для выделения коноскопируемого зерна и линза Бертрана, механизм которой позволяет центрировать ее и производить фокусировку на выходной зрачок объектива. В головке тубусодержателя размещен револьвер с интерференционными светофильтрами, с помощью которых можно проводить наблюдение в монохроматическом свете. Обычные и планохроматические объективы с апертурами от 0,1 до 1,25 совместно с окулярами обеспечивают общее увеличение от 17,5 до 1350. В оптической системе

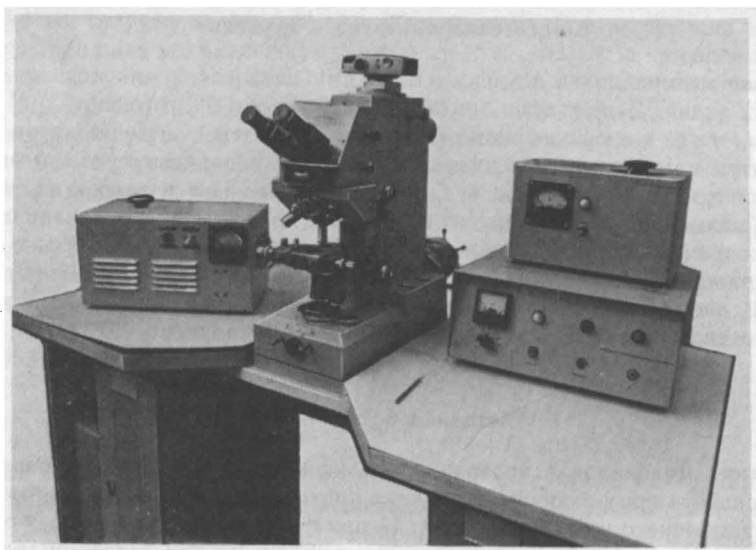


Рис. 42. Микроскоп биологический исследовательский МБИ-15. Внешний вид

поляризационного микроскопа «ПОЛАМ-С» много общего с МИН-8, но имеются и определенные отличия. Так, штатив имеет современную форму, повышенную жесткость; используется специальный осветитель, закрепленный на штативе микроскопа. Различные способы освещения объекта осуществляются с помощью поляризационного конденсора. Для предохранения шлифа от повреждений короткофокусные объективы с 40- и 60-кратным увеличением снабжены пружинящей оправой. Некоторые микроскопы этого типа имеют бинокулярный тубус, дающий рельефное изображение объекта, и вращающийся револьвер с объективами.

На любой вращающийся столик поляризационного микроскопа можно укрепить универсальный федоровский столик, позволяющий точно определять оптическую ориентировку минералов, оптический знак, угол оптических осей, плеохроизм, дисперсию, светопреломление и т.д. Универсальный столик позволяет вращать объект относительно четырех или пяти осей таким образом, что он приобретает различную ориентировку без смещения центра из поля зрения. Детальные разъяснения способов установки объектов и работы с ними на универсальном столике изложены В. С. Соболевым (1964).

Наиболее удобны универсальные микроскопы, предназначенные для изучения прозрачных и непрозрачных объектов всеми широко применяемыми ныне методами. К ним относится биологический исследовательский микроскоп МБИ-15 (рис. 42), на котором можно изучать объекты в светлом и темном поле методами фазового и интерференционного контрастов в поляризованном свете, в режиме ультрафиолетового освещения. Вся оптическая система микроскопа смонтирована в корпусе прибора, благодаря чему переход от одного метода исследования к другому производится путем переключения соответствующих рукояток и тумблеров. Микроскоп имеет три источника света: лампу накаливания, ртутную и импульсную лампы. Широкий диапазон увеличений прибора (от 32 до более чем 2000) обеспечивается большим набором планатических, планохроматических объектов и эпиобъективов. Для фотографирования используются две сменные съемные камеры для узкой (24 × 36 мм) пленки и для пластинок (9 × 12 см). Съемка значительно облегчается благодаря автоматическому направлению экспозицией.

Детальное описание устройства микроскопов и правила обращения с ними приводятся в инструкциях, прилагаемых к каждому прибору, а также в специальных руководствах Мильнер 1968; Сахарова, 1970; Соболев, 1964 и др.).

Подготовка объектов к изучению

Подготовка материалов к изучению методами оптической микроскопии зависит от поставленных задач. Существуют три основных способа подготовки.

1. Изучение микрообъектов в различных препаратах, которые готовятся путем помещения исследуемых объектов в различные среды (иммерсионные жидкости, консервирующие среды и т. п.). 2. Изучение в шлифах. Из раковин моллюсков, брахиопод, скелетов других беспозвоночных, костей и покровов позвоночных готовятся прозрачные шлифы толщиной от 0,03 мм и менее. 3. Изучение реплик. Реплики, отражающие мельчайшие детали микроструктуры, изготавливаются на базе целлюлозной либо ацетатной пленки или же коллодия. Более подробно методика пробоподготовки изложена в специальной работе (Методика..., 1973).

Методика исследования

Диагностика минералов в прозрачных шлифах проводится путем определения их оптических свойств при различных условиях прохождения света через оптическую систему поляризационного микроскопа, т. е.: 1) при прохождении света через один николю; 2) при прохождении света через скрещенные николи; 3) при сходящемся свете.

При одном николе исследуют цвет, плеохроизм, форму, характер спайности и относительную величину показателя преломления минерала (определение абсолютной величины показателя преломления проводят иммерсионным методом, подробно изложенным в уже цитированном руководстве М. С. Сахаровой и Ю. А. Черкасова).

При скрещенных николях возможно не только определение ряда диагностических признаков, но и измерение констант, позволяющих судить об особенностях химического состава минералов. При скрещенных николях определяют наивысшую интерференционную окраску и величину двойного лучепреломления, характер угасания и угол угасания, знак удлинения минерала и плеохроизм.

В сходящемся свете, изучая фигуры интерференции, определяют осность и величину угла оптических осей минералов, для более точных определений используется универсальный столик (более подробное описание методики диагностики минералов приводится в специальных руководствах, — см.: Мильнер, 1968; Оникиенко, 1971; Соболев, 1964; Четвериков, 1949).

Непрозрачные минералы изучаются в отраженном свете с помощью специального осветителя (опак-иллюминатора), микрофотометр-окуляра или фотоэлемента. Измеряют показатель отражения (соотношение между отраженным от минерала и падающим светом). Определение показателя отражения вместе с данными определения прочих свойств (твердость, цвет, отношение к реактивам и др.) дают возможность определить даже мельчайшие включения рудных минералов (Безсмертная и др., 1973).

Оптические свойства некоторых минералов

В процессе формирования живыми организмами неорганических соединений создаются продукты биоминерализации — минералы и минеральные агрегаты, слагающие скелеты организмов. Биогенные минералы в своем большинстве являются метастабильными, неспособными к длительному существованию в условиях сильного воздействия новой для них внешней неорганической среды, окружающей их после смерти и разложения организмов. В настоящее время известно около 30 минералов, которые образуются организмами и являются составной частью сложных органо-минеральных комплексов. Оптически монокристаллы их могут более или менее соответствовать кристаллам этих же минералов неорганического происхождения (Барсков, 1982; Lowenstam, 1981). Скелеты большинства современных и древних организмов построены из плохо растворимых в воде окислов и солей неорганических кислот в сочетании с органической матри-

цей и кутикулой (наружной мембраной). Среди окислов, участвующих в построении скелетов, ведущая роль принадлежит кремнезему ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), а из солей преобладают карбонаты и фосфаты кальция [CaCO_3 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (F, Cl, OH)] хотя встречаются и другие соли (MgCO_3 ; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; SrCO_3 ; BaSO_4 ; CaF_2) (Колесников, 1974). Кроме основных минералов, встречаются отдельные небольшие включения других минералов — циркона, глауконита, халькозина, сфалерита, пирита, марказита, магнетита, гематита, касситерита, пиролюзита, корунда, ильменита, рутила и др., присутствие которых может быть связано как с прижизненным захватом, так и с замещением основного минерала скелета в процессе диагенеза.

Ниже следует описание некоторых наиболее распространенных минералов биогенного и неорганического происхождения, встречающихся в скелетных остатках. Данные о них почерпнуты из ряда опубликованных руководств (Безсмертная, 1973; Бетехтин, 1950; Винчелл, 1953; Костов, 1961; Трегер, 1980; и др.).

Окислы

Биогенные минералы этой группы представлены продуктами бактериальной жизнедеятельности (природные соединения железа, марганца), а также скелетными образованиями одноклеточных водорослей, радиолярий, фораминифер, губок, аннелид и других животных (Кузнецов и др., 1962; Lowenstam, 1981).

Опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) — аморфная кремнекислота с переменным содержанием воды до 10%, изредка до 34%. Способен терять воду при обычной температуре. Часто содержит примеси гидроокислов Fe, Mn, Al, органических веществ, иногда CaO, MgO, изредка щелочей в виде NaF (до 7%). Общее содержание примесей достигают 10%. Обычно встречается в виде плотных стеклоподобных масс. Уд. вес 1,9—2,5; твердость от 5 до 6; в шлифе бесцветен, с отрицательным рельефом, $n = 1,40 - 1,46$ (меняется в зависимости от содержания воды). Оптически изотропен, но иногда вследствие внутренних напряжений обнаруживает двупреломление, давая черный крест с отрицательным знаком. Растворяется в HF и KOH. После потери воды переходит в халцедон или мелкоагрегатный кварц, тремолит, кристобалит.

Кварц (SiO_2). Сингония гексагональная. Для неброгенных кристаллов характерны жидкие включения воды, CO_2 , углеводородов, встречаются твердые включения рутила, турмалина, эпидота, актинолита, хлорита и др. Кристаллы призматические, обычны двойники, но в шлифах наблюдаются редко. Спайность отсутствует. Уд. вес 2,65; твердость 7. Не растворяется в кислотах за исключением плавиковой. Одноосный, положительный, с низким рельефом и слабым двупреломлением; $n_0 = 1,544$; $n_e = 1,553$, $n_e - n_0 = 0,009$. В шлифе бесцветен, но часто содержит включения, придающие ему различную окраску. Очень устойчив.

Халцедон (SiO_2). Эпигенетический минерал, встречающийся в скелетных остатках. Волокнистая форма кварца. Содержит опал и другие примеси. Образует сферолитовые и натечные формы. Уд. вес 2,55—2,63. Твердость 6. Одноосный, $n_0 = 1,536$, $n_e = 1,530$. Волокна халцедона могут иметь различное удлинение вдоль оси, перпендикулярно ей или под углом к ней 30° . Соответственно первые два типа имеют прямое погасание, третий погасает под углом 30° (лютецит). Первый обладает положительным удлинением (кварцин), второй — отрицательным (кристобалит). Комбинация этих двух типов дает удлинение \pm .

Кристобалит (SiO_2). Сингония псевдокубическая, уд. вес 2,33; твердость 6—7. Растворяется только в HF. Одноосный, отрицательный со слабым рельефом и очень слабым отрицательным двупреломлением, бесцветный; $n_0 = 1,487$, $n_e = 1,484$, $n_e - n_0 = 0,003$. Участками может быть двухосным. Обычны полисинтетические двойники. Характерно чешуйчатое строение, видимое при больших увеличениях. Метакристобалит — изотропная форма, $n = 1,486$. Волокнистый кристобалит — люссатит имеет положительное удлинение волокон; люссатин — имеет отрицательное удлинение волокон.

Из окислов других элементов в клетках бактерий, в ископаемых раковинах двуствор-

чатых моллюсков, в панцирях членистоногих и других беспозвоночных наиболее часты минералы железа — магнетит, гематит и лимонит.

Магнетит (Fe_3O_4). Содержит 31,03% FeO и 68,97% Fe_2O_3 . Может содержать примеси Mg, Mn, Zn, Ni, Pb, V, Ti. Сингония кубическая. Кристаллы обычно октаэдрические, ромбододекаэдрические, редко кубические. Встречаются плотные пластинчатые или зернистые агрегаты. Двойники по 111. Уд. вес 4,5—5,3; твердость 5,5—6,5. $FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ сильно магнитны. Растворяется в HCl. Непрозрачный или почти непрозрачный. Цвет черный, буровато-черный. Цвет в проходящем свете темный, красновато-бурый, иногда бурый, желтый. Изотропный, $n = 2,3—2,42$. В шлифе в косом отраженном свете сине-стальной (чистый магнетит). При окислении магнетита образуется мартит (псевдоморфоза гематита по магнетиту). При восстановлении гематита образуется мушкетовит. Окисляясь переходит в гематит и лимонит.

Гематит (Fe_2O_3). Сингония тригональная — устойчивая, кубическая — неустойчивая. Форма кристаллов ромбэдрическая, пластинчатая, таблитчатая. Полисинтетические двойники; агрегаты — скрытокристаллические, листоватые, чешуйчатые и волокнистые. Могут присутствовать примеси Ti, Mg, иногда H_2O . Спайность отсутствует. Растворяется в HCl. Уд. вес 5,00—5,3. Твердость 5—6. В шлифе непрозрачный, в отраженном свете имеет металлический или черный цвет. Одноосный, отрицательный, $n_o = 3,22—2,91$, $n_e = 2,94—2,69$, $n_o - n_e = 0,28—0,21$. Красные разновидности обладают слабым плеохроизмом: N_o — коричнево-красный; N_e — желтовато-красный. Гематит переходит в магнетит, сидерит, лимонит, пирит и др.

Лимонит ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) — общее название гидратированных окислов железа. Обычно аморфный. Плотный, порошокватый, растворяется в HCl. Изотропный. Уд. вес 2,7—4,3. Твердость около 4; n около 2,0—2,1. В шлифе желтый, до буроватого. **Гётит ($HFeO_2$)** — главный компонент лимонита. Кристаллы — призмы, таблички, чешуйки. Спайность совершенная. Уд. вес 3,3—4,28. Оптически отрицательный, $n_g = 2,415$, $n_m = 2,409$, $n_p = 2,75$, $2V = 23^\circ$. Плеохроирует: N_g — оранжево-желтый, N_m — коричнево-желтый, N_p — желтый. В аншлифе плохо плеохроирует, сильно анизотропный, с сильными внутренними рефлексамии.

Карбонаты

Карбонатные соединения различных элементов являются одним из наиболее широко распространенных скелетообразующих материалов. Среди них особое место занимают карбонаты кальция, слагающие скелетные образования морских водорослей, фораминифер, губок, кишечнополостных, мшанок, брахиопод, моллюсков, членистоногих, иглокожих и хордовых. Наиболее обычным материалом скелета являются нестабильные карбонаты кальция (фатерит, арагонит, высокомагнезиальный кальцит). Стабильный низкомагнезиальный кальцит как скелетообразующий минерал имеет ограниченное распространение и встречается у некоторых пелагических фораминифер, замковых брахиопод, пектиноидных и устричных двустворчатых моллюсков, возможно, у некоторых древних головоногих моллюсков и др.

Существует ряд устойчивости различных модификаций карбоната кальция в условиях биосферы в порядке ее возрастания: аморфный (гель), фатерит (гексагональный), арагонит (ромбический), кальцит (тригональный).

Аморфный карбонат кальция. Оптически изотропен. Очень неустойчив, легко переходит в кальцит или арагонит. Иногда встречается в скелетах двустворчатых моллюсков и некоторых других беспозвоночных.

Фатерит ($CaCO_3$). Сингония гексагональная, часто кристаллизуется в виде гексагональных чешуек. Уд. вес 2,25—2,45 (2,54). Одноосный, положительный, $n_e = 1,650$, $n_o = 1,550$, $n_e - n_o = 0,100$. В обычных условиях легко переходит в кальцит.

Арагонит ($CaCO_3$). Сингония ромбическая. Форма кристаллов разнообразная; часто кристаллы длиннопризматические, игольчатые, долотообразные. Весьма распространены двойники сростания и прорастания по 110. Несдвойникованные кристаллы встре-

чаются редко. Спайность несовершенная по 010 и 110, редко наблюдаемая в шлифе вследствие образования минералом волокнистых, столбчатых, шаровидных, пизолитовых либо оолитовых агрегатов. Уд. вес 2,94—2,95; твердость 3,5—4. Двуосный, оптически отрицательный; удлинение отрицательное. $2V=18^\circ$; $n_g^1=1,685-1,686$, $n_m=1,680-1,681$, $n_p=1,530-1,531$, $n_g-n_p=0,155-0,156$, $n_g=1,681-1,685$. Часто содержит примеси Pb (до 4,5%), Ba, Mg (не более 1%), Fe, Zn. Повышенное содержание Sr (до 5,6%) увеличивает стабильность арагонита. Примеси в арагоните меняют его показатели преломления и удельный вес. Образует псевдоморфозы по гипсу и целестину. В процессе диагенеза скелетного вещества переходит в кальцит, замещается другими минералами либо растворяется.

Кальцит (CaCO_3). Сингония тригональная. Форма кристаллов самая разнообразная (насчитывается более 600 форм). Преобладают призматические, таблитчатые, ромбоэдрические, реже — скаленоэдрические кристаллы. Весьма обычны двойники. Встречается в виде параллельных и субпараллельных сростков, волокнистых масс, сталактитовых, оолитовых, кораллообразных или землистых агрегатов. Спайность совершенная по 1011. Уд. вес 2,715; твердость 3. Оптически одноосный, отрицательный. Удлинение отрицательное, $n_o=1,658$, $n_e=1,486$, $n_o-n_e=0,172$ (очень высокое); $n_e'=1,566$ на спайной плоскости по 1011. Встречаются примеси Mg, Mn, Fe (до 8%) и Sr, Co, Zn, Ba, Pb (до 2%). Нередко кальцит образует параморфозы по арагониту. Кальцит раковин может содержать более 2% примеси магнезита, что понижает его стабильность.

Магнезит (MgCO_3). Сингония тригональная. Обычно встречается в виде плотных скрытокристаллических фарфоровидных масс или зернистых агрегатов. Спайность совершенная по 1011. Уд. вес около 2,96; твердость 4—4,5. Оптически одноосный, отрицательный; $n_o=1,700-1,719$ (железосодержащий), $n_e=1,509-1,527$ (железосодержащий), $n_o-n_e=0,191-0,192$; $n_e'=1,602$ по 1011. В шлифе бесцветный, редко коричневый. Встречаются примеси Fe, Ca, Mn, Ni, Zn, Co, реже Cu и Cd. Магнезит, содержащий до 5% кобальта плеохроирует в красных и пурпурных тонах. Часто в силу изоструктурности, присутствует совместно с кальцитом.

Стронцианит (SrCO_3). Изоструктурен с арагонитом, морфологически на него похож и образует аналогичные двойники. Отличается совершенной спайностью. Уд. вес 3,71—3,76; твердость 3,5—4. При сильном накаливании вспучивается. Окрашивает пламя в кармино-красный цвет. Оптически двухосный, отрицательный; $n_g=1,668$, $n_m=1,667$, $n_p=1,520$, $2V=7^\circ$. Содержит примеси Ca и Ba.

Витерит (BaCO_3). Изоструктурен с арагонитом и сходен с ним морфологически. Двойникование всегда по 110, в результате чего образуются псевдогексагональные дипирамиды. Спайность совершенная по 010. Уд. вес 4,20—4,29; твердость 3—3,5. Двухосный, отрицательный, $n_g=1,677$, $n_m=1,676$, $n_r=1,529$, $n_g-n_p=0,148$, $2V=16^\circ$. Легко сплавляется в прозрачное, после охлаждения — эмалевидное стекло. Пламя окрашивается в характерный желто-зеленоватый цвет. При добавлении нескольких капель H_2SO_4 выпадает осадок BaSO_4 .

Фосфаты

Как скелетообразующий материал беспозвоночных организмов фосфаты имеют значительно меньшее значение, нежели карбонаты и окислы, являясь, однако, важнейшим компонентом скелета позвоночных. Биологическое и биогеохимическое значение этих соединений весьма велико. Биогенные фосфаты в Мировом океане в растворенном и мелкодисперсном виде являются неременной составляющей трофической цепи, в значительной мере определяющей возможности развития фитопланктона, как одного из ведущих звеньев этой цепи. Как составная часть организма фосфаты обнаружены у бесскелетных простейших, в грибах (даллит). Они участвуют в строении скелета брахиопод, моллюсков и хордовых (апатит, франколит, реже — брусит). (Lowenstam, 1981). В процессе диагенеза арагонитовые раковины моллюсков, скелеты губок и кораллов, сложные нестабильными карбонатами кальция, фосфатизируются, при чем этот про-

цесс может охватить и вмещающую породу, приводя к образованию сливных фосфоритовых плит. Известно, что фосфаты могут служить хорошими индикаторами трофических условий бассейна и развития в нем апелинга (Бушинский, 1976).

Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$. Фторапатит: $\text{CaO} - 55,5\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 42,3$, $\text{F} - 3,8$; хлорапатит: $\text{CaO} - 53,8\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 41,0$; $\text{Cl} - 6,8\%$. Кальций может частично замещаться Mn , Sr , Ce (до 5%), меньше Na , K , Mg , Fe , C , Al . Фтор или хлор могут частично замещаться CO_3 , OH , C ; фосфор — As . Сингония гексагональная. Кристаллы короткопризматические, игольчатые, реже — таблитчатые. Агрегаты тонкокристаллические, скрытокристаллические, землистые иногда поперечножилковатые. Спайность по 0001, несовершенная. Уд. вес около 3,18; твердость 5. Растворяется в HNO_3 , HCl и H_2SO_4 . Порошок, смоченный в H_2SO_4 , окрашивает пламя в голубовато-зеленый цвет. Как и у всех фосфатов, азотнокислый раствор с молибденовокислым аммонием дает реакцию на фосфор. В шлифах бесцветный, иногда коричневатый, красноватый, серо-черный от включений. Оптически отрицательный, одноосный, иногда слабодвухосный с величиной $2V$ до 20° ; $n_0 = 1,633$ (фторапатит), $1,667$ (хлорапатит); $n_e = 1,630$ (фторапатит), $1,664$ (хлорапатит); $n_0 - n_e = 0,003$; иногда аномальный — угасает участками. Удлинение отрицательное.

Франколит — $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4) [\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{CO})_3\text{O}]$ — аналогичен апатиту; $n_0 = 1,627 - 1,631$, $n_e = 1,614 - 1,624$, $2V = 0 - 36^\circ$, часто оптически двухосен.

Даллит (син. коллофан). Уд. вес 2,93; $n_0 = 1,603$, $n_e = 1,598$, $n' = 1,619 - 1,628$.

Брушит $(\text{CaH}(\text{PO}_4) 2\text{H}_2\text{O})$. Сингония моноклиная, кристаллы тетраэдрической формы. Уд. вес 2,25—2,33. Оптически положительный; $n_0 = 1,551$, $n_p = 1,539$, $2V = 86^\circ$

Вивианит $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O})$. Сингония моноклиная; кристаллы призматические, уплощенные. Спайность совершенная. Уд. вес 2,68; твердость 1,5—2. Оптически положительный, $n_g = 1,629 - 1,675$, $n_m = 1,579 - 1,616$, $2V = 83 - 63^\circ$ для неокисленных и окисленных вивианитов соответственно с $\wedge N_g = 28^\circ$, плеохроизм по N_p голубой, синий и индиговый, по N_m бледный, желтовато-зеленый и зелено-желтый, по N_g бледный желтооливковый.

Сульфаты

По сравнению с карбонатами и фосфатами сульфаты имеют значительно меньшее распространение в скелетных тканях организмов. Присутствие телец гипса отмечено у плательминтов, в раковинах некоторых митилид; целестин слагает иглы некоторых радиолярий; феррогексагидрит встречается в теле грибов, в скелетах фораминифер и моллюсков, хордовых, присутствует у аннелид и высших растений (Виноградов, 1944; Lowenstam, 1981).

Целестин (SrSO_4) . Сингония ромбическая. Кристаллы тонко- и толстоплитчатые. Агрегаты параллельно-волокнистые, радиально-лучистые. Спайность совершенная. Растворим в воде. Уд. вес 3,95; твердость 3—3,5. В шлифе бесцветен. Оптически положительный, удлинение положительное, $n_g = 1,631$, $n_m = 1,624$, $n_p = 1,622$, $n_g - n_p = 0,009$, $2V = 51^\circ$.

Барит (BaSO_4) . Сингония ромбическая. Кристаллы аналогичны таковым целестина. Агрегаты плотные, зернистые. Спайность совершенная. Нерастворим в воде. Уд. вес 4,5; твердость 3—3,5. В шлифе бесцветный. Оптически положительный, удлинение положительное; $n_g = 1,648$, $n_m = 1,637$, $n_p = 1,636$, $n_g - n_p = 0,012$, $2V = 36 - 38^\circ$.

Гипс $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Сингония моноклиная. Кристаллы таблитчатые, призматические. Агрегаты плотные, волокнистые, пылевидные, часто образуют двойники. Уд. вес 2,3; твердость 2. Растворим в HCl , в тончайшем порошке — в воде. Оптически положительный, бесцветный, $n_g = 1,5296$, $n_m = 1,5226$, $n_p = 1,5205$, $n_g - n_p = 0,009$, $2V = 58^\circ$.

Ангидрит (CaSO_4) . Безводный сульфат кальция отличается очень сильным двойным лучепреломлением. Показатели преломления $n_g = 1,614$, $n_m = 1,576$, $n_p = 1,570$, $2V = 42^\circ$.

Феррогексагидрит $(\text{FeSO}_4 \cdot n_2\text{O})$. Моноклиный. Оптически положительный. Агрегаты волокнистые; $n_g = 1,498$, $n_p = 1,468$. Продукт окисления пирита. Легко растворим.

Образование минералов этой группы в осадочных толщах, как правило, связано с сероводородным брожением, имеющим место в анаэробных условиях. В частности, очень часто пиритизация ископаемых остатков и образование по ним зооморфов. Это явление может происходить в раковинах и при жизни у моллюсков, населяющих илистые, зараженные сероводородом осадки.

Пирит (FeS_2). Сингония кубическая, кристаллы в виде куба, пентагон—додекаэдра или октаэдра. Агрегаты зернистые, почковидные, лучистые. Часты двойники прорастания и сростания с марказитом, галенитом. Уд. вес 4,9—5,2; твердость 6—6,5. Оптически непрозрачный. В прямом отраженном свете кремово-белый.

Марказит (FeS_2). Полиморфная модификация пирита. Сингония ромбическая. Уд. вес 4,85—4,90. Неустойчивый. Аналогичен пириту и трудно от него отличим.

В заключение следует еще раз отметить, что, помимо изучения минералогического состава скелетных образований, оптическая микроскопия находит широкое применение в палеогистологических исследованиях, чему посвящена обширная литература (Попов, 1977; Чельцова, 1969; Taylor, Kennedy, Hall, 1969; и др.).

Глава II

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия представляет собой сравнительно молодое направление спектроскопических исследований, в основе которого лежит изучение взаимодействия инфракрасного излучения с исследуемым веществом с целью выявления физических и химических свойств последнего. Это направление нашло довольно широкое применение в органической и неорганической химии, а в последние десятилетия нередко используется в минералогических исследованиях (Веретенникова, 1978; Воробьева и др., 1980; Плюснина, 1967, 1977; Farmer, 1974; Моенке, 1962; Makel, 1961). В палеобиогеохимических исследованиях этот метод успешно применяется в тех случаях, когда идентификация минералов с помощью оптической микроскопии оказывается затруднительной, в частности при необходимости разграничения кальцита и арагонита в скелетном веществе морских беспозвоночных.

С помощью инфракрасной спектроскопии можно не только решать задачи аналитического характера, но и проводить тонкие кристаллографические исследования. При решении аналитических задач, таких, как диагностика минералов, проверка чистоты химического состава минералов, проведение качественного и количественного минералогического анализа горных пород, методика работы значительно упрощается, поскольку для этих целей достаточно провести сопоставление полученного спектра анализируемого минерала со спектром эталона. В литературе имеются обширные сведения о спектрах минералов и составлены атласы спектрограмм для главных представителей всех классов минералов (Лазарев, 1968; Плюснина, 1977; Farmer, 1974; Moenke, 1966).

Другим важным аспектом применения ИК-спектроскопии является изучение кристаллохимических особенностей минералов. В этом плане с помощью рассматриваемого метода можно решать следующие задачи: 1) определять структурные характеристики минералов, координационные числа и валентности элементов, входящих в их состав; 2) исследовать проявление изоморфных замещений и полиморфных превращений; 3) проводить изучение структурных состояний минералов, связанных с явлениями упорядочения и с различной степенью кристалличности; 4) определять различные формы воды в минералах (H_2O , OH^- , H_3O^+) (Колесова, 1962; Кросс, 1961; Кузнецова, 1971; Кузнецова и др., 1978; Лазарев, 1968; Юхневич, 1963; Farmer, 1974; Hafner,

¹ Возможности ИК-спектроскопии для изучения органических соединений здесь не рассматриваются.

Laveu, 1957). К факторам, ограничивающим возможности метода, относятся: а) недостаточная характеристичность спектра некоторых минералов; б) слабое влияние, оказываемое на спектр изменением катиона в минерале одного класса. Оба эти фактора обуславливают низкую концентрационную чувствительность метода инфракрасной спектроскопии (целые проценты).

Физические основы метода

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) является одним из разделов спектроскопии, включающим получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в инфракрасной области спектра. ИК-спектроскопия в основном занимается изучением молекулярных спектров, поскольку в этой области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул (Малышев, 1984; Воробьева и др., 1980). ИК-спектроскопия изучает как спектры поглощения, так и излучения. Сам метод ИК-спектроскопии основан на данных изучения взаимодействия исследуемого вещества с электромагнитными колебаниями в диапазоне инфракрасного излучения. Последнее занимает область спектра между красным концом видимого излучения (с длиной волны λ 0,74 мкм) и коротковолновым радиоизлучением (λ около 1—2 мм). Условно ИК-область подразделяется на ближнюю (0,74—2,5 мкм), среднюю (2,5—50 мкм) и дальнюю (50—2000 мкм). В аналитических целях обычно используются спектры поглощения, образующиеся при прохождении ИК-излучения через вещество. Эти спектры представляют собой полосы поглощения, образующиеся в результате падения интенсивности ИК-излучения на частотах, совпадающих с собственными колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки исследуемого вещества.

Качественная характеристика инфракрасного спектра определяется или длиной волны (λ), выраженной в мкм, или волновым числом $\bar{\nu}$, которое выражают в обратных сантиметрах — см^{-1} . Соотношение между этими величинами выражается равенством

$$\lambda \text{ (мкм)} = 10\,000/\bar{\nu} \text{ или } \bar{\nu} = 10\,000/\lambda \text{ (мкм)},$$

т. е. волновое число отражает число длин волн, укладывающихся на отрезке длиной 1 см (Воробьева и др., 1980).

Все разнообразие колебаний атомов в молекулах условно укладывается в две крупные группы — валентные колебания, осуществляемые в направлении валентной связи, и деформационные колебания, при которых происходит изменение угла между направлениями связей. Ввиду одновременности тех и других колебаний это подразделение колебаний «отражает лишь проявление наиболее выраженного эффекта» (Воробьева и др., 1980, с. 181). Зависимость характера ИК-спектра от строения и состава вещества делает его характеристическим, диагностическим. Эмпирически установлены характеристические полосы поглощения для различных минералов. Значения волновых чисел максимумов полос поглощения некоторых минералов, заимствованные из работы Л. А. Воробьевой с соавт. (1980) приведены ниже.

Минерал	Волновые числа, см^{-1} (интенсивность полосы)
Кальцит	1790 (ср.), 1425 (сил.), 1160 (сл.), 875 (сил.), 710 (сил.).
Арагонит	1780 (сл.), 1430 (сил.), 1160 (сл.), 880 (сил.), 715 (ср.)
Сидерит	1430 (сил.), 1170 (ср.), 895 (ср.), 795 (ср.)
Гипс	1695 (ср.), 1620 (сил.), 1415 (сл.), 1150 (Сил.), 1115 (сил.), 1015 (сл.), 780 (сл.)
Вивианит	1615 (ср.), 1370 (сл.), 1045 (сил.), 1005 (сил.), 960 (сил.), 945 (сил.), 790 (ср.)
Кварц	1170 (сил.), 1090 (сил.), 795 и 770 (сил.), 695 (ср.)
Опал	1615 (ср.), 1130 (ср.), 1080 (сил.), 795 (ср.), 695 (ср.)
Глаукоцит	1625 (сл.), 1430 (сл.), 1070—960 (сил.), 805 (ср.), 670 (ср.)

Таблица 16

Характеристики инфракрасных спектрофотометров

Шифр и тип	Рабочий диапазон, см ⁻¹	Диспергирующий элемент	Разрешение при 1000 см ⁻¹ в см ⁻¹	Точность		Воспроизводимость	
				см ⁻¹	Т, %	см ⁻¹	Т, %
ИКС—29 двухлучевой	4000—400	дифракционная решетка	1	±5	±1	±2	±0,5
ИКС—31 двухлучевой	12500—400	дифракционная решетка	0,5	±5	±1	±3	±0,5
UR—20 двухлучевой	5000—400	призмы: LiF, NaCl, KBr	1,5	±1,5	0,7	±1,5	±0,5
Specord—JR—75 двухлучевой	5000—400	дифракционная решетка в сочетании с призмой KBr	1	±1	±0,7	±1	±0,5

Примечание. Инфракрасные спектрофотометры: ИКС—29, ИКС—31 выпускаются Ленинградским оптико-механическим объединением (ЛОМО); UR—20, Specord—JR—75 — фирмой Карл Цейсс Иена (ГДР). Характеристики инфракрасных спектрофотометров приведены в соответствующих инструкциях по эксплуатации приборов.

В основе оценки количественного содержания анализируемого вещества в пробе лежит зависимость интенсивности поглощения им монохроматического инфракрасного излучения от его концентрации в пробе, определяемой по формуле (Сидоренко, Крошчина, 1979):

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = kCd,$$

где E — интенсивность полос поглощения, I_0 — интенсивность падающего луча, I — интенсивность луча, прошедшего через пробу, k — коэффициент поглощения вещества, d — толщина слоя вещества, C — концентрация вещества. Другими словами, количественная оценка спектров осуществляется на основе закона Бугера—Ламберта—Бера.

Аппаратура

Измерение инфракрасных спектров поглощения производится при помощи ИК-спектрометров, основными узлами которых являются: 1) источник излучения; 2) монохроматор; 3) приемник инфракрасного излучения; 4) регистрирующее записывающее устройство; 5) держатель образцов.

В качестве источников инфракрасного излучения используются источники, нагреваемые электрическим током до температуры 1200° С и выше, двух типов: штифт Нернста (смесь окислов редкоземельных элементов) и глобар (силитовый стержень из карбида кремния). Оптическая схема (рис. 43—44) ИК-спектрофотометра представлена монохроматором, в конструкцию которого входят входная и выходная щели, диспергирующая призма, фокусирующее параболическое зеркало и плоские зеркала. В ближней и средней инфракрасной области приходится пользоваться набором призм, каждая из которых прозрачна в определенной области спектра. Чаще всего в приборе имеется набор из трех призм: фтористого лития (LiF), хлористого натрия (NaCl) и бромистого калия (KBr), спектральные области пропускания которых соответственно равны 5000—2000 см⁻¹, 2000—660 см⁻¹ и 1000—400 см⁻¹. Для области спектра от 400 до 180 см⁻¹ применяют призму из иодистого цезия (CsI), но ниже 180 см⁻¹ достаточно прозрачных материалов не известно, вследствие чего для более низкочастотной области до 10⁻¹ см применяют дифракционные решетки. Конструкция современных ИК-спектрофотометров предусматривает автоматическую запись спектра и переход от одной области спектра к другой путем смены призм.

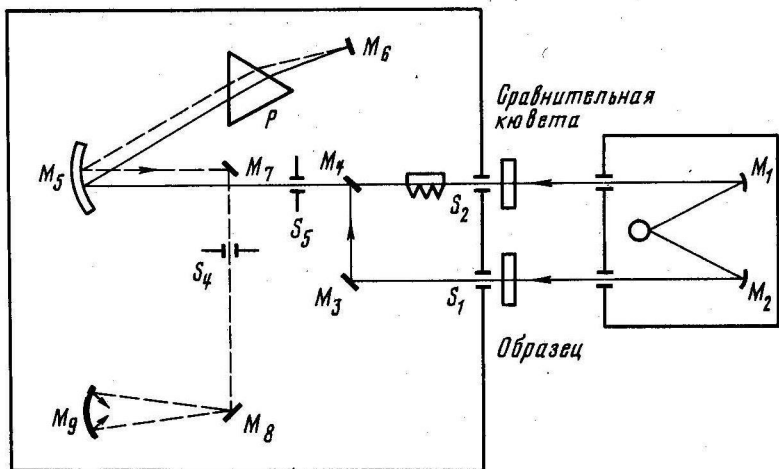


Рис. 43. Упрощенная схема двухлучевого инфракрасного спектрофотометра

S — источник излучения; S_4 и S_5 — входная и выходная щели; P — диспергирующая призма; D — приемник излучения; M_5 — фокусирующие параболические зеркала; M_1 , M_2 , M_9 — сферические зеркала; M_3 , M_4 , M_6 , M_7 , M_8 — плоские зеркала

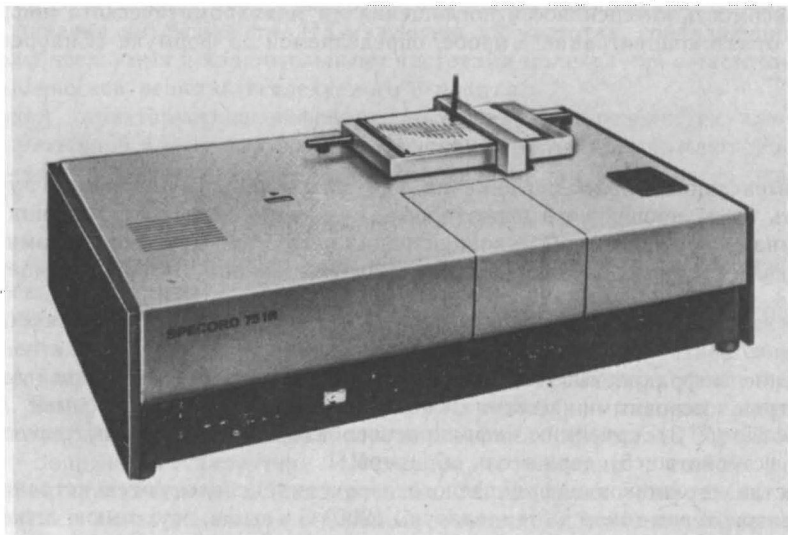


Рис. 44. Инфракрасный спектрофотометр «Specord». Общий вид

Приемниками инфракрасного излучения являются термоэлемент и болометр, преобразующие полученную тепловую энергию в электрический сигнал, который затем усиливается, выпрямляется и регистрируется записывающим устройством.

Регистрирующее устройство — самописец, регистрирующий спектр в виде кривой на диаграммной ленте. Волновые числа максимумов полос поглощения оцениваются автоматически прибором по проградуированной оси абсцисс в волновых числах (см^{-1}). Интенсивность оценивается по оси ординат в процентах пропускания ($T\%$). Величина пропускания определяется отношением I_0/I , где I_0 и I — соответственно интенсивности падающего и прошедшего через образец монохроматического излучения.

Отечественной промышленностью выпускаются ИКС-спектрофотометры ИКС-14, ИКС-29, ИКС-31, широко распространены в лабораториях нашей страны инфракрасные спектрофотометры UR-10, UR-20, «Спекорд» производства фирмы Карл Цейсс (Йена), ГДР. Сравнительные характеристики приборов приведены в табл. 16.

Методика количественного инфраскопического анализа на примере некоторых биогенных карбонатов

Приведем пример частной методики изучения минералогического состава скелетного вещества рассматриваемым методом. Карбонаты скелетного вещества изученных митид были представлены смесью двух фаз — кальцита и арагонита. Используемая методика предусматривала приготовление стандартных смесей, выбор аналитических полос поглощения с последующим построением графика зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации минерала в смеси.

Для приготовления стандартных смесей кальцит—арагонит, содержащих 0, 10, 20 100% арагонита и соответственно 100, ...20, 10, 0% кальцита, использовались монокристаллы гидротермального кальцита и биогенного арагонита, проверенные на чистоту методами рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализа. ИК-спектры этих образцов кальцита и арагонита отвечают ИК-спектрам эталонных образцов из атласа Менке (Моенке, 1962) (рис. 45).

Поскольку результат анализа в значительной степени зависит от гранулометрии частиц образца, большое внимание уделялось дроблению и истиранию исходных минералов и их смесей. Диаметр частичек порошка должен быть на порядок меньше длины волны, т. е. при длине волны 10 мк (1000 см^{-1}), средний диаметр не должен превышать 1 мк.

Образцы готовились методом суспендирования¹, для чего преварительно растертая проба навеской 5—30 мг смешивалась с несколькими каплями вазелинового масла (2 капли — 25 мг). Полученную пасту переносили в кювету постоянной толщины 0,02 мм с внутренним диаметром 3 см. Собственное поглощение вазелинового масла (полосы поглощения 2915, 2849, 1460, 1375, 722 см^{-1}) компенсировалось с помощью кюветы переменной толщины, помещаемой в канал сравнения. Этот метод требует тщательного перенесения пасты в кювету и контроля за ее распределением в кювете. Концентрация вещества в поглощающем слое была постоянной и составляла 0,99 мг/ см^2 . Следует отметить, что в практике исследований применяются также метод седиментации и метод прессования, которые нами не рассматриваются. Сведения о них можно почерпнуть в соответствующей литературе (Кендалл, 1970; Кузнецова, Липатова, 1973; Воробьева и др., 1980).

Съемка ИК-спектров производилась на ИК-спектрофотометре UR-20 производства фирмы Карл Цейсс, Йена (ГДР) в следующем режиме: щелевая программа 4; обеспечивающая изменение ширины щели от 0,24 до 8,1 мм в области 1400—400 см^{-1} ; скорость регистрации 64 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$; время полного отклонения пера 4 сек; масштаб регистрации 10 мм/100 см^{-1} для области 1800—400 см^{-1} и 100 мм/100 см^{-1} для области 900—700 см^{-1} ; усиление 8. В качестве аналитических были выбраны полосы, отвечающие валентным деформационным колебаниям (θ_2), 858 см^{-1} для арагонита и 875 см^{-1} для кальцита. Оценка пиковой интенсивности полос поглощения производилась в единицах условной оптической плотности ($d = \lg a/c$), рис. 46—47, определенной по методу «базовой линии». Градуировочный график строили в координатах $d_2/(d_1 + d_2) - c$, где d_1 и d_2 соответственно условные оптические плотности аналитических полос поглощения арагонита и кальцита; c — концентрация арагонита в эталонных бинарных смесях.

¹ Другие методы пробоподготовки здесь не рассматриваются.

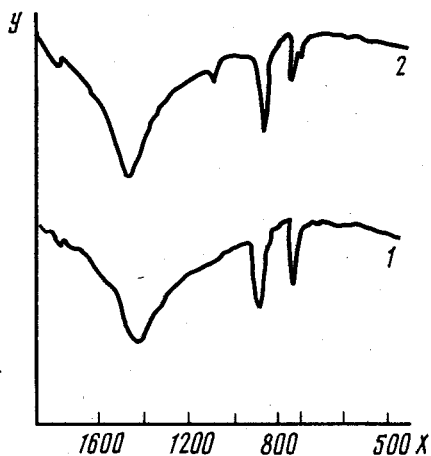


Рис. 45

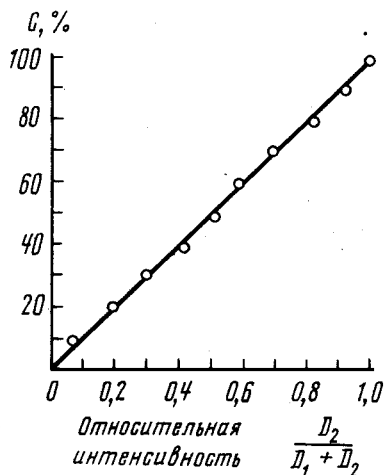


Рис. 47

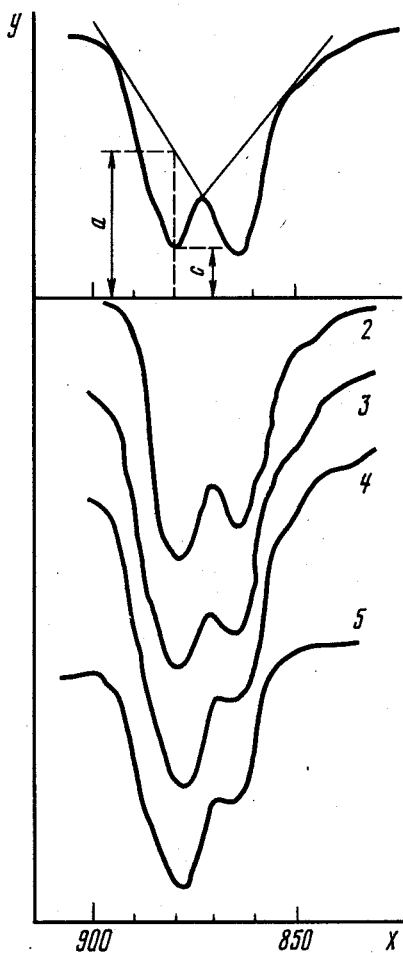


Рис. 46

Рис. 45. ИК-спектры кальцита (1) и арагонита (2), использованных для приготовления бинарных смесей. X — волновые числа; Y — пропускание в %

Рис. 46. ИК-спектры смеси арагонита и кальцита с содержанием арагонита 50% (1) раковинного вещества двустворчатых моллюсков Японского (2), Черного (3), Белого (4) и Баренцева (5) морей. X — пропускание в %, Y — волновые числа в см⁻¹

Рис. 47. Стандартный график зависимости относительной интенсивности $D_2/(D_1 + D_2)$ от концентрации арагонита в смеси

Все экспериментальные точки графика в заданных координатах, полученные для приготовленных бинарных смесей, ложатся на одну прямую. Коэффициент корреляции около 1, что свидетельствует о выполнении закона Бугера—Ламберта—Бера (см. рис. 47).

Результаты изучения с помощью этой методики 50 образцов митилид из Баренцева, Японского и Черного морей приведены в табл. 17.

Приведенные в табл. 17 различия соотношений кальцита и арагонита в раковин-

Таблица 17

Минеральный состав раковинного вещества некоторых митилид

Вид	Число раковин	Минеральный состав		Местонахождение
		кальцит %	арагонит	
<i>Crenomytilus grayanus</i> Dun-ker	12	65 ± 5	35 ± 5	Японское море, зал. Петра Великого
<i>Mytilus galloprovincialis</i> Lamarck	10	65 ± 5	35 ± 5	Черное море, сев.-зап. часть
<i>Mytilus edulis</i> Linné	14	72 ± 5	28 ± 5	Белое море, Кандалакшский залив
<i>Mytilus edulis</i> Linné	14	74 ± 5	26 ± 5	Баренцово море, Восточный Мурман

ном веществе митилид Японского, Черного, Белого и Баренцева морей могут быть связаны с температурными условиями среды обитания (Тейс, Найдн, 1973).

В целом рассмотренная методика экспрессная, требует малых количеств анализируемого вещества, удобна и может найти свое место в палеобиогеохимических исследованиях.

Глава III

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеноструктурный анализ представляет собой совокупность методов исследования строения вещества на основе изучения взаимодействия рентгеновского излучения с исследуемым объектом. Для палеонтологических и палеобиогеохимических исследований наиболее важное значение придается рентгенофазовому качественному и количественному анализу, позволяющему выполнять определение минералогического состава скелетных остатков и вмещающих отложений. Особо важное значение приобретает этот метод при диагностике минералов, не поддающихся определению с помощью оптической микроскопии. На практике оба эти метода хорошо дополняют друг друга и, будучи использованы совместно, дают наиболее полную характеристику исследуемого объекта.

Физические основы метода

Рентгеновское излучение, используемое при изучении структуры вещества рассматриваемыми методами, как уже указывалось выше, состоит из двух налагающихся друг на друга спектров — сплошного (или белого, или тормозного) с различными длинами волн и линейчатого (или характеристического, или дискретного) с определенной длиной волны. Характеристический спектр имеет значительно большую интенсивность, чем сплошной. Наиболее интенсивными линиями характеристического спектра являются линии К-серии, образующиеся в результате перехода электронов на ближайшую к ядру К-оболочку с соседней L-оболочки (K_{α} -линии, состоящие из K_{α_1} и K_{α_2}), с M-оболочки (K_{β} -линии) и т. д. Интенсивности K_{α_1} и K_{α_2} -линий относятся друг к другу как два к одному, но обычно сливаются в одну K_{α} -линию, интенсивность которой примерно в 5 раз выше, чем у K_{β} -линии и на несколько порядков интенсивнее тормозного излучения. Поэтому, при использовании методов исследования в монохроматическом излучении используют K_{α} -излучение, а тормозное излучение и K_{β} -излучение при этом ослабляются либо устраняются. Для ослабления тормозного излучения съемку ведут в режиме оптимального напряжения на трубке (для медного анода — 50 кВ, железного — 40 кВ, молибденового — 80 кВ). Для устранения K_{β} -излучения используются β -фильтры определенной тол-

щины, изготавливаемые из вещества, атомный номер которого на единицу меньше атомного номера вещества анода.

В большинстве методов рентгеноструктурного анализа используются монохроматические рентгеновские лучи с длиной волны, соизмеримой с размером атомов, ионов и межатомных расстояний, имеющих порядок 0,1—0,3 нм. Такие лучи, взаимодействуя с веществом, рассеиваются его атомами (дифрагируют).

Условно кристаллы рассматривают как совокупность параллельных плоскостей, более или менее плотно заселенных атомами, расстояния между которыми являются межплоскостными расстояниями (d_{hkl}). Лучи, отраженные атомными плоскостями, интерферируя, ослабляют или усиливают друг друга. Дифракционные максимумы, т. е. отраженные лучи с максимальной интенсивностью, наблюдаются только под определенными углами θ к атомным плоскостям (h, k, l). Когда разность хода лучей ($n\Delta$) равна целому числу длин волн ($n\lambda$) или $\Delta = n\lambda$. При этом разность хода лучей, отраженных двумя соседними параллельными плоскостями, равна $2d \sin \theta$, а условие возникновения дифрагированного излучения выражается уравнением Вульфа—Брэгга

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta,$$

где n — простое число, характеризующее порядок отражения; λ — длина волны используемого рентгеновского излучения; d — расстояние между отражающими атомными плоскостями; (hkl) — символ отражающей серии плоскостей, определяющий пространственное положение каждой атомной плоскости в элементарной ячейке, под которой понимается минимальный объем кристаллической структуры, представляемый в виде параллелепипеда повторяемости, имеющего сингонию данной структуры, при максимальном числе равных углов между его ребрами (α, β, γ) и характеризуется параметрами a_0, b_0, c_0 — межатомными расстояниями; θ — угол, под которым лучи, отраженные атомной плоскостью, имеют максимальную интенсивность.

Приведенный вывод условий дифракции основан на допущении, что рентгеновские лучи «отражаются», во-первых, плоскостями из атомов, хотя реально они рассеиваются каждым электроном кристалла независимо; во-вторых, не преломляются при переходе из воздуха в кристалл, а наоборот; и в-третьих, не ослабляются по мере проникновения в глубь кристалла и т. д. (Липсон, Стигл, 1972).

Уравнение дифракции Вульфа—Брэгга лежит в основе рентгеноструктурного анализа, поскольку позволяет рассчитать межплоскостные расстояния $d_{(hkl)}$, зная величину λ , определяемую материалом анода и экспериментально измеренные углы.

Для большинства минералов составлены рентгенометрические определители и картотеки, в которых приведены значения межплоскостных расстояний (d) и соответствующих им интенсивностей дифракционных рефлексов (I), параметры кристаллических решеток ($a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$) и другие физико-химические константы. Сопоставляя данные определителя и исследуемого материала можно легко идентифицировать фазовый состав. В качестве определителей рекомендуется использовать картотеку «ICPDS», созданную и постоянно пополняемую Американским обществом испытателей материалов (ASTM), а также другие литературные источники (Васильев и др., 1979, 1980).

Аппаратура

В палеонтологии наиболее широко используются рентгеновские аппараты, предназначенные для съемки порошковых проб с фоторегистрацией в рентгеновских камерах либо с использованием гониометра и счетчика квантов, — дифрактометры. Эти приборы отличаются способом регистрации, но имеют общие узлы, предназначенные для получения рентгеновских лучей: рентгеновские трубки, генераторное устройство. Рентгеновские трубки являются источником излучения. В современной аппаратуре преимущественно применяются запаянные рентгеновские трубки в виде стеклянного цилиндра, из которого откачан воздух до 10^{-5} — 10^{-6} мм ртутного столба. Внутри помещены два электрода — анод и катод (рис. 48). Катод (источник электронов) представляет собой вольфрамовую

спираль, электрически соединенную с катодным фокусирующим колпачком. Анод выполнен в виде массивного основания из теплопроводящего металла (обычно из меди, реже — серебра, золота), на которое напаяют металлическую пластинку (зеркало анода), из ванадия, молибдена, меди, кобальта, железа, вольфрама и др. и заземляют. На катод подается напряжение 20—60 кВ. В корпусе трубки напротив анода расположены окна (см. рис. 48) из слабопоглощающего материала для выхода рентгеновских лучей. Для получения рентгеновского излучения в трубке необходимо приложить напряжение. Тогда между катодом и анодом возникает быстро движущийся поток электронов с большой кинетической энергией. При столкновении электронов с анодом происходит их быстрое торможение, при котором часть кинетической энергии переходит в энергию рентгеновского излучения (1%), а другая часть (99%) тратится на разогрев.

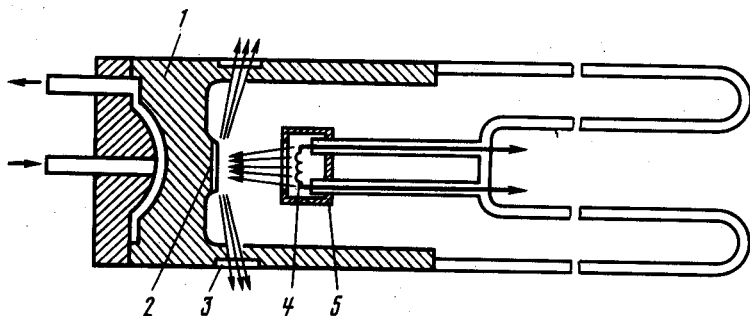


Рис. 48. Схема электронной рентгеновской трубки

1 — анод; 2 — зеркало анода; 3 — окна трубки; 4 — катод; 5 — фокусирующий колпачок (по Горелик, 1970)

Поэтому при работе рентгеновские трубки охлаждаются циркулирующей холодной водой. Кроме того, трубки помещаются в специальный изолирующий кожух, защищающий работающих от поражения током высокого напряжения и рентгеновским излучением. Основными параметрами, учитываемыми при выборе трубок, являются размеры фокуса, мощность, чистота спектра, срок службы и количество окон. Выбирая тип излучения (анода), следует учитывать, что атомный номер элемента анода должен быть ниже, равен, или в крайнем случае на единицу выше, чем атомный вес самого легкого элемента исследуемого вещества.

Генераторы или источники питания рентгеновской трубки представляют собой высоковольтные приборы или узлы прибора с выходным напряжением не более 60 кВ. В противном случае для радиоактивной изоляции трубки необходимо применение масла, что осложняет смену трубок. Генераторы для рентгеноструктурного анализа обычно помещаются внутри оперативного стола, на котором, помимо кронштейна с рентгеновской трубкой, размещаются рентгеновские камеры или гониометрические устройства (в дифрактометрах). Во всех генераторах предусмотрена световая и звуковая сигнализация при отключении высокого напряжения, подачи воды и окончании экспозиции. Требования к стабилизации высокого напряжения и анодного тока рентгеновской трубки различны и определяются назначением источника питания. В дифрактометрах используются источники, нестабильность которых составляет от 0,1 до 0,005%. В аппаратах с фоторегистрацией стабилизация высокого напряжения либо отсутствует (для рутинных анализов), либо же нестабильность источника питания может достигать 0,5—1%. Следует различать длительную нестабильность (дрейф), вносящую систематическую ошибку и кратковременную, т. е. случайную. На дрейф необходимо вносить поправку, регулярно проводя контрольные измерения. В отечественной рентгеноструктурной аппаратуре наиболее широко используются источники излучения с отпаянными рентгеновскими трубками. В табл. 18 приведены некоторые технические характеристики наиболее распространенных источников питания.

Таблица 18

Некоторые технические характеристики наиболее распространенных отечественных источников питания

Наименование показателей прибора	ВИП 2—50 ПУР5/50	ИРИС
Максимальная мощность, кВт	2,0	3,6
Максимально высокое напряжение, кВ	50—60	60
Нестабильность высокого напряжения и анодного тока трубки, %	0,03	0,01

Кроме того, отечественная промышленность выпускает портативные рентгеновские аппараты МАРС-1 (УРС-0,02), МАРС-2, работающие от сети переменного тока с напряжением 220 В. Размеры фокусного пятна трубок этих приборов составляют всего лишь несколько десятков микрометров, что обеспечивает большую интенсивность рентгеновского излучения, позволяющую повысить разрешающую способность и сократить время экспозиции.

В аппаратуре с фоторегистрацией для исследования поликристаллов широко используются камеры отечественного производства РКД-57,3, РКЦ-86 и камеры производства ГДР DSK-60 (численный индекс отвечает диаметру камеры). Камеры обычно выполняются в виде цилиндра, укрепленного на станине с тремя установочными винтами. Металлические цилиндры имеют два отверстия: одно для ввода коллиматора (диафрагмы), направляющего на образец узкий пучок лучей; второе — для антидиафрагмы — ловушки с флуоресцирующим экраном, позволяющим наблюдать пучок прямых рентгеновских лучей с целью контроля положения образца. Внутри камеры устанавливается магнит с центрируемым железным диском, на котором крепится исследуемый образец. После центрировки камера заряжается фотопленкой, закрывается крышкой и устанавливается перед рентгеновской трубкой. Порошок снимают методом Дебая—Шеррера в характеристическом излучении К-серии. На схеме (рис. 49) видно, что угол 40° соответствует на пленке $2l$, а 360° — длине окружности $2\pi R$.

Соответственно $\theta = 360 \times 2l/4 \times 2/K2l$.

Угол θ определяют измерив $2l$ и по формуле Вульфа—Брэгга $n = 2d_{hkl} \sin \theta$ вычисляют межплоскостное расстояние d для данной линии. Его можно найти по таблицам (Гиллер, 1966). В зависимости от задачи исследований выбираются размеры камеры с учетом возрастания точности определения углов при увеличении размеров камеры, что сопровождается увеличением времени экспозиции пропорционально кубу ее радиуса. При выборе коллиматора следует иметь в виду, что круглые диафрагмы желательнее использовать при съемке рентгенограмм, линии которых имеют постоянную ширину по всей длине. Однако при этом несколько увеличиваются экспозиции. Для сокращения последней применяется четырехугольная диафрагма, ориентированная большей стороной вдоль образца.

Большое значение при съемке образцов в камерах отводится качеству рентгеновских пленок. Отечественные высокочувствительные пленки РТ-1 и РТ-2 имеют поперечник зерен 0,1 мкм, у малочувствительных пленок РТ-5 около 0,4 мкм. Плотность почернения зависит же от длины волны применяемого рентгеновского излучения, убывая с увеличением длины волны. Необходимые сведения о рентгеновских пленках можно почерпнуть в соответствующей литературе (Рентгенотехника, 1980). Плотность дебаграмм измеряется на микрофотометрах МФ—2, МФ—4, ИФС—460.

Преимуществами приборов с фоторегистрацией является простота их эксплуатации, возможность изучения микроколичеств объектов (около 1 мг, одно зерно в шлифе), доступность приборов. Их недостатками являются недостаточная точность количественных характеристик и большие затраты времени на экспериментальные работы, что побуждает предпочитать им работу на рентгеновских дифрактометрах.

Рентгеновские дифрактометры общего назначения (ДРОН) (рис. 50) наиболее под-

Рис. 49. Схема получения дебаграммы методом порошка

КМ, КМ₁ — радиус камеры; θ — угол Вульфа—Брэгга; $2l$ — расстояние между двумя дужками на пленке

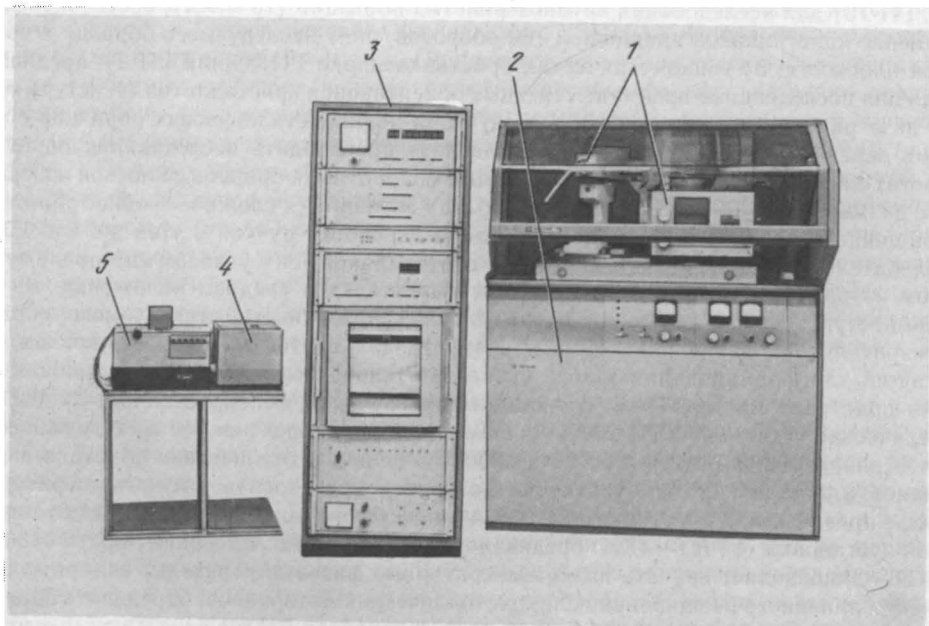
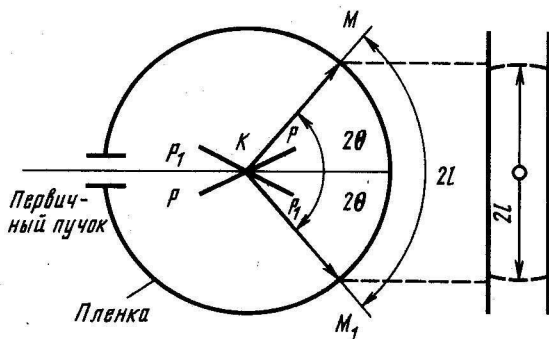


Рис. 50. Аппарат рентгеновский ДРОН-3

1 — стойка дифрактометрическая с гониометром ГУР—8, рентгеновской трубкой и детектором; 2 — устройство рентгеновское питающее; 3 — устройство электронно-вычислительное унифицированное УЭВУ—М1—2; 4 — перфоратор; 5 — цифроречающее устройство

ходят для целей палеобиогеохимических исследований. В отличие от приборов с фоторегистрацией в рентгеновских дифрактометрах используются высокостабилизированные источники питания рентгеновской трубки, точное оптико-механическое гониометрическое устройство с приставками различного назначения и блоки с электронной регистрацией дифракционных отражений.

Гониометрическое устройство (ГУР—5, ГУР—8) и кронштейн рентгеновской трубки размещаются на массивной плите, установленной на крышке высоковольтного источника питания. Трубка крепится в кронштейне с помощью механизма юстировки. Детектор встраивается в гониометр за приемной щелью и перемещается в плоскости перпендикулярной плоскости гониометра, чем обеспечивается максимальная эффективность счета. Держатель плоского образца устанавливается на оси гониометра. При таком расположении составных частей гониометра фокус трубки, плоскость образца и входная щель счетчика находятся на одной горизонтально лежащей окружности с радиусом, как правило, не более 200 мм. При этом необходимо соблюдение следующих требований:

1) расстояния между фокусом трубки, образцом и счетчиком квантов должны быть между собой равны; 2) ось первичного рентгеновского пучка должна пересекать ось дифрактометра; 3) нулевое положение прибора, от которого ведется измерение отражений, должно быть установлено точно; 4) угловая скорость вращения счетчика должна быть вдвое больше скорости вращения образца, что достигается при фокусировке (чаще всего по Брэггу—Брентано); 5) расходимость пучка рентгеновских лучей в плоскости, проходящей через ось дифрактометра, должна быть минимальной. Последнее достигается с помощью щелей Соллера, расположенных на пути пучка до и после его дифракции образцом.

В центральной части гониометра могут устанавливаться сменные гониометрические приставки, предназначенные для решения различных рентгеноструктурных задач. К ним относятся: 1) держатель неподвижного образца (шлифа); 2) приставка (марки ГП-4, ГП-6, ГП-13) для исследования крупнозернистых образцов (10^{-2} мм), обеспечивающая усреднение кристалликов вращением (60 оборотов/мин) исследуемого образца в собственной плоскости; 3) гониометрическая приставка марки ГПКО или ГП-14, предназначенная для исследования преимущественных ориентировок кристаллитов (текстур) методами на отражение и на просвет и для изучения поликристаллических образцов с размерами зерен 0,3—0,4 мм. Приставка позволяет производить исследования порошков в кюветах с внутренним диаметром 30 и 50 мм и монокристаллических образцов с плоской поверхностью с размером 60—65 мм. В приставке образцу сообщается сложное тройное движение: а) вращение образца в собственной плоскости и поворот ручкой в этой же плоскости; б) колебательное движение образца вокруг вертикальной оси в угловом интервале, выбираемом из ряда $1,0^\circ$, $2,0^\circ$, $3,0^\circ$ с фиксацией приставки в среднем положении; в) возвратно-поступательное движение вдоль плоской поверхности исследуемого образца в горизонтальном направлении. Кроме того, устанавливается специальный коллиматор, служащий для формирования узкого пучка рентгеновского излучения; 4) гониометрическая приставка марки ГП-15, служащая для изучения монокристаллов; 5) дифрактометрическая установка УВД-2000, используемая для проведения рентгенографических работ в диапазоне температур от 25 до 2000°C поликристаллических образцов в виде порошков или шлифов. Эта установка позволяет исследовать высокотемпературные фазовые превращения и их кинетику, термическое расширение и т. п.; 6) низкотемпературная установка УРНТ-180, предназначенная для исследований при $-180^\circ \pm \pm 20^\circ\text{C}$, позволяет изучать низкотемпературные фазовые переходы, измерять коэффициенты линейного расширения поликристаллических материалов, определять параметры решетки; 7) малоугловое гониометрическое устройство ГМУ-1 используется для изучения тонкодисперсных материалов, глинистых минералов и др. Рентгенографирование возможно в широком интервале углов от нескольких минут до 100° .

В рентгеновских дифрактометрах марки ДРОН используется сцинтилляционный детектор БДС-6 или пропорциональный блок детектирования БДП-2, предназначенные для преобразования квантов рентгеновского излучения в импульс напряжения или тока. Импульсы усиливаются предусилителем и передаются в измерительно-регистрирующее устройство. Детекторы выбирают в зависимости от длины волны излучения (0,05—0,25 нм), скорости счета (10^{-1} — 10^6 имп/с), точности измерения (0,1—1%), необходимости измерять интенсивность дифракционных отражений, накладывающихся на линии и фон с близкой длиной волны. Для уменьшения уровня собственного фона детекторов (БДС-6 и БДП-2) относительно уровня рентнограммы и получения эффекта монохроматизации пучка без измерения светосилы применяют дифференциальный дискриминатор.

Регистрация дифракционной картины на диаграммной ленте производится самопишущим потенциометром. Пересчетное устройство применяется для съемки рентнограммы по точкам, что повышает точность анализа. Управление работой осуществляется блоком автоматического управления (БАУ), входящим в систему управляющего электронно-вычислительного устройства (УЭВУ) и позволяющим производить исследования в следующих режимах: 1) непрерывной записи дифракционной картины в широком

угловом интервале со скоростями движения детектора от $1/32$ до $16^\circ/\text{мин}$; 2) регистрации дифрактограммы в шаговом режиме при неподвижном образце и подвижном детекторе (2θ -метод) или при синхронном вращении образца и детектора (θ — 2θ -метод). Возможные величины шага $0,01^\circ$, $0,05^\circ$, $0,1^\circ$, $0,2^\circ$, 1° при скорости вращения детектора от $1/32$ до $16^\circ/\text{мин}$; 3) регистрация интегральных интенсивностей заданного углового интервала дифракционной картины.

Пробоподготовка

Содержание пробоподготовки самым тесным образом зависит от задач исследований и выбранной аппаратуры для съемки. Однако в любом случае для получения четких линий на дебаеграмме либо записи четких правильных пиков на дифрактограмме проба измельчается в агатовой ступке вручную, с помощью шаровой мельницы (КМ—1 и др.), либо же с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН—1. Измельчение осуществляется до размерности зерен 40 — 10 мкм. При отсутствии возможности измельчения препарата до требуемых размеров используется приспособление для вращения препарата во время съемки, что увеличивает количество плоскостей, участвующих в отражении. Чрезмерное истирание может привести к исчезновению дифракционной картины (у слюд, хлоритов, глинистых минералов) либо к превращению одного минерала в другой (аргонита в кальцит, гипса в полугидрат и т. п.). При съемке образца фотометодом растертый порошок (около 1 мг) обычно прессуется в цилиндрическом целлулоидном или стеклянном капилляре длиной 4 — 5 мм и диаметром $0,1$ — $0,5$ мм либо смешивается с резиновым клеем и скатывается в шарик диаметром $0,3$ — $0,5$ мм, если навеска менее 1 мг. Сечение капилляра либо шарика зависит от коэффициента поглощения исследуемого вещества (μ_i). Затем препарат укрепляют пластилином перпендикулярно к диску и помещают в центре камеры.

При съемке образца на дифрактометре используется плоский препарат с очень ровной поверхностью — порошок, нанесенный на плоскость держателя (кюветы), либо аншлиф. Для диагностики минералов требуется не менее 10 мг порошка, для их количественного анализа — как минимум, 50 — 100 мг. Лунку стеклянной либо пластиковой кюветы диаметром 20 мм и глубиной 2 мм полностью заполняют веществом и выравнивают поверхность. Такой объем заполнения позволяет избежать потерь первичного рентгеновского пучка по площади и глубине, что особенно важно при необходимости точных определений θ , I . При малых количествах препарата проводится его контроль по площади и глубине. Нередко пробоподготовка осложняется явлением текстурирования, что приводит к уменьшению числа дифракционных рефлексов и увеличению интенсивностей рефлексов, отвечающих ориентированным плоскостям. При таком искажении дифракционной картины невозможна правильная количественная оценка фазового состава исследуемого вещества. Для устранения текстурированности препарата его просеивают через сито, ровным слоем (Davies, Hooper, 1963) или же в виде суспензии наносят на плоскость держателя (Горбунова, 1969). Однако при изучении тонкодисперсных фракций основной объем информации получают применяя именно ориентированные препараты, требующие специальной пробоподготовки. При качественном и количественном анализе многокомпонентных смесей, в особенности при необходимости обнаружения фазы низкого содержания либо выделения монофазы для прецизионных определений, нередко требуется предварительное фракционирование материала (отмучивание, разделение по плотности, селективное растворение и т. п.).

Методика исследований

Изучение вещественного состава палеонтологических объектов прежде всего связано с качественным и количественным определением минералов многокомпонентной смеси. Чем больше количество фаз, составляющих исследуемое вещество, тем сложнее интерпретировать дифракционную картину, поскольку неизбежно возникает перекрытие

рефлексов различных минеральных разновидностей, что искажает истинные соотношения интенсивностей, характерные для каждой фазы, скрывает ослабленные рефлексы фаз низкого содержания. Рентгенофазовый анализ дает относительно надежные результаты при анализе примерно шестикомпонентных смесей с содержанием каждого компонента достаточным для выявления его диагностических рефлексов (Методы..., 1985). Чувствительность анализа или порог обнаружения минерала изменяется в зависимости от индивидуальных особенностей минерала (его состава, кристаллической структуры), от общего фазового состава пробы, от условий эксперимента (выбора режима съемки, детектора; длины волны рентгеновского излучения и т. п.). Например, кварц в любом случае может быть обнаружен при содержаниях 0,5—1%, но его высокое содержание или только его присутствие может препятствовать определению других фаз.

При съемке трубой с медным излучением $\text{Cu}_{K\alpha}$ и Ni-фильтром со скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$ угол 2θ арагонита равен $26^\circ 20'$, а угол 2θ кварца — $26^\circ 40'$. Соответственно в этой смеси арагонит будет улавливаться только при содержании его 5—8% вес.

Присутствие в пробе аморфного оксида железа резко снижает интенсивность дифракционных рефлексов кальцита и флюорита. Отсюда вытекает необходимость удаления мешающих фаз, в особенности при прецизионных исследованиях.

Дифрактометрический метод фазового анализа является наиболее оптимальным, поскольку позволяет разделить 2—3 рефлекса близких по значениям углов θ при записи дифрактограмм с различной скоростью, наиболее точно определять интегральную интенсивность, сканируя по точкам и выводя экспериментальные данные на перфоратор. Предел обнаружения отдельных минералов обычно варьирует от 0,5 до 5%. Например, Г. А. Александерсену удалось разделить дифракционный рефлекс (104) на низкомагнетиальный кальцит раковин фораминифер $d_{104} = 0,303$ нм и высокомагнетиальный кальцит, выполняющий раковины $d_{104} = 0,299$ нм (15 mole% MgCO_3). Съемка проводилась на $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ с Ni-фильтром в интервале углов 2θ 25—32° со скоростью сканирования $0,5^\circ/\text{мин}$ (Alexanderson, 1972). Аналогичные данные были получены при определении низкомагнетиального кальцита ($d_{104} = 0,301$ нм) литоманий бичрока и высокомагнетиального кальцита ($d_{104} = 0,294$ нм) цемента бичрока (Логвиненко, 1976) (рис. 51, 52). Рентгеновские характеристики этих минералов Александерсен сопоставляет с электронно-микроскопическими, а Логвиненко — с оптическими исследованиями структур ассоциирующих минералов.

Существует ряд методов количественного рентгенофазового анализа минеральных смесей (метод добавок, метод внутреннего стандарта, внешнего эталона и т. д.), достаточно полно освещенных в специальной литературе (Линсон, Стилл, 1972; Davies, Hooper, 1963; и др.). Количественные методы анализа основаны на прямопропорциональной зависимости интенсивностей дифракционных рефлексов каждой фазы от ее концентрации в пробе. В общем случае эта зависимость не является линейной, поскольку, помимо концентраций данной фазы, на интенсивность дифракционного максимума влияет коэффициент поглощения образца, зависящий от концентрации всех фаз. В основе существующих методов количественного анализа лежит предварительное составление искусственных смесей минералов, установленных в пробе качественным фазовым анализом, и построение графиков зависимости интенсивностей рефлексов от концентрации минералов. Например, применение калибровочной кривой, построенной для быстрого проведения количественного анализа скелетного вещества, состоящего из кальцита и арагонита, позволяет достигнуть точности определения содержания этих минералов до 1% с достоверностью 97% (рис. 52). При этом ошибка определения будет зависеть от аппаратной погрешности, ошибки набивки образца в кювету, особенно при наличии повышенной текстурированности, а также помола образца (Davies, Hooper, 1963). Тафтом и Харбаухом построены графики, по которым можно определить содержание арагонита, кальцита и магнетиального кальцита. Однако, по наблюдениям Гото, следует учитывать аналогичность дифракционной картины арагонита таковой фатерита и кальцита, содержащим стронцианит. Отсюда вытекает необходимость дополнения рентгеноструктурного анализа данными оптической микроскопии, спектрального, рентгеноспектрального и других ви-

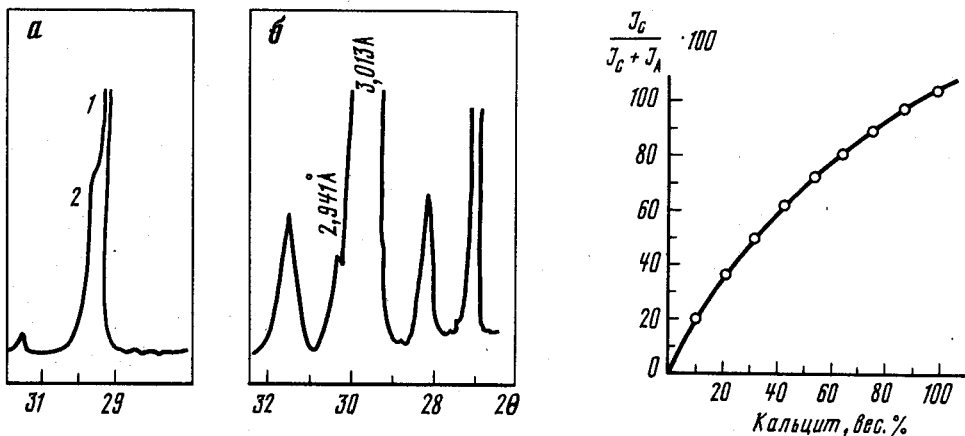


Рис. 51. Дифрактограммы карбонатов

а — низкомагнезиальный кальцит раковин фораминифер (1) и высокомагнезиальный кальцит (2), выполняющий раковины (Alexanderson, 1972); б — низкомагнезиальный кальцит литотамний бичрока и высокомагнезиальный кальцит цемента бичрока (Логвиненко, 1976)

Рис. 52. Калибровочная кривая — кальцит—арагонит. I_c — интенсивность кальцита; I_A — интенсивность неразрешенных пиков арагонита (111) и (021) (Davies, Hooper, 1963)

дов анализа, позволяющих выявить присутствие элементов-примесей. При этом очень важно выявить характер связи микропримеси и собственно минерала. Механическая примесь обнаруживается соответствующей дифракционной картиной при достаточной чувствительности анализа. Изоморфное вхождение элементов-примесей в кристаллическую решетку вызывает соответствующие изменения межплоскостных расстояний, интенсивностей, параметров элементарных ячеек. При содержании этих элементов более 1% указанные изменения можно обнаружить даже при сравнительно небольшой точности определения размеров элементарной ячейки (0,001 нм). При меньших концентрациях необходимы прецизионные определения с точностью не менее 2—3 единиц в четвертом знаке после запятой, что значительно усложняет анализ. Так, для обнаружения изоморфного вхождения Al, Na, Ca, Mg и Fe с содержанием до 0,1% в кварце необходимо определить размеры элементарной ячейки с погрешностью в 10^{-5} нм (Франк-Каменецкий и др., 1967). Изменение параметров элементарной ячейки (а, с) фосфатов зависит от присутствия добавочных анионов Cl, F, OH, CO₃, а также от изоморфных замещений Ca на Sr или Ba. Эта зависимость приведена на табл. 19.

Прецизионные определения параметров решетки могут быть выполнены по порошковым дифракционным картинам от поликристаллических объектов (по возможности с минимальным количеством монофаз). Однако работа осложняется наложением рефлексов, значительным обеднением дифракционной картины (по сравнению с монокристаллической), а в ряде случаев ненадежностью индирования дифракционных рефлексов, т. е. не всегда возможно определение симметрии кристаллов и в особенности низких сингоний.

Таблица 19

Изменение параметров элементарной ячейки в зависимости от присутствия добавочных анионов

Минеральная разновидность	а (нм)	с (нм)	Минеральная разновидность	а (нм)	с (нм)
Франколит	0,934	0,688	Хлорapatит	0,952	0,685
Фторapatит	0,936	0,688	Стронциapatит	0,974	0,720
Гидроксилapatит	0,940	0,693	Баритapatит	1,019	0,770

Индицирование не вызывает особых трудностей, если известна сингония минерала, в определителе указаны для эталонов размеры ячеек. Если сингония минерала неизвестна, определение ведется поиском квадратичного уравнения, объясняющего появление именно данной дифракционной картины, предполагая последовательно принадлежность минерала к различным сингониям (Методы... 1985). Кроме того, на параметры элементарной ячейки влияют размеры ионных радиусов элементов и тип связи между атомами. Несмотря на многие трудности определения прецизионных параметров элементарной ячейки, для многих интересующих нас групп минералов (карбонаты, фосфаты, глаукоциты) можно построить графики зависимости их параметров от химического состава. Однако во многих случаях, например для карбонатов арагонитового и кальцитового типов, в структуру которых одновременно входит несколько катионов (Mg, Fe, Mn, Sr, Ba), более целесообразно построение диаграмм: параметры ячейки — средний ионный радиус катионов. Такие диаграммы более полно отражают изменение элементного состава, а также координационное окружение катионов (Афонин и др., 1985).

Следует также отметить, что при анализе дифракционной картины необходимо выявлять некоторые особенности дифракционных рефлексов — уширение, как следствие высокой степени дисперсности или искажений кристаллической структуры (при точной монохроматичности рентгеновского пучка); изменение соотношений интенсивностей как следствие степени упорядоченности структуры, расщепление отражений как следствие снижения реальной симметрии.

Интересно, что уменьшение межплоскостного расстояния d_{101} от 0,4108 до 0,4038 нм происходит при переходе от слабораскристаллизованного и разупорядоченного кристобалита (часто содержащегося в кремнеолом дереве) к упорядоченному кристобалиту гидротермального происхождения (Рентгенографический анализ... , 1982). Кроме того, измеряя полуширины дифракционных максимумов, можно судить о степени раскристаллизованности кремнезема в палеонтологических объектах. Эти исследования требуют дальнейшей разработки.

Применение различных гониометрических приставок значительно расширяет возможности рентген-дифрактометрической аппаратуры и позволяет ее использование в целях изучения преимущественных ориентировок и дефектности кристаллитов, что в сочетании с электронной микроскопией необходимо для изучения процессов биоминерализации.

Таким образом, в настоящее время методы рентгеноструктурного анализа являются важнейшей составной частью палеобиогеохимических исследований. Его данные находят широкое применение при изучении рецентного минералогического состава ископаемых остатков организмов, без чего невозможны палеорекострукции. Дальнейшее направление рентгеноструктурных исследований в палеобиогеохимии будет подчинено разработке вопросов выявления первичности и вторичности химического состава палеонтологических остатков на основе данных прецизионных рентгеноструктурных исследований.

Раздел IV

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОЛОГИИ, МИКРО- И УЛЬТРАСТРУКТУРЫ СКЕЛЕТА

Глава I

СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Сканирующая электронная микроскопия представляет собой один из физических методов исследования, в основе которого лежит получение и изучение изображения, формируемого в результате взаимодействия сфокусированного пучка электронов с поверхностью изучаемого объекта. В последние десятилетия этот метод получил широкое признание и успешно используется в физике твердого тела, металлургии, минералогии, литологии и в других отраслях науки и техники. В палеонтологии наряду с традиционными морфологическими исследованиями сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) применяется при изучении структуры скелетных образований ископаемых остатков животных и тканей растительных организмов. Структурные исследования, направленные на изучение продуктов и механизма секреции скелета, входят в новый раздел биологических исследований, именуемый биоминерализацией. Результаты микроструктурных исследований находят применение в таксономии и систематике животных и растительных организмов, в функциональной морфологии, в работах по онтогенезу и филогении.

Сканирующий электронный микроскоп обладает широким диапазоном плавно меняющихся увеличений (от 20 до 200 000), высоким разрешением (0010 Å), большой глубиной резкости, создающей объемное изображение и возможностью одновременного проведения исследования и съемки. Сравнение фотоснимков, выполненных при одном и том же увеличении с помощью электронного сканирующего микроскопа и оптического микроскопа, наглядно демонстрирует более высокую информативность первых, достигаемую за счет большей четкости деталей переднего и заднего планов.

Перечисленные качества в сочетании с достаточно простой методикой пробоподготовки делают этот прибор незаменимым инструментом современных палеонтологических исследований. В этих исследованиях высококачественные фотоснимки с большой глубиной резкости и высоким разрешением важны не менее самих ископаемых остатков, а их отсутствие нередко является причиной непризнания высказываний автора. Кроме того, подборки микрофотографий позволяют сократить словесные описания и уменьшить число трудоемких рисунков.

Идея создания электронного микроскопа возникла в 20-е годы, когда был найден способ фокусировать заряженные частицы. К поискам новых средств увеличений, в том числе и электронных микроскопов, привело понимание ограниченности возможных увеличений с помощью световых микроскопов, пределы разрешения которых были объяснены Э. Аббе и К. Цейссом на основе волновой природы света. Теоретически разрешающая способность микроскопа (наименьшее расстояние, на котором две близлежащие точки воспринимаются раздельно) составляет около половины длины волны луча, применяемого для освещения объекта. Поскольку длина видимой области спектра составляет 0,4—0,7 мк, то максимальное разрешение оптического микроскопа составит 0,2 мк или 2000 Å, а с помощью электронного микроскопа можно получить разрешение 10 Å.

Пионером в исследовании электронной оптики признан Г. Буш, впервые установивший, что магнитные и электрические поля с осевой симметрией действуют на заряженные частицы как линзы. Через пять лет после открытия Г. Буша в 1936 г. Э. Руска и М. Кноль создали первый электронный микроскоп, Широкое промышленное производство этих приборов началось в 50-е годы.

В сканирующем (to scan — перемещать электронный луч, развертывать изображение, *англ.*) или растровом (Raster — полиграфическая сетка, *нем.*) микроскопе изображение создается с помощью тонкого электронного луча, перемещающегося по поверхности образца и выбивающего из него вторичные электроны, которые затем собираются коллектором. Эти вторичные электроны характеризуют свойства каждой точки исследуемой поверхности объекта.

При изучении палеонтологических объектов используются и просвечивающие (трансмиссионные) микроскопы. Несмотря на значительно большую разрешающую способность последних (2—3 Å против 50—200 Å у сканирующих), сканирующие микроскопы обладают существенным преимуществом — большей глубиной резкости (0,6—0,8 мм), позволяющей получать более объемные снимки, что крайне необходимо в палеонтологии. К тому же некоторые сканирующие микроскопы (JEOL 35С, Steeoscan S 4-10 и др.) оснащены рентгеновскими микроанализаторами, позволяющими выполнять точечный анализ элементного состава образца. В их основе лежит изучение рентгеновского излучения, возникающего при сканировании электронного пучка по поверхности образца. Поскольку каждый элемент имеет определенный набор линий рентгеновского спектра, с помощью эталонов возможно проведение качественного анализа и распределения элементов по исследуемой поверхности. Количественный анализ осуществляется путем сравнения числа импульсов рентгеновских квантов, испускаемых анализируемым элементом и эталоном с известным содержанием этого элемента.

В принципе как сканирующий, так и просвечивающий электронный микроскоп можно представить как систему, состоящую из электронной пушки (источника направленного потока электронов), нескольких магнитных линз, служащих для фокусировки пучка электронов, камеры для образцов, флюоресцирующего экрана, фотокамеры, вакуумной системы, предназначенной для создания вакуума на пути следования электронов, и блоков электрического питания (Хирш и др., 1968; Хокс, 1974; Укли, 1975; Сергеева, 1977; Гольденштейн и др., 1984).

Технически электронный микроскоп представляет собой металлический цилиндр, в котором поддерживается высокий вакуум (10^{-8} — 10^{-6} мм рт. ст.). В нем последовательно расположены катод (нить из вольфрама или других тугоплавких металлов или сплавов), анод (металлическая пластина с центральным отверстием), несколько магнитных линз, люминесцирующий экран и кассета с фотопластинкой. Нагревание катода до 2500—3000° С вызывает термоэлектронную эмиссию. Высокое напряжение между катодом и анодом ускоряет движение электронов, испускаемых катодом по направлению к аноду. Часть электронов проходит через отверстие в аноде и образует электронный луч, движущийся по колонне микроскопа и по пути к объекту фокусируемый магнитными линзами. При взаимодействии электронного пучка с образцом возникает несколько типов сигналов, из которых в сканирующем электронном микроскопе используются сигналы от вторичных и отраженных электронов. Вторичные электроны возникают из образца и имеют энергию менее 50 эВ. Перемещение электронного луча осуществляется системой магнитных линз. Сигнал развертки с генератора сканируется на экране электронно-лучевой трубки, создавая видимое изображение (Хокс, 1974).

Аппаратура

Научное оборудование, необходимое для электронно-микроскопических исследований, сравнительно немногочисленно. Оно охватывает собственно сканирующие электронные микроскопы, вакуумные напылительные установки, камнерезные и шлифовальные станки.

М и к р о с к о п ы . В настоящее время широко используются следующие марки сканирующих электронных микроскопов: РЭМ-200 (СССР), JSM-35, HSM-2, JSM-

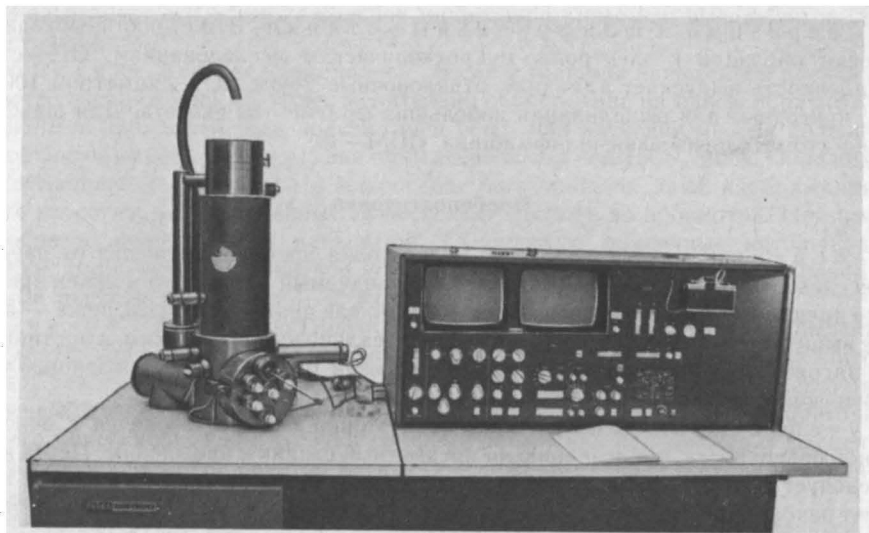


Рис. 53. Растровый электронный микроскоп BS—300 (Тесла, ЧССР)

50 A, JSFM-30, MiniScan (Япония), Stereoscan S4-10 (Англия), PSEM (Голландия), TESLA BS-300 (ЧССР) (рис. 53). В инструкциях фирм-изготовителей, прилагаемых к каждому микроскопу, дается описание порядка и норм эксплуатации микроскопа, а также режим работы с образцами. Перечисленные микроскопы снабжены двумя экранами, предназначенными для визуального и фотографического изучения объектов; они обладают широкими возможностями варьировать параметрами, влияющими на качество изображения: ускоряющим напряжением, частотой строк, временем развертки луча, рабочим расстоянием, размером диафрагмы, углом наклона образца.

Для каждого образца следует экспериментально подбирать оптимальный режим наблюдения. В целом можно отметить, что при увеличениях порядка 1000—20000 достаточно контрастные снимки получаются при ускоряющем напряжении 20—30 кВ. Объекты с невысоким рельефом дают хорошее изображение при угле наклона в 30—45°. При небольших увеличениях следует использовать диафрагму с минимальной апертурой и максимальным рабочим расстоянием. При больших увеличениях уменьшают рабочее расстояние и увеличивают апертуру диафрагмы. Съемку следует проводить на широкоформатную пленку. Снимки, полученные с узкоформатной пленки, как правило, имеют более низкое качество.

Вакуумные напылительные установки. Эти приборы используются для покрытия неэлектропроводных образцов электропроводящей пленкой с помощью термического или катодного ионного напыления. Электропроводность образца необходима для стекания электрического заряда, который накапливался бы на нем во время сканирования электронным лучом с высокой энергией. При термическом напылении используются золото и его сплавы с иридием, палладием, а также платина и углерод. При разогревании этих материалов до высоких температур в вакууме они быстро испаряются и оседают на находящийся там образец, который для обеспечения равномерного напыления может вращаться на 180°. При ионном напылении создается разность потенциалов между образцом-анодом и напыляемым материалом-катодом, в качестве которых применяют, кроме золота и палладия, алюминий, сплавы благородных металлов с никелем, хромом, медью. При ионном напылении проводящая пленка более равномерно покрывает поверхность образца. В инструкциях к разным маркам напылительных установок приводятся конкретные сведения о нормах их эксплуатации.

Камнерезные и шлифовальные станки. Эти станки необходимы для подготовки образцов к электронно-микроскопическим исследованиям. Отечественная промышленность выпускает алмазные отпиловочные круги АОК диаметром 100, 120 и 300 мм, пригодные для выпиливания небольших фрагментов скелета. Для шлифования пригодна стоматологическая шлифмашина «ШМ—1».

Пробоподготовка

Требования к препарату. Подготовка препарата зависит от предмета и задач исследования, однако во всех случаях исследуемый образец не должен превышать диаметр предметного столика (столбика), равный, как правило, 1 и 2 см, реже — до 6 см и быть не выше 5—6 мм. Препарат должен быть идеально чистым и сухим, в противном случае он загрязняет колонну микроскопа. Он должен быть электропроводящим и иметь электрический контакт с предметным столиком.

Изучение микрофоссилий. Подготовка образца сводится к очистке его наружной поверхности, наклеиванию на предметный столик и напылению. Перед началом работ следует тщательно вымыть бюксы для хранения образцов. Поверхность образца очищают разбавленными щелочами — 2,5—5%-ным раствором гипохлорита натрия, слабым раствором марганцевокислого калия или персульфатом натрия. После этого образец промывают в воде или с помощью легколетучих растворителей: эфира, спирта и т. п. и просушивают. Образцы монтируют на предметные столики с помощью двустороннего лейкопластыря, имеющего высокую устойчивость в условиях вакуума. Обычный лейкопластырь для этих целей не пригоден, поскольку во время напыления он загрязняет и даже выводит из строя напылительные установки. Микрофоссилии размером 0,1 мм и меньше удобно высушивать на предметных стеклах: после испарения воды раковинки приклеиваются к предметному стеклу, которое затем электропроводным клеем наклеивается на предметный столик (Мутвей, 1984). Существует и другой способ: на предметный столик наклеивается фотопленка эмульсией вверх, на которую в капле воды переносятся мелкие объекты. После высыхания пленка вместе с приклеившимися объектами напыляется в вакуумном напылителе (Балашов, Леонович, 1984). При изучении внутреннего строения и структуры отдельных скелетных элементов те же операции проводят с пришлифованными раковинами.

Изучение макрофоссилий. При изучении наружной или внутренней поверхностей макрофоссилии образец очищают и промывают, затем выпиливают из него фрагмент скелета, не превышающий диаметра предметного столика. Выпиленный кусочек вторично промывают, высушивают и наклеивают на предметный столик. Если при выпиливании образец крошится, его заливают полимерной смолой, например эпоксидной, оставляя при этом незатронутой исследуемую поверхность. Для этого образец помещают в низкую коробочку и заливают его смолой. Для затвердения эпоксидной смолы требуется около суток. После затвердения выпиливается образец нужного размера, который затем промывается и высушивается.

Наклеивание. Подготовленные образцы с помощью электропроводного клея крепят к отмытой и обезжиренной спиртом поверхности предметного столика. Качество клея влияет на качество изображения образца в микроскопе, поскольку он вместе с напыляемой пленкой создает электропроводность образца. Серебряный клей обеспечивает получение высококачественного изображения. В случае его отсутствия используют самодельный клей, приготовленный из нитролака, смешанного с алюминиевой пудрой. (Балашов, Леонович, 1984). Пригодны также бутираль жидкой консистенции и коллоидный углерод. При катодном напылении можно использовать клеи ПВА или БФ. Если образец имеет высокие стенки (однако не выше 5—6 мм), клеем покрывают не только нижнюю, но и боковые поверхности образца. Наклеенный образец необходимо тщательно высушить. При комнатной температуре для этого требуется 20—30 ч, а в термостате с повышенными температурами — 10—12 ч. Незатвердевший клей в вакуумном напылителе

«газит», загрязняет его, а также колонну микроскопа вплоть до выведения их из рабочего состояния.

Н а п ы л е н и е. Как уже упоминалось, состав и толщина напыленной пленки влияют на качество изображения. Поэтому желательно опробование на одном образце нескольких вариантов напыления. Как показал наш опыт, при изучении многих палеонтологических объектов наиболее эффективно напыление толщиной 150—200 Å. Образцы, напыленные незадолго до просмотра в микроскопе, как правило, дают изображения более высокого качества, чем напыленные за несколько месяцев до просмотра. При необходимости образец очищается от напыления. Существуют различные методы удаления напыления. Например, алюминиевое покрытие удаляется погружением образца в разбавленный раствор щелочи на 1—2 мин.

Х р а н е н и е о б р а з ц о в. Подготовленные к напылению, а также напыленные образцы следует хранить в тщательно промытых закрытых боксах или чашках Петри. Для временной наклейки образцов ко дну боксов и чашек Петри можно использовать высококачественный двусторонний лейкопластырь. Пластилин для этих целей не пригоден, поскольку его микроскопические кусочки во время напыления испаряются и выводят вакуумную установку из строя. По этой же причине нежелательно использование для хранения картонных коробок.

Изучение внутреннего строения и микроструктуры раковины осуществляется на ориентированных шлифовках и сколах. При изучении сколов можно получить объемное представление о структуре, но при этом, как правило, отсутствуют тонкие детали строения. При использовании шлифовок отсутствует трехмерное изображение, но выявляются мелкие детали микроструктуры. Поэтому желательно параллельное изучение продольных и поперечных срезов. В некоторых случаях эффективные результаты дает изучение шлифовок, сопровождаемое исследованием сколов.

И з г о т о в л е н и е п р и ш л и ф о в к. Эта операция выполняется на шлифовальных станках или вручную с помощью набора шлифовальных порошков. На завершающей стадии изготовления шлифовок их ориентировку постоянно проверяют под бинокляром. При наличии тонких алмазных пил выгоднее использовать распилы, поскольку создается возможность изготовления серийных шлифовок.

П о л и р о в к а. Высокое качество полировки поверхности аншлифа можно получить используя набор алмазных паст (размерностью зерен 6, 3, 1, и 0,5 мк) и специальных полировальных дисков. Последние можно заменить кедровыми дисками. При отсутствии перечисленных материалов используют водную взвесь двуокиси хрома и бильярдное сукно, натянутое на деревянную основу. Порошок двуокиси хрома засыпают в мензурку, заливают водой, закрывают отверстие мензурки бинтом, сложенным в два-три слоя. Периодически встряхивая, полученную взвесь в небольших количествах наливают на сукно и полируют образец. Полировка производится вручную либо с помощью шлифовальных машин, например «ШМ—1» (шлифовальная стоматологическая машина). Используя алмазные пасты, следует тщательно мыть руки и образец щеткой и мылом, поскольку оставшиеся зерна более крупной пасты наносят на поверхность образца трудно удалимые царапины. Качество полировки проверяется в микроскопе при косом освещении. Тщательно отполированная поверхность зеркально отражает свет, а при неудовлетворительной полировке наблюдаются многочисленные трещинки, царапинки и шероховатости, снижающие качество изображения объекта в микроскопе. Тщательная полировка исследуемого образца является необходимым условием получения в сканирующем микроскопе высокого качества изображения, особенно если для травления используются тонкотравящие вещества, например сульфат хрома.

П р о т р а в к а. Эта операция направлена на подчеркивание границ между отдельными слоями либо кристаллами и создания рельефа поверхности. Все биоминеральные образования включают минеральный и органический компоненты. Поэтому, используя разницу в растворимости CaCO_3 и органического матрикса, можно подчеркнуть границы между ними. Например, воздействуя слабым раствором на поверхность образца

арагонитового или кальцитового состава, растворяют поверхностные части кристаллов арагонита или кальцита, сохраняя при этом межкристаллический матрикс. Тем самым получают более резкий рельеф, необходимый при работе с электронным микроскопом.

Приступая к изучению внутреннего строения раковины, также необходимо протравить поверхность образца. В этом случае более резкий рельеф возникает за счет разницы в протравливании заполняющей ее породы и самой раковины.

Протравку следует начинать с экспериментального подбора оптимального раствора для травления, его концентрации и времени травления. Для сильно перекристаллизованного материала следует опробовать сильные кислоты. Протравка слабо перекристаллизованных скелетов, содержащих значительное количество органического материала, осуществляется более слабыми травителями, например ЭДТА. Для травления фоссилизованного материала наиболее широко используются следующие вещества:

1. **Хлористоводородная кислота.** Применяемая концентрация — 0,5—10%, время травления от 1—2 сек до нескольких минут. Протравку следует проводить под бинокуляр. Обычно первое исчезновение зеркального блеска свидетельствует о необходимости прекращать протравку. Соляная кислота хорошо выявляет призматические структуры и хуже перламутровые.

2. **ЭДТА (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).** Применяются слабокислые, нейтральные и слабощелочные растворы, получаемые титрованием пересыщенного раствора ЭДТА с помощью нашатырного спирта. Слабокислые растворы (2—3%) мягко растворяют карбонатный материал, что способствует тонкой передаче скелетных структур. Время травления от 20 сек до нескольких минут.

3. **Сульфат хрома (III).** Используется 0,5% раствор сульфата трехвалентного хрома, обработанный насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до получения $\text{pH}=4,3$. В течение суток перед употреблением полученный раствор отстаивается до $\text{pH}=3,3$. При этом концентрация солей хрома равна 0,4 весовых процента (Мутвей, 1984). Сульфат хрома дает более мягкое, чем ЭДТА, травление. Однако, как отмечалось выше, он не дает результатов, если вследствие глубоких диагенетических преобразований материал содержит малое количество органического вещества. Время травления от 40 сек до нескольких минут.

4. **Сочетание двух протравок.** Один из вариантов комплексного травления: вначале ЭДТА, затем сульфат хрома. Время травления подбирается экспериментально, например 60 сек для ЭДТА и 40 сек для сульфата хрома. Другой вариант: вначале поверхность обрабатывается раствором гипохлорита натрия, который разрушает межкристаллический матрикс, затем любым из перечисленных выше, кислым раствором для протравки кальцита (Мутвей, 1984).

Изготовление реплик. Изучение образцов, размеры которых превышают диаметр предметного столика, можно осуществить с помощью реплик. Для их изготовления требуются отмытая от эмульсии рентгеновская пленка и органический растворитель диоксан ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). Кусочки пленки нужного размера помещают в диоксан на 2—5 мин для размягчения. Затем размягченная пленка накладывается на предметное стекло так, чтобы между ними не было пузырьков воздуха. После этого образец накладывается протравленной поверхностью на пленку и придавливается грузиком из расчета 100—150 г/см². Через 7—10 ч пленка просыхает, образец снимается скальпелем с пленки и реплика готова (Кац и др., 1973; Друщиц, Догужаева, 1981). Ввиду токсичности диоксана размягчение пленки следует осуществлять в закрытой посуде. Завершающим этапом в подготовке шлифовок и реплик является их наклеивание на предметные столики и напыление, осуществляемые тем же путем, что и для фоссилий. Подготовленные шлифовки и реплики хранятся так же, как и приведенные выше образцы.

Ультроструктуру скелета изучают выделяя кристаллические элементы, образующие слои или части скелета (таблички перламутра, кальцитовые фибры, призмы и пр.). Дезинтеграцию скелета или его части осуществляют путем разрушения межкристаллического матрикса, для чего используют растворы едких щелочей, гипохлоритов натрия или калия (Мутвей, 1984). Межкристаллический матрикс разрушается при кипячении

в концентрированных растворах едкого калия или едкого натрия (KOH, NaOH). Растворы гипохлоритов с 8—12% концентрацией активного хлора разрушают межкристаллический матрикс в течение двух-трехнедельного воздействия на скелетное вещество (Mutvei, 1979; Мутвей, 1984). Разрушение межкристаллического матрикса возможно при кипячении раковин в 30%-ном растворе перекиси водорода (H₂O₂) или при длительном воздействии этого раствора на скелетное вещество (по данным О. Н. Морозовой).

После растворения взвесь ультраструктурных элементов в травящем растворе центрифугируют не менее трех раз, затем каплю с отмытыми элементами помещают на стекло или фотопленку, сушат и монтируют на предметные столики.

Структуру отдельных кристаллических элементов изучают после слабого протравливания кристаллов кальцита или арагонита и выявления «внутрикристаллического» матрикса (Мутвей, 1984). Для этих целей пригоден 12%-ный раствор глютаральдегида с добавлением 10%-ного раствора уксусной кислоты и альциана синего, растворенного в этаноле. Фосфорновольфрамовая кислота также пригодна для выявления структуры кристаллических элементов, а 0,1%-ный раствор этой кислоты подчеркивает «внутрикристаллический» матрикс за счет окрашивания белков и основных аминокислот (Уикли, 1975; Луппа, 1980; Морозова, 1984).

Органический компонент скелета выделяют путем декальцификации скелетного вещества. Для этого используют 0,5%-ный раствор сульфата хрома, деминерализующий образец за два-три и более часов. Для деминерализации исследуемый образец помещают на медную сетку и опускают в бюкс с сульфатом хрома. Находясь на поверхности, образец деминерализуется, а органический остаток оседает на медную сетку. Сетка затем наклеивается на предметный столик и напыляется (Sundström, 1968; Mutvei, 1972; Мутвей, 1984). Деминерализацию можно осуществить и с помощью перенасыщенного раствора ЭДТА. В этом случае для удаления минеральной части скелета требуется от одной до нескольких недель. Извлеченную органику высушивают на предметных стеклах, к которым она приклеивается в процессе сушки. Предметное стекло затем приклеивают к предметному столику и напыляют. Следует помнить, что раствор ЭДТА, титрованный нашатырным спиртом, с течением времени изменяет pH и начинает действовать как средняя кислота, разрушающая органические матрицы (Mutvei, 1972; Голубев, 1981). Органический компонент скелета можно выделить и 25%-ным раствором глютаральдегида при pH = 2,5—3. Время обработки — несколько дней. Для извлечения органической матрицы из фоссилизированных скелетов пригоден также 0,1%-ный раствор соляной кислоты, а из современных — 0,01%-ный раствор. Длительность обработки подбирается экспериментально и варьирует от 10—15 мин до нескольких суток (Голубев, 1981). Для растворения арагонита или кальцита в мягких условиях и высвобождения органического компонента могут быть использованы и другие кислоты или соли, дающие при водном гидролизе кислую среду.

Съемка

Подготовленные препараты перед изучением с помощью сканирующего микроскопа следует просмотреть в оптическом микроскопе и зарисовать. Предварительные зарисовки позволяют быстрее ориентироваться во время работы на СЭМе. Съемку следует сопровождать описаниями и зарисовками кадров. Во многих случаях большую информацию дает съемка серии кадров, снятых с перекрытием для возможности создания монтажа. При работе с большими увеличениями следует делать обзорные кадры с маленькими увеличениями, облегчающими последующую интерпретацию мелкомасштабных микрофотографий. Более высокое качество микрофотографий обеспечивает широкоформатная пленка. Сведения о необходимых химреактивах для фотопечати можно почерпнуть в специальной литературе (Федин, Барский, 1971).

Применение сканирующей электронной микроскопии в палеонтологии

Использование сканирующего электронного микроскопа настолько расширило возможности изучения ископаемых объектов, что рассмотреть весь круг проблем, связанных с применением описываемого метода, не представляется возможным. Поэтому автор вынужден остановиться лишь на основных направлениях его применения.

1. Изучение ранних стадий онтогенеза скелета. Ярким примером, раскрывающим возможности сканирующего электронного микроскопа при изучении ранних стадий развития скелета, являются результаты изучения этих стадий у гастропод, двустворчатых, лопатоногих и головоногих моллюсков (Bandel, 1982). Эти исследования показали, что археогастроподы в отличие от остальных гастропод развивающихся путем метаморфоза, имеют прямое развитие. Первичные раковины у двустворчатых моллюсков и скафопод имеют общие черты, тогда как строение взрослых раковин резко различается. Строение эмбриональной раковины археогастропод сходно с эмбриональной раковиной аммонитов, что, вероятно, обусловлено общим предком. Как первые, так и вторые имели первично необызвестленный протоконх (Bandel, 1982). Было также показано, что наружная поверхность протоконха некоторых аммонитов несет специфическую скульптуру, исчезающую у непнионического пережима. Эта черта вместе с отсутствием колец роста на начальной раковине явилась аргументом в пользу прямого развития аммоидей.

2. Изучение морфогенеза элементов внутреннего строения раковины. Сканирующий электронный микроскоп облегчает изучение на сколах и прищиповках внутреннего строения раковины. В особенности интересные данные получают при прослеживании онтогенеза отдельных скелетных элементов. Много примеров, подтверждающих сказанное, содержится в работах, посвященных изучению брахиопод (Смирнова, 1984; Грунт, 1986). У аммоидей подобные исследования проводились Л. А. Догужаевой и Г. Мутвеем (Doguzhaeva, Mutvei, в печати) на примере изучения морфогенеза сифональной трубки.

3. Изучение микроструктуры скелета в связи с задачами систематики. Степень консервативности микроструктуры скелета у разных таксонов неоднозначна: головоногие моллюски характеризуются большей консервативностью этого признака, тогда как у двустворчатых моллюсков микроструктура более разнообразна и изменчива. У последних эти особенности строения раковины все чаще используются для систематики. Так, у гетеродонтных двустворчатых моллюсков наибольшим разнообразием микроструктуры скелета отличаются молодые семейства, подсемейства и роды которых различаются строением основных слоев на микроструктурном уровне. Изучение этих особенностей приводит к ревизии системы исследуемых таксонов (Попов, 1984).

4. Изучение микроструктуры и эволюция. Одним из примеров, демонстрирующих возможности сканирующей электронной микроскопии в этом направлении, является исследование эволюционного развития *Aplасophога*, *Plасophога* и *Conchifега* (Haas, 1984). Современные представители этих моллюсков имеют высокоспециализированную организацию, на основании изучения которой трудно воссоздать их эволюционное развитие. Однако оно может быть прослежено на основе изучения онтогенетического развития известкового скелета. С помощью сканирующей электронной микроскопии было выяснено, что экзоскелет *Conchifега* возникает за счет слияния восьми табличек *Plасophога*. Изучение раннего онтогенеза показало, что у *Plасophога* был развит более примитивный способ образования раковины, чем у *Conchifега*. Однако раковинные пластинки *Plасophога* не могут рассматриваться как прямое производное комбинации скелетных частей *Aplасophога*. Исследование способов образования раковины у этих моллюсков привело к заключению, что ранняя эволюция моллюсков протекала в докембри (Haas, 1984).

5. Изучение микроструктуры и функциональная морфология. В последнее время резко возрос интерес к вопросам функциональной морфологии,

возможно, объясняющийся привлечением для решения этих вопросов результатов микроструктурных исследований. Проиллюстрируем это следующим примером. У современных моллюсков взаимоотношение тела и раковины недостаточно изучено, хотя известно, что у них имеется пленочное прикрепление эпителия к мюстракуму, прикрепление с помощью эпителиальных выростов, расположенных в поровых каналах и механическую поддержку мантии за счет некоторых внутренних слоев стенки раковины (Gainey, Wise, 1975; Shibato, 1980; Batten, 1984). После изучения микроструктуры внутренних раковинных слоев и обнаружения поровых каналов во внутреннем призматическом слое раковины аммонитов было высказано предположение о существовании у них трех перечисленных способов сочленения тела и раковины (Doguzhaeva, Mutvei, 1986).

Изучение микроструктуры стенки раковины аммоноидей позволило выявить у них элементы внутреннего (по способу секреции) скелета. Как показали исследования, раковины аммонитов *Gaudyoceras* и *Ptychoceras* имеют дополнительные перламутровые слои, перекрывающие обычную стенку. Перламутровая микроструктура этих слоев свидетельствует о том, что они секретировались эпителием мантии, а не щупальцами, как, например, секретирется призматическая раковина аргонавта (Друщиц и др., 1978; Doguzhaeva, Mutvei, в печати).

6. Биоминерализация. Исследования палеонтологических объектов с помощью сканирующей электронной микроскопии вносят свою лепту в развитие биоминерализации — современного направления биологических исследований, объединяющего различные работы по продуктам и процессам секреции минерального скелета, включая их изменения в ходе эволюции органического мира.

К настоящему времени установлено, что в процессе исторического развития жизни на Земле возникло и существовало два различных типа биоминерализации — «биологически индуцируемая» и «биологически матрицируемая» минерализация (Лоуэнштам, 1984). «Индукцируемый» тип минерализации был ее исходным типом, появившимся в докембрии. Он характеризуется отсутствием биологического контроля над осаждением минералов и большим диапазоном размеров осаждаемых кристаллов, не имеющих определенной внешней формы и постоянной ориентировки. При переходе к раннему кембрию появляется «матрицируемая» минерализация, обязанная возникновением контроля над минералообразующими процессами. Первыми организмами с новым типом минерализации были эукариоты животного царства. В раннем кембрию «матрицируемая» минерализация быстро распространялась среди животного царства и продолжала развиваться в течение всего фанерозоя (Лоуэнштам, 1984; Lowenstam, 1981). «Матрицируемая» минерализация обеспечивается за счет развития минералов на контакте с органической матрицей, формирование которой предшествует образованию минералов. Этот тип минерализации характеризуется высоким контролем над образованием кристаллов, небольшим спектром размеров секретлируемых единиц и их специфическим обликом. «Индукцируемая» минерализация широко распространена среди прокариот, но встречается и у эукариотных животных и растений. «Матрицируемая» минерализация развита у эукариот. Органическая матрица (или органический матрикс) основным компонентом имеет шелк-фиброин, относящийся к протеинам, и хитин, покрытый с обеих поверхностей кислотными слоями. Назначение кислотных слоев поверхности — «нуклеация минералов, ориентация кристаллографических осей и ингибирование роста кристаллов» (Weiner, Traub, Lowenstam 1983; Лоуэнштам, 1984).

Подводя итоги сказанному, нельзя не отметить, что в настоящее время сканирующая электронная микроскопия является одной из важнейших составных частей палеонтологических исследований, без данных которой практически невозможно выполнение работ на современном уровне. Дальнейшее развитие использования сканирующей электронной микроскопии в палеонтологии нам видится в расширении круга объектов исследований, расширении исследований на ультраструктурном уровне, от которых зависит возможность расшифровки механизма скелетообразования, в расширении возможностей самого метода за счет увеличения разрешающей способности прибора и диапазона увеличений.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ СКЕЛЕТНОГО ВЕЩЕСТВА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РЕКОНСТРУКЦИИ СРЕДЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОШЛОГО

В этой части книги будет рассмотрен ряд методов реконструкции среды жизни древних морских бассейнов, основанных на результатах изучения отдельных компонентов вещественного состава окаменелостей: изотопного состава кислорода и углерода, скелетного карбоната кальция морских беспозвоночных, изучения кальций-магниевых и кальций-стронциевых отношений в известковых скелетах различных морских моллюсков; рассмотрена оценка возможностей реконструкции солёности древних морских бассейнов и намечены перспективы развития палеобиогеохимии, опирающиеся на складывающиеся в настоящее время направления развития этой науки. Излагаемые здесь аналитические данные получены благодаря применению описанных в предыдущей части книги инструментальных методов исследования — различных методов спектрометрии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, а также титриметрии, которая здесь не была рассмотрена. Другими словами, затрагиваемый здесь круг вопросов отражает реальные возможности использования аналитических палеобиогеохимических данных в палеотермометрии, палеоэкологии, палеогеографии на сегодняшний день. Нельзя сказать, что все излагаемые в этой части положения бесспорны и не требуют дальнейших разработок, наоборот, своей дальнейшей разработки ждёт большое число палеобиогеохимических проблем и среди них первостепенное значение имеет реконструкция первичного химизма скелетного вещества ископаемых остатков, решение которой пока что остаётся делом будущего.

Глава I

РОЛЬ И ЗАДАЧИ ПАЛЕОБИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПАЛЕОНТОЛОГИИ

Место палеобиогеохимии в системе наук

Среди различных наук, занимающихся вопросами реконструкции среды жизни и осадконакопления в геологическом прошлом, все большее внимание исследователей начинают привлекать возможности палеобиогеохимии. Появление этого научного направления отражает новый этап развития палеонтологии, обусловленный постепенным внедрением в палеонтологию физических и химических методов исследования, нацеленных на реконструкцию количественных характеристик среды геологического прошлого. Как самостоятельное научное направление палеобиогеохимия выросла из биогеохимии, о которой В. И. Вернадский писал: «Биогеохимия — новая большая отрасль геохимии, изучающая влияние жизни на геохимические процессы, связывает по-новому науки о жизни с геологией и с науками об атомах» (1980, с. 12). Палеобиогеохимия же является продолжением биогеохимии, обращенным вглубь геологического прошлого.

Возникнув на стыке биологических, геологических и химических наук, палеобиогеохимия развивается как синтетическая наука, изучающая химический состав и строение

содержащихся в литосфере остатков организмов и продуктов их жизнедеятельности, а также вмещающих отложений и реконструирующая на этой основе распределение и поведение элементов в биосферах геологического прошлого, их связь со средой жизни и осадконакопления и роль в развитии жизни на всех уровнях ее организации — суборганизменном, организменном, популяционном, экосистемном и биосферном.

Из наук биологического цикла палеобиогеохимия самым тесным образом связана с палеонтологией, поскольку именно палеонтологический материал является одним из важнейших объектов палеобиогеохимических исследований; палеоэкологией, данные которой необходимы для реконструкции среды; зоологией и ботаникой, поскольку все организмы, являясь активными концентраторами минерального и органического вещества, участвуют в его перераспределении на поверхности земного шара; микробиологией и в особенности с геологической микробиологией, изучающей роль микроорганизмов в формировании стратисферы. Не менее важно и знание биохимии и экологической физиологии, раскрывающих закономерности протекания различных химических процессов в живых организмах и их реакции на воздействие геохимической среды. Сюда же примыкает геохимическая экология, изучающая влияние геохимической обстановки на развитие биологических систем.

Из наук геологического цикла палеобиогеохимия самым тесным образом связана с геохимией — наукой, занимающейся историей химических элементов нашей планеты и их поведением в земной коре. С минералогией палеобиогеохимию связывает необходимость в информации о формах нахождения элементов в скелетных остатках организмов, их природных соединениях, а также знание генезиса минералов, слагающих скелетные остатки и вмещающие породы. Данные этой науки могут пролить свет на условия образования тех или иных природных соединений, слагающих минеральную фазу скелета и игравших ту или иную роль в круговороте вещества в природе прошлого. Для понимания процессов диагенеза скелетных остатков, происходивших под воздействием иловых вод ниже поверхности раздела вода—осадок, а также под воздействием химизма подземных вод различного состава большая роль принадлежит гидрогеохимии. Немаловажное значение имеет и гидрохимия, поскольку источником поступления различных элементов и соединений в живой организм, как правило, является вода со всеми растворенными в ней веществами.

Палеобиогеохимия связана и с целым рядом химических и физических наук. В частности, методы аналитической химии используются при изучении вещественного состава скелетных остатков. Знание общей химии необходимо для понимания химических процессов в геологическом прошлом. Не исключено, что в будущем реконструкция палеобиогеохимических процессов перейдет от построений, основанных на актуалистических данных к моделированию этих процессов на основе законов термодинамики химических и биологических процессов. В равной мере она связана с неорганической и органической химией, а также с кристаллохимией, методы которой позволяют понять процесс роста скелетов и решить вопрос о первичности либо вторичности вещества, слагающего остатки.

С физикой палеобиогеохимию связывает методика изучения вещественного состава скелетных остатков. Здесь используются методы спектрального, рентгено-спектрального, нейтронно-активационного, рентгеноструктурного анализа, методы инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии и др. Широкое применение в последние годы находит масс-спектрометрия, данные которой находят применение как при реконструкциях палеотемператур, так и солености древних бассейнов.

Таким образом, в своих исследованиях палеобиогеохимия использует целый комплекс данных и методов различных наук — биологии, геологии, химии и физики, подчиняя их решению своей основной задачи — реконструкции распределения и поведения химических элементов в биосферах геологического прошлого и воздействия химизма среды на развитие жизни.

В повседневной практике имели место случаи, когда на основании данных о современном составе скелетных остатков, без внесения каких-либо поправок на диагенети-

ческие и эпигенетические преобразования скелетного вещества, строились кривые изменения химизма среды жизни в течение отдельных отрезков геологического времени и даже делались выводы о метаболических процессах у отдельных организмов. Ошибочность и неправомерность таких построений очевидны. В палеобиогеохимических исследованиях отчетливо различаются два этапа: 1) выявление рецентного вещественного состава скелетных остатков с помощью различных методов анализа, как основы дальнейших построений; 2) реконструкция первичного химического состава скелетного вещества, а также осадков и восстановление физико-химических параметров среды. К сожалению, вторая сторона исследований пока еще весьма далека до окончательной разработки.

Как и любая другая наука, палеобиогеохимия немыслима вне решения проблем, связанных с народнохозяйственными задачами. На основе ее данных могут решаться вопросы эволюции климатического режима Земли в геологическом прошлом, эволюции геохимической среды, как одного из важнейших факторов развития органического мира Земли, изучения миграции элементов в геологическом прошлом и их перераспределения и концентрации в связи с жизнедеятельностью организмов. Все эти данные могут использоваться при решении вопросов прогнозирования запасов полезных ископаемых, различных экологических и природоохранных проблем.

Значение палеобиогеохимических исследований в палеонтологии

Несмотря на молодость палеобиогеохимии как науки, результаты ее исследований уже используются как в практике геологической службы страны, так и в теоретических построениях, связанных с историей развития органического мира и геологической историей нашей планеты. И это вполне естественно, поскольку скелетные остатки организмов и вмещающие их отложения являются важнейшими носителями информации о событиях геологического прошлого, а их вещественный состав, хотя и в преобразованном виде, отражает физико-химические параметры среды их обитания. Поэтому, как уже отмечалось выше, снятие посмертных и постседиментационных «наслоений», обусловленных диагенетическими и эпигенетическими преобразованиями скелетного материала и вмещающих отложений, и реконструкция на этой основе оновных физико-химических параметров среды прошлого и их роли в развитии органического мира являются одной из важнейших задач палеобиогеохимии. При этом на один из первых планов выступает развитая В. И. Вернадским в 1922—1944 гг. концепция «живого вещества», его трансформирующей и транспортирующей роли в формировании биосфер геологического прошлого и их производного — стратисферы (Вернадский, 1960, 1980; Соколов, 1976). Таким образом, в палеобиогеохимии исследование идет от изучения производных жизни, ее биогеохимических продуктов к реконструкции ее среды и связанных с ней биогеохимических процессов. Роль палеобиогеохимических исследований в развитии биологических и геологических наук уже ощутима. Так, В. И. Вернадским (1922—1932), а вслед за ним А. П. Виноградовым (1944) была создана классификация организмов, основанная на элементном составе скелетного вещества. При этом оказалось (Виноградов, 1944), что состав скелетного вещества ряда современных организмов меняется в связи с изменениями условий их жизни. Этот момент после его проверки на ископаемом материале приобретает важное значение для палеоэкологических реконструкций. На его основе выросло одно из важнейших направлений палеоэкологических и палеобиогеохимических исследований — выяснение индикаторной значимости различных палеонтологических остатков. В палеоэкологии оно жидется на изучении морфологических адаптаций, связанных с изменениями среды обитания и образа жизни организмов, в палеобиогеохимии — на изменении их изотопного, элементного либо минералогического состава.

Внимание многих исследователей в последние годы привлекают возможности реконструкции палеосреды на основе изучения изотопного состава кислорода и углерода. Основы этого метода, заложенные в конце 40-х — начале 50-х годов Г. К. Юри (Urey,

1947), впоследствии были разработаны в трудах Г. Крэга, Г. Э. Лоуэнштамма, С. Эпштейна, К. Эмилиани и других исследователей (Craig, 1953; Craig, Gordon, 1965; Emiliani, 1955; Urey, Lowenstamm, Epstein, Mc Kinney, 1951). В нашей стране разработка этого метода связана с именами Р. В. Тейсс и Д. П. Найдина. В последнем десятилетии совершенствованием этого метода на основе изучения изотопного состава кислорода и углерода из раковин двустворчатых моллюсков дальневосточных морей занимались А. В. Игнатьев и С. И. Кияшко с соавторами (Горбаренко, Игнатьев, 1975; Игнатьев, Евсеев, 1977; Игнатьев, Явнов, 1977; Игнатьев, Кияшко, 1982; Кияшко, 1982, 1984 и др.). Достаточно подробное изложение метода приведено здесь в соответствующей главе А. В. Игнатьевым и С. И. Кияшко. Поэтому мы остановимся лишь на некоторых результатах применения масс-спектрометрии кислорода в палеонтологии. Так, выполненное Ц. Саито и Дж. Ван Донком (Saito, Van Donk, 1974) изучение изотопного состава кислорода раковинного вещества фораминифер из меловых и третичных морей Атлантики позволило сравнить температуру среды их обитания с температурой поверхностных вод соответствующих регионов Атлантики. При этом авторы показали, что температура глубоководных зон Атлантического океана в позднемеловую эпоху была на 10°C выше современной. Т. Каммером (Kammer, 1979) на основании изучения изотопов кислорода и углерода из раковинного вещества неогеновых фораминифер Калифорнии было установлено, что изотопный состав бентонных фораминифер отражает стабильность температур на больших глубинах, фазы отступления и наступления ледника и постепенное обмеление бассейна Гумбольдта. Преобладание легких изотопов в отдельные моменты развития бассейна он связывает с периодическим понижением солености на 2—4%. Р. Додж и Р. Вайшнис (Dodge, Vaišnis, 1980) установили, что изотопный состав кислорода герматипных кораллов отражает температуру окружающей воды. С помощью радиоуглеродного метода ими определялся индивидуальный возраст современных кораллов. В частности, был определен 175-летний возраст колонии *Montastrea annularis* с Ямайки. На примере 200-летней колонии *Diploria Labirinthiformis* была выявлена возможность использования данных о соотношении изотопов C^{12} , C^{13} и C^{14} для выявления их содержания в атмосфере в связи с промышленной деятельностью человека за последние 80 лет. Изучение изотопного состава кислорода в скелетном веществе мшанок выявило возможность реконструкции параметров среды их жизни, сезонной периодичности и скорости роста скелета (Forester, Sandberg, Anderson, 1975). Большое число работ посвящено изучению температур роста двустворчатых моллюсков и определению изотопного состава кислорода их раковин, проведенному в условиях природного эксперимента (Игнатьев, Евсеев, 1977; Игнатьев, Явнов, 1977; Кияшко, 1981, 1983, 1984). Вместе с тем рассматриваемый метод предъявляет целый ряд серьезных требований к сохранности изучаемого материала. Их содержание приведено А. В. Игнатьевым и С. И. Кияшко в соответствующей главе книги. Из других требований необходимо отметить формирование скелетного карбоната кальция в условиях изотопного равновесия с окружающей водной средой, свойственное организмам, находящимся на нижних уровнях филогенетического развития (Тейс, Найдин, 1973). В связи с сезонностью роста скелета во многих случаях полученные данные отразят лишь температуры формирования карбоната кальция, т. е. летнего периода, но не их годовой ход (Epstein, Lowenstamm, 1953). Нельзя не учитывать и так называемый «биологический эффект», определяемый систематической принадлежностью организмов и соответственно спецификой его метаболических процессов и фракционирования изотопов. В частности, Д. Рие и М. Соммер (Rye, Sommer, 1980) указывают на серьезные различия процесса фракционирования изотопов кислорода и углерода у водорослей, кишечнорастворимых и иглокожих. В 50—60-е годы для палеотемпературных построений широко использовались данные об изотопном составе раковинного вещества ростров белемнитов. Однако вызывает некоторое сомнение отсутствие у них следов сезонных колебаний температур роста и индикации ими более низких температур, чем у обитавших заведомо глубже бентонных устриц (Дорофеева, 1985). Представляется правдоподобным, что в данном случае изотопный состав кислорода из ростра отражает не температуру среды обитания, а тем-

пературу среды перекристаллизации роста. Отказ от учета приведенных выше ограничений может привести к дискредитации самого метода.

Для палеотемпературных реконструкций начиная с 60-х годов используются результаты изучения магнезиальности раковинного вещества морских беспозвоночных. После работ К. Е. Чейва (Chave, 1954) увеличение содержания магния в карбонате кальция скелетного вещества с возрастанием температуры было использовано Т. С. Берлин и А. В. Хабаковым (1966, 1968) для создания палеотемпературной шкалы. На ней видно «отставание» значений палеотемператур, полученных по данным изотопии от полученных на основании изучения магнезиальности. Авторы склонны рассматривать эти незначительные различия как систематическую ошибку метода, не исключая при этом и воздействия диагенетических процессов. Ими были выполнены реконструкции палеотемператур поздне меловых, девонского, силурийского и даже ордовикского морей, однако явления доломитизации палеозойских остатков не дают возможности признать пробные оценки температур достоверными. В последующие годы этот метод развивался Л. А. Дорофеевой. Ею разработаны требования, предъявляемые к исследуемому материалу, критерии оценки его пригодности и выявлено влияние посторонних примесей на ход эксперимента (Дорофеева, 1985). Сравнительная простота метода и дешевизна используемого оборудования привлекли к нему внимание ряда исследователей. В 1973—1978 гг. появился ряд публикаций Н. А. Ясаманова, в которых приводятся температурные характеристики юрских, меловых и палеогеновых морей Юга СССР. К сожалению, этот исследователь не приводит методики исследования и материала, послужившего объектом изучения, что затрудняет оценку излагаемых им данных. Это же относится и к приведенной им в последующей работе (Славин, Ясаманов, 1982) палеотемпературной шкале, основанной на соотношении кальция и магния в скелетном веществе различных групп организмов (известковые водоросли, мшанки, кораллы, двусторчатые моллюски, белемниты, брахиоподы, криноидеи). Н. А. Ясаманов утверждает, что для целей палеотермометрии изучение магнезиальности скелетного вещества более перспективно, нежели изотопов кислорода. Признавая простоту метода Берлин—Хабакова—Дорофеевой, нельзя не отметить, что все ограничения, относящиеся к методу изотопной палеотермометрии, распространяются и на рассматриваемый. В первую очередь это касается требований, предъявляемых к материалу (Дорофеева, 1985; Славин, Ясаманов, 1982). Однако этого далеко не достаточно. Упомянувший выше «биологический эффект» в равной мере вносит свои поправки, определявшиеся эколого-физиологическими особенностями различных групп организмов, в том числе и разных видов, принадлежавших одному крупному таксону. Вряд ли следует упускать из поля зрения и воздействие колебаний солености на ход биосорбционных процессов, о чем писали С. А. Патин и Н. П. Морозов (1980). Имея данные В. Н. Золотарева (1976), нельзя не учитывать формы нахождения магния в скелетном остатке, явлений адсорбции, адгезии, даже просто доломитизации, а также выщелачивания магния из скелета. Таким образом, при соблюдении всех перечисленных ограничений реконструкция палеотемператур на основе изучения магнезиальности скелетных остатков вполне реальна. На это же указывают Е. В. Краснов и Л. А. Позднякова (1982), отметившие, что для воссоздания палеобиологических и палеоэкологических параметров взаимодействия организмов и среды геологического прошлого необходимо прежде всего «избавиться от наложения вторичных изменений химического состава скелетного карбоната».

В последние десятилетия в литературе неоднократно обсуждался вопрос об индикаторной роли стронция. Однако, как показали результаты ряда исследований, коррелятивные связи его содержания в раковинном веществе с температурой окружающей среды далеко не столь стабильны, как это имеет место у магния или тяжелого изотопа кислорода. Содержание стронция может зависеть от температуры, солености водных масс, видовой принадлежности скелетного организма, минералогического состава раковины (Боуэн, 1969; Вольф, Чилингар, Билес, 1971; Золотарев, 1976; и др.). В качестве одного из микрокомпонентов стронций был использован Р. Ракером и К. Валентайном для определения палеосолености. Ими (Rucker, Valentine, 1961) установлена зависи-

мость между отношением натрия к сумме магния и стронция ($\text{Na}/\text{Mg} + \text{Sr}$) и отношением натрия к марганцу (Na/Mn) и соленостью морских вод. В. А. Захаров и И. Н. Радостев (1975), опираясь на результаты исследований Ракера и Валентайна, установили пределы колебаний солености в раннемеловых морских бассейнах севера Средней Сибири от 30 до 35%. При этом они исходили из: а) неизменности процесса биогенной аккумуляции натрия, магния, стронция и марганца от раннего мела доныне; б) неизменности содержания этих элементов в раковинах изученных ими раннемеловых устриц от момента их захоронения доныне. Ясно, что оба эти постулата не выдерживают критики.

Из других элементов в качестве индикаторов среды геологического прошлого используются данные о содержаниях таких элементов, как бор, барий, железо, марганец, сера. Однако их присутствие в остатках организмов и породах далеко не всегда связано с жизнедеятельностью организмов. В этих случаях особо важное значение для расшифровки среды приобретает форма нахождения элемента.

Большой практический и теоретический интерес представляет изучение поведения в окружающей среде и в организмах биологически активных элементов, воздействующих на существование тех или иных организмов, а иногда и определяющих его возможность. Первые сведения об этой группе элементов и их классификации были приведены В. И. Вернадским (1935). Согласно В. И. Вернадскому, А. П. Виноградову (1944) и Р. Хорну (1972), а также В. В. Ковальскому, все элементы можно подразделить на жизненно необходимые, определяющие возможность существования организмов; элементы, участвующие в обменных процессах, но не облигатные, и элементы, не влияющие на существование организмов.

В морской воде Р. Хорн (1972) подразделяет все присутствующие в ней элементы на три группы:

1. Элементы, необходимые для жизненных процессов — водород, бор, углерод, азот, кислород, фтор, натрий, магний, кремний, фосфор, хлор, калий, кальций, ванадий, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, бром, иод.

2. Элементы, вероятно, необходимые для жизни — алюминий, титан, мышьяк, олово, свинец.

3. Элементы, вероятно, не нужные для жизни — гелий, литий, бериллий, неон, аргон, скандий, хром, галлий, германий, селен, криптон, рубидий, рений, палладий, серебро, кадмий, индий, сурьма, теллур, ксенон, цезий, барий, лантан, редкие земли, гафний, тантал, вольфрам, осмий, иридий, платина, золото, ртуть, таллий, висмут, полоний, астат, радон, франций, актиний, торий, протактиний, уран.

Представляется целесообразным остановиться на том исходном материале, поглощая который морские организмы строят свой скелет и мягкое тело, т. е. на химизме морской воды. Процесс аккумуляции различными организмами элементов, содержащихся в морской воде, определяется концентрацией этих элементов в окружающей среде, их содержанием в потребляемой пище и интенсивностью биосорбционных процессов. Неравномерность распределения элементов в Мировом океане, определяемая положением относительно береговой линии; характером стока и содержанием в нем растворенного и взвешенного материала; наличием вулканической деятельности, разломов, по которым происходит излияние ювенильных растворов; наконец, техногенные стоки — все эти факторы оказывают весьма существенное влияние на формирование стока микроэлементов раковинного вещества. Химизм морской воды приведен в табл. 20.

В последние годы ценные сведения о содержании элементов в океанической воде опубликованы в работах В. В. Гордеева, А. П. Лисицына (1979) и В. В. Добровольского (1983).

Приведенные в табл. 20 данные лишней раз показывают общеизвестное положение о том, что основу водного раствора морской воды составляют хлор, натрий, магний и калий. Такие элементы, как бром, углерод, стронций, бор и кремний, составляют незначительный процент и их следует считать малыми. Вся остальная часть таблицы Менделеева принадлежит микрокомпонентам. Таков исходный материал, из которого океанические организмы строят свой скелет и мягкое тело, преобразуя его в процессе метаболизма

Таблица 20

Химические элементы в морской воде и земной коре (по Хорну, 1972)

Элемент	Атомная масса	Морская вода-35% мг/кг	Потенциальный привнос в морскую воду из 600 г породы. Мг/кг воды	Относительное содержание при растворении	№ элемента
Si	28,085	4	165000	0,002	14
Al	26,981	0,5	53000	0,001	13
Fe	55,847	0,02	31000	0,0001	26
Ca	40,08	408	22000	1,9	20
Na	22,989	10769	17000	65	11
K	39,098	387	15000	2,6	19
Mg	24,305	1297	13000	10	12
Ti	47,90	—	3800	?	22
Mn	38,938	0,01	560	0,002	25
P	30,974	0,1	470	0,02	15
C	12,011	28	300	9	6
S	32,068	901	300	300	16
Cl	35,453	19353	290	6700	17
Sr	87,62	13	250	5	38
Ba	137,34	0,05	230	0,02	56
Rb	85,467	0,2	190	0,1	37
Ag	107,868	0,0003	0,06	0,5	47
Au	196,9665	0,056	0,003	0,3	79
Ra	226,0254	0,093	0,066	0,05	88

в новые формы нахождения, транспортируя и перераспределяя его в толще вод. После отмирания этот материал, переходя в литосферу, участвует в построении ее верхней оболочки — стратисферы. При этом нельзя не отметить, что содержание различных элементов в морской воде, в мягких тканях организмов и в их скелетах далеко не одинаково. О различиях в составе микроэлементов тканей различных органов одного организма писал уже А. П. Виноградов (1944). Исследования, выполненные в Одесском отделении Института биологии южных морей (Биохимическая характеристика..., 1979) подтвердили это положение и показали, что содержание микроэлементов в теле морских беспозвоночных зависит от их систематической принадлежности, места и времени сборов. В цитированной работе приводятся следующие данные о содержаниях некоторых микроэлементов в мягких тканях моллюсков в процентах к золе от сухой массы тела.

Железо. У мидий *Mytilus galloprovincialis* (L.) минимальное содержание железа отмечено у проб, собранных 12 июля 1974 г. в районе мыса Северный (10×10^{-2}). Его максимальное содержание установлено в образцах из Григорьевского лимана, собранных 4 апреля 1974 г., где оно равно 10×10^{-1} , а собранных там же 11 сентября 1973 г. — 17 и $18 \times 10^{-1}\%$. Значительно меньше колебания содержания этого элемента у *Mya arenaria*. В частности, у образцов из Сухого лимана, собранных 13 ноября 1972 г., оно составляет 10×10^{-1} , а собранных там же 11 сентября 1973 г. — 18×10^{-1} . На остальных станциях оно составляло около $10 \times 10^{-1}\%$. Содержание железа у *Cerastoderma glaucum* из Сухого лимана составляло $9 \times 10^{-1}\%$, из Березанского — $5,7 \times 10^{-1}\%$. Как отмечают эти исследователи, на ранних стадиях онтогенеза различия в содержании железа у особей из разных местонахождений не отмечаются, тогда как у взрослых они весьма существенны. У устриц *Ostrea edulis* из Каркинитского залива его значения варьируют от 2 до $5 \times 10^{-1}\%$. В Егорлыцком заливе эти значения достигают 21×10^{-2} , а в районе Тендровской косы — $17-30 \times 10^{-2}\%$.

Медь. У образцов *Mytilus galloprovincialis* из Одесского залива у 14-й ст. Большого Фонтана максимальное содержание меди равно $30 \times 10^{-3}\%$, а в районе Яхтклуба — 1×10^{-3} . Значительно большие колебания содержаний отмечаются в раковинах мидий из различных лиманов. Так, у особей из Сухого лимана оно равно $10-70 \times 10^{-3}\%$,

Таблица 21

Элементный состав каспийских двустворчатых моллюсков

Наименование видов	10 ⁻¹	Mg 10 ⁻²	P 10 ⁻¹	Ba 10 ⁻¹	Fe 10 ⁻²	Al 10 ⁻³	Mn 10 ⁻²	Ti 10 ⁻³	Cu 10 ⁻³	Ag 10 ⁻⁴	Mo 10 ⁻⁴
Dreissena polymorpha (Pall.)	2,2 9,2	0,6 0,22	6 2,2	— —	1,0 0,6	6,0 1,4	2,1 0,22	— 1,0	0,55 0,68	— 1,0	3,0 —
Dreissena distincta Andr.	4,4 6,4	0,2 0,22	6,0 1,5	— 0,1	3,6 8,0	2,2 6,0	0,1 0,1	— —	2,0 6,0	1,0 1,0	3,0 3,0
Dreissena caspia Eichw.	3,4 6,6	0,1 0,4	1,5 1,4	0,51 0,1	0,27 0,22	24,0 4,1	14,0 1,0	— —	1,8 1,0	— —	— —
Dreissena grimmi Andr.	4,4 9,2	1,0 3,0	6,0 14,0	0,2 0,6	1,7 1,0	4,2 6,0	1,0 2,0	— —	1,6 3,0	— 1,0	3,0 —
Monodacna caspia (Eichw.)	3,8 6,4	0,1 0,1	3,4 3,4	0,1 —	1,4 2,4	0,14 0,54	1,0 6,0	— —	2,0 2,0	— —	— 3,0
Monodacna edentula (Andr.)	2,0 7,8	1,0 1,0	1,4 3,6	— —	0,22 16,0	4,0 8,6	1,0 1,0	— —	1,8 1,4	— —	3,0 3,0

из Хаджибеевского лимана — от 4 до $35 \times 10^{-3}\%$. У *Cerastoderma glaucum* эти значения соответственно равны $1,8-5,5 \times 10^{-2}\%$. У *Mya arenaria* из этих же районов — от 2×10^{-3} до $40 \times 10^{-3}\%$. Для *Ostrea edulis* из Каркинитского залива свойственны содержания этого элемента $1-1,5 \times 10^{-1}\%$, а из искусственных садков у с. Покровка — $5,6-7,4 \times 10^{-2}\%$.

Марганец. Не меньшие колебания содержаний свойственны и марганцу. В зависимости от точки отбора и его даты у мидий *Mytilus galloprovincialis* они варьируют от 7×10^{-3} до 16 и 48×10^{-2} . У *Mya arenaria* содержание этого элемента колеблется от 1,1 до $35 \times 10^{-2}\%$, у *Cerastoderma glaucum* оно составляет $1,8-11,0 \times 10^{-2}\%$.

Цинк. Содержание цинка в мягком теле моллюсков также подвержено значительным колебаниям. У черноморских *Mytilus galloprovincialis* оно изменяется от 16×10^{-2} до 1,0%; у *Mya arenaria* — от 2 до $80 \times 10^{-2}\%$, у *Cerastoderma glaucum* — $1,4 \times 10^{-1}\%$, у устриц из Каркинитского залива — 1,7%. По данным С. А. Патина и Н. П. Морозова (1981), содержание этого элемента у тихоокеанских устриц может достигать 3,44%.

Свинец. Рассматриваемый элемент является одним из наиболее опасных поллютантов современной биосферы. Согласно С. А. Патину и Н. П. Морозову, содержание свинца в мягких тканях различных двустворчатых моллюсков может варьировать от 20—42 мкг/кг живого веса у мидий до 100—10200 мкг у песчаных ракушек *Mya arenaria*.

В настоящей работе нет ни возможности, ни необходимости рассматривать содержание всех элементов в мягком теле морских беспозвоночных. Следует лишь отметить, что коэффициент их биологического накопления может в тысячи и в сотни тысяч раз превышать содержание в окружающей среде (Хорн, 1972).

Для целей палеобиогеохимии значительно больший интерес представляет содержание микроэлементов в скелетах организмов. Много ценных сведений по этому вопросу содержится в трудах К. М. Султанова, С. А. Исаева, К. Ф. Оглоблина (1971, 1977, 1982). На приведенной из их работы табл. 21 (Султанов, Исаев, 1971) видны значительные вариации содержаний микроэлементов в скелетном веществе каспийских двустворчатых моллюсков. Это явление авторы объясняют различной таксономической принадлежностью моллюсков, их приуроченностью к различным участкам дна Каспийского моря, географической удаленностью точек сбора, характером субстрата и различным содержанием в нем микроэлементов. Изучение этими исследователями ископаемых (апшеронских) дрейссен и монодакн и сравнение состава их раковины с современными показало отсутствие вторичных изменений содержания стронция, магния, алюминия, меди, фосфора, титана, молибдена, серебра. Содержание железа и марганца увеличено в раковинах, подвергшихся гипергенным процессам.

Изучению элементного состава скелетных остатков более древних организмов посвящен целый ряд работ сотрудников Харьковского университета (Лапчинская, 1970, 1972, 1973; Кокунько, 1976а, б и др.). В. К. Кокунько в скелетном веществе раковины позднемеловых и раннепалеоценовых брахиопод Горного Крыма обнаружены следующие элементы (табл. 22).

На приведенной таблице хорошо видны различия в элементном составе раковинного вещества на уровне крупных таксонов — замковых и беззамковых брахиопод. В. К. Кокунько была выявлена и неравномерность концентрации различных элементов внутри отдельных морфологических структур раковины и ее отдельных слоев. К сожалению, попытка этого исследователя объяснить отмеченную неравномерность распределения в одних случаях за счет различий в метаболических процессах организма, в других — за счет таксономической принадлежности, в третьих — за счет эволюции среды ничем не подтверждены.

Зависимость между минералогическим составом раковины двустворчатых моллюсков отмечается в работе Ю. А. Борисенко и Г. А. Смылова (1984). Ими отмечено, что в кальцитовых раковинах содержание стронция колеблется от 0,06 до 0,09%, а в арагонитовых его в 5 раз больше. Магний соответственно 0,4—0,7 и на порядок меньше. Марганец в кальцитовых раковинах — 0,040—0,075%, в кальцитово-арAGONитовых — в 2 раза меньше (0,020—0,035), а в арагонитовых — тысячные доли процента. Остальные микроэлементы содержатся в сопоставимых количествах.

Выполненное А. И. Петровым изучение элементного состава позднемеловых устриц Тургайского прогиба показало присутствие в скелетном веществе и во вмещающих породах следующих элементов (табл. 23)

Проведенные А. И. Петровым (1984), Н. В. Ожиговой (1984, 1985) и А. Ф. Семашко (1985) работы показали возможность выявления взаимодействия между элементным составом вмещающих пород и раковинным веществом, что является одним из первых шагов на пути к расшифровке первичного состава скелетных остатков.

Представляется целесообразным вкратце остановиться на биогеохимической роли бактерий, как важнейших участников перераспределения и концентрации различных элементов. В последние десятилетия их геологическая деятельность достаточно полно освещалась в работах С. И. Кузнецова, М. В. Иванова и Н. Н. Ляликковой, а экология — в трудах С. В. Летуновой и В. В. Ковальского (1976), С. В. Летуновой (1979). На примере изучения почвенной микрофлоры они показали важную роль *Bacillus megatherium* и *Azotobacter chroococcum* в биогенной миграции меди, свинца, ванадия и молибдена. Так в условиях изученных ими биогеохимических провинций с биомассой почвенной микрофлоры 0,4—6,21 т/га может быть связано меди от 0,004 до 0,60 кг, молибдена — от 0,00068 до 0,143, ванадия — от 0,002 до 0,124, свинца — от 0,0002 до 0,075, бора от 0,009 до 1,96, марганца — от 0,146 до 4,41 кг (Летунова, Ковальский, 1978, с. 114). Общеизвестна роль сульфатредуцирующих бактерий в образовании месторождений серы. С. И. Кузнецов и его соавторы (1962) раскрыли пути образования самородной серы в результате биогенного окисления сульфидных месторождений, окисления сероводорода в водной массе озер и образование серы за счет окисления сероводорода, образовавшегося путем редукции сульфатов в иловых озерных отложениях. По мнению цитированных авторов, не меньшее значение принадлежит железобактериям в формировании месторождений озерных железных руд, происхождение которых связано с жизнедеятельностью *Sphaerotrix latens*, *Gallionella*, *Metallogenium personatum*. Ими же предполагается биогенное происхождение железо-марганцевых конкреций на дне Белого моря, обусловленное жизнедеятельностью *Gallionella tortuosa*. Таким образом, изучение биологии и геологической деятельности бактерий может наметить важные вехи на пути к реконструкции физико-химических параметров среды прошлого.

Одной из наиболее важных и вместе с тем нерешенных проблем палеобиогеохимии является изучение минералогического состава скелета беспозвоночных в связи с особенностями их биологии и средой обитания.

Среди одноклеточных животных (тип Protozoa) значительным разнообразием мине-

Т а б л и ц а 22

Содержание элементов в скелетном веществе позднемеловых брахиопод

Наименование элементов	Беззамковые % к массе	Замковые % к массе	Наименование элементов	Беззамковые % к массе	Замковые % к массе
Магний	0,48—3,3	0,2—1,8	Титан	0,004—0,008	0,0029—0,0088
Стронций	0,022—0,063	0,03—0,21	Марганец	0,0014—0,0095	0,0025—0,076
Бор	0,00077—0,001	0,0025—0,005	Железо	0,021—0,18	0,1—0,18
Алюминий	0,0046—0,077	0,056—0,11	Медь	0,00015—0,0006	0,00019—0,00039
Кремний	0,026—0,8	0,28—0,51	Барий	0,0082—0,012	—

Т а б л и ц а 23

Содержание микроэлементов в скелетном веществе позднемеловых устриц и во вмещающих отложениях

Наименование элементов	Скелетное вещество	Вмещающие породы
Железо	$1,1 \times 10^{-2}$ — $4,6 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-2}$ —1,2
Марганец	$3,2 \times 10^{-2}$ — $1,2 \times 10^{-1}$	$5,8 \times 10^{-2}$ — $1,4 \times 10^{-1}$
Титан	$2,0 \times 10^{-4}$ — $3,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-4}$ — $7,4 \times 10^{-2}$
Кобальт	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$ — $7,0 \times 10^{-3}$
Ванадий	?	$2,2 \times 10^{-3}$ — $3,3 \times 10^{-3}$
Никель	$1,4 \times 10^{-4}$ — $4,5 \times 10^{-4}$	$5,10 \times 10^{-4}$ — $1,5 \times 10^{-3}$
Молибден	$2,3 \times 10^{-3}$ — $1,6 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$ — $1,9 \times 10^{-2}$
Алюминий	$1,1 \times 10^{-2}$ — $2,7 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$ — $3,3 \times 10^{-2}$
Кремний	$1,7 \times 10^{-2}$ — $4,2 \times 10^{-1}$	10,5—20
Магний	$1,1 \times 10^{-1}$ — $3,1 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$ — $5,0 \times 10^{-1}$

ралоогического состава скелета обладают фораминиферы. Преобладающая часть фораминифер обладает кальцитовым скелетом, некоторые группы обладают арагонитовым и даже фатеритовым скелетом. Среди милиолин имеются роды с кремневым скелетом, а у корненожки *Xenophorhoga* отмечен баритовый скелет (Виноградов, 1944). Особенно разнообразен минералоогический состав у агглютинирующих фораминифер (Дигас, 1977), однако его происхождение не имеет отношения к жизнедеятельности организма, поскольку он подобран ими из окружающей среды. По данным Г. Матэ, раковины *Minasina minasea* и *Globigerina guber* содержат 89,5% CaCO_3 , 1,8% MgCO_3 , 8,5% NaCl , 0,20% разных примесей. Из микроэлементов в раковинном веществе фораминифер известны стронций, магний, барий, фосфор, натрий, калий, железо, марганец и др. Интересна отмеченная А. П. Виноградовым (1944) потеря фораминиферами карбонатного скелета при переходе от морских условий к опресненному, приобретение ими кремневого скелета либо переход к агглютинированию.

Связь вещественного состава скелета с систематической принадлежностью животного и средой обитания хорошо видна на примере типа *Porifera*, сама классификация которого на уровне крупных таксонов отражает вещественный состав. Известно, что этот тип подразделяется на два класса — *Silicea* или *Silicospongia* — кремневые губки и *Calcarea* — известковые губки. В качестве отдельного таксона выделяются кремнегубки — *Cognicaspongia* (Laubenfels, 1955; Spinag, 1960). Отличительной чертой тканей губок является высокая концентрация галондов — иода, брома и хлора, свойственная организмам, стоящим на низших ступенях развития (Виноградов, 1944). Изучение современных известковых губок (Weizer, Wendt, 1976) показало, что скелет современных фаретронных губок состоит из магниезиального кальцита, а склероспонгий — из арагонита. Присутствующие в скелете марганец, магний, железо и стронций находятся в количествах, отвечающих равновесным концентрациям малых элементов при образо-

вании соответствующих карбонатов из морской воды неорганическим путем. Изучение этими авторами триасовых фаретронид и склероспонгий выявило, что обе группы имели арагонитовый скелет, хотя последний и содержит от 45 до 85% вторичного кальцита. Позднетриасовые арагонитовые губки характеризуются меньшим содержанием стронция, чем их современные представители, но зато более высоким содержанием марганца, железа и магния. Эти сопряженные изменения в составе малых элементов, по мнению авторов, объясняются взаимодействием с вмещающей породой в процессе перекристаллизации карбоната кальция либо же становлением равновесия с подземными водами в процессе диагенеза и эпигенеза. Изучавшиеся этими исследователями позднеюрские и меловые губки имели скелеты, полностью замещенные вторичным кальцитом с псевдоламеллярной текстурой, вследствие чего определить их первичный состав не удалось. С таким же печальным фактом придется столкнуться всем, кто будет заниматься многочисленными остатками губок из сеноманских, сантонских и маастрихтских отложений Русской платформы, скелет которых, как показали наши наблюдения замещен фосфатом кальция, сульфидами, гидроокислами железа или же выщелочен вообще.

Минералогический состав скелета кораллов не отличается разнообразием. Согласно Л. Е. Козловой, Е. В. Краснову, Е. А. Глебовской (1980), кораллиты палеозойских табулят и ругоз сложены преимущественно кальцитом. У некоторых из палеозойских кораллов отмечается магнезиальный кальцит. Палеозойские кораллиты, в особенности ордовикские и сулурийские формы, часто окварцованы. Скелет мезо-кайнозойских склерактиний сложен арагонитом, нередко замещающимся вторичным кальцитом. У современной склерактинии *Favia* отмечается до 3—5% вторичного кальцита, тогда как у миоценовой *Turbellastrea cecillae* Chev. он может составлять все 100%. Кроме карбоната кальция, составляющего основу скелета, в кораллите присутствует окись кальция (CaO) — от 32 до 54%. Остатки кораллов из карбонатных пород обычно богаче CaO, чем из терригенных. Содержание окиси магния колеблется от 0,30% у современных до 0,54% у миоценовых склерактиний. Содержание стронция наиболее велико у современных кораллов — 0,71% и наименьшее — у ордовикских (0,06%). Содержание Fe₂O₃ в скелетах ныне живущих склерактиний — 0,34%, миоценовых — 0,22, меловых — 0,34, пермских ругоз — 0,11%. Нередко эти концентрации достигают 2,63%, но подобные явления связаны со вторичными процессами.

Представители типа Bryozoa, как показали исследования последних лет (Sandberg, 1975; Forester, Sandberg, Anderson, 1979), обладают биминеральным скелетом, сложенным арагонитом и кальцитом. В процессе диагенеза первичный биминеральный скелет претерпевает изменения. Его арагонитовые слои замещаются грубым неоморфным кальцитом, содержащим в виде включений реликтовые кристаллы арагонита. Первичные кальцитовые слои по мере удаления из них магния перекристаллизуются, вследствие чего первичная пластинчатая текстура преобразуется в поперечно-листоватую. В цитированных работах отмечается, что хейлостоматные мшанки секретируют свой скелет в изотопном равновесии с морской водой, что позволяет использовать их остатки для палеотемпературных реконструкций.

Вещественный состав скелетного вещества нашел свое отражение и в классификации типа Brachiopoda. Согласно Лихареву (1960), этот тип подразделяется на два крупных таксона — беззамковых брахиопод, обладающих хитиново-фосфатной раковиной, и замковых, которым свойственна известковая раковина. Наибольшим разнообразием вещественного состава скелета обладают беззамковые брахиоподы, раковина которых может быть сложена прослоями органического вещества хитина и фосфата кальция (*Lingula*), карбонатом кальция (*Rustella*), либо же состоять из карбоната кальция (кальцита) с примесью углекислого магния, сульфата и фосфата кальция (*Crania*). У замковых брахиопод, по Б. К. Лихареву, раковина на 96—99% состоит из карбоната кальция — кальцита, содержащего незначительную примесь карбоната магния и сульфата кальция. У меловых теребратулд В. К. Кокунько (1977, 1982) наряду с кальцитом отмечает присутствие в первичном слое арагонита.

Наибольшее число работ, посвященных минералогии скелетных образований, связано

с малокологическими и палеомалакологическими исследованиями (Колесников, 1974, 1982; Султанов, Исаев, 1971; Султанов, Исаев, Оглоблин, 1976, 1983; Taylor, Kennedy, Hall, 1967; Roads, Lutz, 1980; и др.). В строении раковины двустворчатых моллюсков участвуют наружный органический слой, или периостракум, выполняющий защитную функцию, и собственно известковая раковина, или остракум. Периостракум сложен конхиолином, представляющим собой очень стойкий склеропротеин, нерастворимый в водных растворах солей, слабых кислотах и щелочах. У ископаемых двустворок конхиолин сохраняется очень редко. Вторая, не менее важная функция конхиолинового слоя — это роль органической матрицы, способной связывать в своих определенных точках катионы кальция и анионы CO_3^{2-} . О таксономической специфичности органической матрицы свидетельствует широко известный опыт трансплантации органической матрицы арагонитового слоя *Mergusaria* в мантийную полость, имеющей кальцитовую раковину *Crassostrea virginica* Gmel., в итоге которой уже на второй день в ней были обнаружены кристаллики арагонита. Минералогический состав остракума представлен карбонатом кальция в его различных модификациях. Основную часть экзоскелета пектиноидных и остреонидных двустворок составляет кальцит. У многих других групп этого класса кальцитовые слои чередуются с арагонитовыми. Кристаллы кальцита образуют различные по своим размерам и очертаниям призмы, волокна, листочки, пластины и др., слагающие раковину этих моллюсков. Арагонит, из которого состоит раковина большинства моллюсков, менее стоек к воздействию внешней среды, поэтому у ископаемых форм он обычно выщелочен либо замещен кальцитом. Как и кальцит, арагонит образует различные призмы, волокна, листочки, пластины, совокупность которых составляет различные структурные элементы раковины. А. П. Виноградов в качестве третьей, весьма редкой, модификации карбоната кальция приводит фатерит, свойственный только молодым двустворчатым моллюсков. На более поздних стадиях роста он замещается кальцитом либо арагонитом. Дж. Картер (Carter, 1980) отмечает, что личиночная раковина *Pinctada martensii* сложена даллитом — фосфорнокислым карбонатом кальция. В упомянутой выше работе Дж. Картера прослежена минералогическая эволюция экзоскелетов двустворчатых моллюсков от палеозойских форм с арагонитовой раковинной к мезозойским с кальцитовой. Особенно хорошо это видно на примере птериоморфий, исходная группа которых — отряд *Pterioidea* — обладала арагонитовым скелетом, а ответвившиеся от этого отряда *Pectinoidea* и *Ostreoida* имеют арагонитовую раковину лишь на личиночной стадии, у взрослых форм она кальцитовая. Арагонитом сложены только резилиум и миоостракум. Отмечая значительное сходство в процессах отложения кальцита у гиппуритов, люциноидей и венероидей, Дж. Картер видит в этом предмет для обсуждения и филогенетических связей. Им же рассматривается и возможное биологическое значение того или иного вида кальцификации, ее связь с приобретением животным определенных преимуществ. Так, возрастание в процессе эволюции *Rissoidea* области секретирования кальцитовых слоев могло быть связано с повышением эластичности краевой области раковины, что было связано с количеством содержания матричного органического материала и микроструктурой простых призматических слоев. В сочетании с кальцитовыми и арагонитовыми слои способствуют механическому упрочению раковины, увеличивают ее противостояние разрушительному воздействию волн, а также растрескиванию. Дж. Картер, отмечая возможность использования отношения калицит/арагонит как индикатора температур, указывает на влияние на него солености, времени нереста, подвижности вод, положения точки сборов относительно береговой линии, стадии онтогенеза и размеров раковины. Другими словами, оказывается совершенно неправомерной односторонняя оценка индикаторной значимости этого отношения и становится ясной необходимость всестороннего анализа геохимической обстановки формирования раковины.

Приведенные выше данные свидетельствуют о большой таксономической роли и экологическом значении минералогического состава скелетного вещества морских беспозвоночных. Вместе с тем каждому палеонтологу должно быть ясно, что при анализе вещественного состава ископаемых остатков нельзя не учитывать возможных

диагенетических и эпигенетических преобразований химизма скелетов. Эти преобразования могут начаться еще при жизни организма. В частности, В. Н. Золотарев (1976) приводит пример увеличения содержания в раковине стронция, магния, натрия и железа во всех слоях у мерценарий с нарушенным периостракумом. Пиритизация раковины беспозвоночных обычно считается посмертным явлением. Однако Дж. Кларк и Р. Лутц (Clarke, Lutz, 1981) обнаружили присутствие пирита на поверхности раковины живых *Mercenaria mercenaria* и *Geukensia demissa* из района приливно-отливных маршей западного побережья Сент-Катерино (штат Джорджия). Более того, на поверхности срезов раковины выявлено присутствие пятен пирита, замещающего арагонит на отдельных участках наружного слоя раковины, особенно вокруг трещин и сверлений.

На ранних стадиях диагенеза, как это показано В. Н. Золотаревым (1976), в результате взаимодействия раковинного вещества с морской водой в арагоните отмерших раковин может происходить увеличение содержания натрия, магния стронция, железа. При этом происходит нивелирование их содержания в отдельных возрастных слоях раковины. Вместе с тем вследствие различных морфологических структур, наибольшим изменениям подвергаются наименее устойчивые структурные элементы экзоскелета, а возникающая при этом неоднородность химизма раковины может оказаться значительно больше прижизненной. Вынос отмерших остатков на сушу приводит к разрушению их наружной поверхности и выщелачиванию наиболее растворимых соединений. Иным процессам подвергается раковина моллюска, погребенного в илистом осадке. Сульфат-редуцирующие бактерии, участвующие в разложении органического вещества, способствуют концентрированию железа на раковине в виде трудно растворимых сульфидов, в конечном итоге замещающих легко растворимый арагонит раковины. При этом в иловых водах могут существовать восстановительные условия, а на поверхности осадка — нормальный газовый режим (Султанов, Исаев, Оглоблин, 1977).

С диагенетическими и эпигенетическими процессами связаны такие общеизвестные явления, как окремнение раковины, примечательной особенностью которого является сохранение всех деталей ее микроструктуры. В Среднем Приднестровье на Юго-Западе СССР можно наблюдать всю гамму окремнения губок — от рыхлого скелета из кремневых спикул до черного сливного кремня, почти нацело лишенного первичной биогенной структуры. В верхнемеловых отложениях Русской платформы, Крыма, Копетдага широко распространено замещение фосфатом кальция арагонитовых раковин. У кальцитовых этот процесс практически отсутствует. К явлениям этого же порядка относится и образование на поверхности раковин устричных и пектиноидных двустворок «розеток» кремнезема, дендритов гидроокислов марганца, включений марказита и глауконита в пустотах раковины позднемеловых устричных.

Р. Додд (Dodd, 1966) различал пять путей превращения арагонитовых остатков в кальцитовые: 1) растворение первичного арагонита еще до полного затвердения илистого осадка и образование на месте остатка пятна кальцита, признаки первичной структуры которого позволяют предполагать существование здесь раньше раковины; 2) полное растворение раковины в уже отвердевшей породе и заполнение образовавшейся полости кристаллическим кальцитом, не несущим каких-либо следов биогенной структуры; 3) комбинированная форма диагенеза, при которой первоначально кристаллический кальцит выполняет все поры и пустоты внутри скелета, а затем растворяется сам скелет, замещаемый кальцитом. Эта форма диагенеза свойственна рудистам; 4) заполнение пор и пустот в еще не затвердевшей породе, растворение арагонитового скелета с последующим заполнением его места илом и образованием кальцитовых слепков внутренних ядер; 5) постепенно замещение арагонита кальцитом *in situ* с сохранением формы и даже взаимного расположения зерен первичного арагонита, т. е. с полным сохранением первичной структуры раковины. Причины различного протекания рассмотренных процессов пока что остаются неизвестными.

Из сказанного видно, что диагенетические и эпигенетические преобразования скелетного вещества и вмещающих пород являются главным препятствием, стоящим перед исследователем на пути к расшифровке его первичного состава и параметров среды

обитания организма. В этом плане весьма актуален высказанный К. М. Султановым, С. А. Исаевым и К. Ф. Оглоблиным (1977) призыв к соблюдению большой осторожности при изучении состава микро- и малых элементов, поскольку многие из них ассоциируются в органической составляющей и содержатся в наружных слоях скелетных образований, подвергающихся разрушению после смерти моллюска в первую очередь.

Таким образом, при проведении палеобиогеохимических исследований отчетливо выделяются два этапа: 1) изучение рецентного состава скелетного вещества и вмещающих пород, в результате которого исследователь получает исходный фактический материал для последующих реконструкций; 2) комплексный анализ полученных данных о химизме скелетов и пород, направленный на выявление посмертных преобразований, их снятие и выявление первичного состава скелетного вещества и осадка, поведение элементов и соединений в природной среде прошлого и восстановление физико-химических параметров последней. Первый этап исследований чисто экспериментальный, когда с помощью различных приборов получают необходимые сведения о химизме и структуре изучаемых объектов. Из всего разнообразия методов и приборов авторами отобраны и описаны методы и приборы для атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной, эмиссионной пламенной спектрометрии, спектрофотометрии, ионометрии, инфракрасной спектрометрии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа, масс-спектрометрии, оптической и электронной сканирующей микроскопии. Использование каждого из этих методов преследует определенные цели в рамках возможностей метода. Например, данные атомно-эмиссионного анализа дают картину валового состава микроэлементов, но совершенно не позволяют судить о природе их поступления в раковину, их первичном либо вторичном происхождении, поскольку в плазму атомизатора поступает весь материал, слагающий скелетное вещество. Использование соответствующей пробоподготовки при атомно-абсорбционном спектральном анализе позволяет изучать только растворимую карбонатную составляющую скелета, т. е. основную первичную часть его материала. Выпавшие в осадок вторичные нерастворимые образования анализируются отдельно. Сочетание этих двух методов уже намечает вехи для выявления химических преобразований скелета в процессе диагенеза и эпигенеза. Немаловажная роль отводится рентгеноструктурному методу, с помощью которого определяются формы нахождения элементов в скелетном веществе и соответственно открываются возможности выявления их первичного либо вторичного происхождения.

На втором этапе осуществляется теоретическое осмысливание полученных экспериментальных данных, выполнение различных палеобиогеохимических реконструкций. На данном этапе эта сторона вопроса остается наименее разработанной. Проводимые в Палеонтологическом институте АН СССР исследования преследуют решение двух задач: выявление посмертных преобразований скелетного вещества и путей реконструкции его первичного состава и выявление индикаторной значимости элементного состава скелетного вещества ископаемых остатков. Решение поставленных задач основывается на выполнении следующих исследований: а) выявление связей минералогического и элементного состава скелетов современных беспозвоночных с факторами внешней среды (температурой, соленостью, субстратом и т. п.); б) выявление связи элементного и минерального состава субфоссильных остатков с фаціальными характеристиками отложений; в) сравнительный анализ элементного и минералогического состава скелетных остатков из четвертичных, неогеновых, палеогеновых и более древних отложений и вмещающих пород; г) изучение онтогенетических изменений элементного и минерального состава скелетного вещества; д) изучение посмертных преобразований раковинного вещества (пиритизация, окремнение, фосфатизация и т. п.) у скелетных остатков с различной минеральной основой; е) изучение изменения вещественного состава скелетных остатков во времени и в пространстве в связи с эволюцией среды.

Таким образом, результаты комплексного использования физических и химических методов в палеонтологии составляют фактографическую основу палеобиогеохимических исследований, а их научная обработка с применением современных методов математического анализа наметит пути решения поставленных задач.

МЕТОДЫ ИЗОТОПНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И РЕКОНСТРУКЦИЯ ПАЛЕОСРЕДЫ

Среднее содержание на Земле стабильных изотопов кислорода и углерода в процентах составляет: $^{16}\text{O}:^{17}\text{O}:^{18}\text{O} = 99,763:0,0375:0,1905$ и $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 89,89:1,11$ соответственно (Хефс, 1983). В конкретных природных объектах эти соотношения значительно варьируют, что обусловлено влиянием термодинамического, кинетического и других изотопных эффектов на процесс сепарации (Галимов, 1981). Вхождение изотопов из раствора в минерал определяется коэффициентом фракционирования

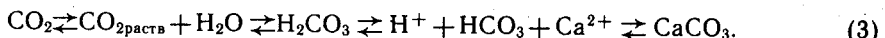
$$d_{m-p} = R_m/R_p, \quad (1)$$

где R_m и R_p — соотношения изучаемых изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ или $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в минерале и растворе соответственно.

Как уже отмечалось выше, эти соотношения удобнее определять величиной δ . Коэффициент фракционирования можно выразить в величинах в следующем приближении

$$10^3 \ln d_{m-p} \approx \delta_m - \delta_p. \quad (2)$$

При определенных условиях между многими сосуществующими минералами устанавливается реакция изотопного обмена, которая приводит к равновесному термодинамическому распределению изотопов. Теоретические значения коэффициентов фракционирования рассчитаны для целого ряда реакций изотопного обмена (Friedman, O'Neil, 1977; Соботович и др. 1982). Так, при образовании карбоната кальция изотопный обмен устанавливается в системе реакций



Расчетные величины коэффициента фракционирования изотопов кислорода между кальцитом и водой в интервале температуры $0 - +500^\circ \text{C}$ определяются (O'Neil et al., 1969) в виде

$$10^3 \ln d_{\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}} = 2,78 (10^6 T^{-2}) - 2,89, \quad (4)$$

где T — абсолютная температура в градусах Кельвина.

Термодинамическое равновесие в распределении изотопов углерода между кальцитом и газообразным CO_2 , входящим в раствор, описывается выражением (Emrich et al., 1970)

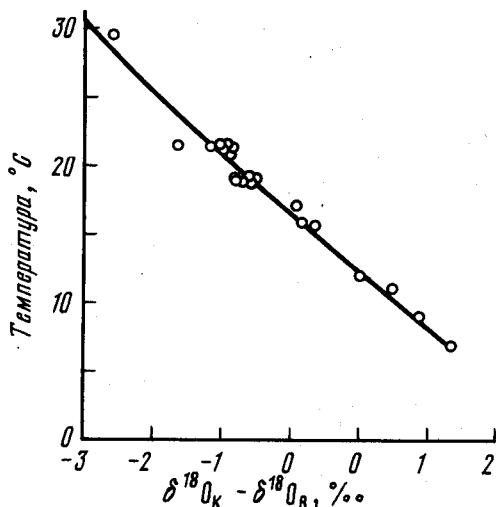
$$10^3 \ln d_{\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2} = 1,194 (10^6 T^{-2}) - 3,63. \quad (5)$$

Таким образом, на основании определения изотопных характеристик минералов можно судить о температурах их образования и об изотопном составе материнских растворов.

Изотопы кислорода — палеотермометрический индикатор

Термодинамическое распределение изотопов ряда элементов во многих парах сингенетических минералов в принципе может использоваться в качестве геологического термометра. Наиболее реальным палеотермометрическим индикатором оказалось распределение изотопов кислорода в осадочных породах (Боуэн, 1969; Тейс, Найдин, 1973). Мысль о возможности его использования впервые высказал Г. Юри (Urey, 1947), обосновав ее расчетами констант в реакциях изотопного обмена. Он же впервые показал реальное существование зависимости $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ биогенных карбонатов, образованных современными морскими беспозвоночными, от температуры водной среды, блестяще подтвердив теоретические предпосылки (Urey, 1948). Точность проведенных Г. Юри расчетов величин $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в довольно узком диапазоне температур земной поверх-

Рис. 54. Изотопно-кислородная шкала палеотемператур (по Epstein, 1953)



ности была недостаточно высока, чтобы обеспечить необходимую разрешающую способность палеотермометра. Первые палеотемпературные шкалы были получены эмпирическим путем. В 1950 г. Дж. Мак-Кри провел ряд лабораторных экспериментов по химическому осаждению карбоната кальция¹ из водного раствора и получил первый вариант шкалы для определения температур по $\delta^{18}\text{O}$ (McCrea, 1950). Наиболее приемлемыми образцами карбонатов для определения палеотемператур были приняты кальцитовые ростры белемнитов и другие массивные скелеты беспозвоночных, поскольку в этом случае имеется определенная гарантия установления времени образования минерала и сохранности изотопной записи (Urey et al., 1951). С этого момента вся дальнейшая история изотопной палеотермометрии неразрывно связана с изучением палеонтологических объектов, а детальная температурная шкала (Epstein et al., 1951, 1953) была создана на основе определения величин $\delta^{18}\text{O}$ в скелетах современных морских беспозвоночных (преимущественно моллюсков), формировавших карбонат при известных температурах (от +7 до +29,5° С) и изотопном составе кислорода воды (рис. 54). В окончательном варианте она имела вид (см. рис. 51) (Epstein, Mayeda, 1953):

$$t = 16,5 - 4,3(\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,14(\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_w)^2, \quad (6)$$

где t — температура водной среды в °С; $^{18}\text{O}_k$ — соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в CaCO_3 , измеренное относительно стандарта; $^{18}\text{O}_w$ — изотопный состав кислорода воды, в которой образовался карбонат; соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в CO_2 , уравновешенном с образцом воды при 25° С, измеренное относительно того же стандарта.

Величина $(\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_w)$ не зависит от изотопного состава стандарта. В том случае, когда $\delta^{18}\text{O}_w$ невозможно точно определить (с чем обычно сталкиваются исследователи при определении температур по изотопному составу кислорода скелетного вещества), значение $\delta^{18}\text{O}_k$ необходимо определять относительно стандарта PDB, считая, что изотопный состав кислорода воды океана в геологическом прошлом был близок к 0,0 ‰ в терминах PDB. Позднее в уравнение (6) были внесены уточнения, связанные с учетом погрешностей измерения (Craig, 1965), и оно приняло вид

$$t = 16,9 - 4,20(\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_w)^2. \quad (7)$$

В последние годы широкое применение получила модификация палеотемпературной шкалы для большого диапазона температур (Shackleton, 1974), учитывающая современные теоретические расчеты (O'Neil et al., 1969):

$$t = 16,9 - 4,38(\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,10(\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_w)^2. \quad (8)$$

В настоящее время исследователи используют все три приведенные выше варианта шкалы. Сколько-нибудь значительные расхождения в результатах при использовании уравнений (6) и (8) получаются лишь в диапазоне низких температур (0° — +10° С). При использовании кальцитовых скелетов отдается предпочтение шкале Шеклтона (8).

¹ В опытах Дж. Мак-Кри карбонатный осадок представлял собой смесь арагонита и кальцита.

Теоретически изотопно-кислородный палеотермометр в минеральной паре «карбонат—вода» может обеспечить точность определения абсолютных значений палеотемператур выше, чем $\pm 1^\circ \text{C}$. Однако целый ряд моментов осложняют обоснование получаемых абсолютных значений палеотемператур: возможность неравновесного фракционирования изотопов при формировании биогенного минерала; отсутствие точных сведений об изотопном составе кислорода воды в конкретных морских бассейнах геологического прошлого и, наконец, изменение изотопной записи в ходе диагенеза. Подробнее рассмотрение этих проблем многими исследователями хотя и не дало окончательных решений, но вывело изотопию биогенных карбонатов далеко за узкие рамки первоначальной частной задачи: спорадических определений абсолютных значений палеотемператур.

Особенности формирования изотопного состава биогенных карбонатов

Из первых же опытов по изучению $\delta^{18}\text{O}$ в известковых скелетах беспозвоночных (Угеу, 1948) стало очевидно, что некоторые организмы (кишечнополостные, иглокожие) образуют карбонат не в изотопном равновесии со средой. Сказанное относится и к ряду бентосных и планктонных фораминифер, брахиопод, брюхоногих и двустворчатых моллюсков (Кияшко, 1982; Кияшко, Попов, 1983; Duplessy et al., 1970; Shackleton et al., 1973; Wefer, Killingley, 1980; Woodruff et al., 1980). У большинства этих организмов «сдвиги» значений $\delta^{18}\text{O}$, возникающие за счет биологического фракционирования не превышают 1—2‰ и остаются практически постоянными при различных температурах роста (Кияшко, Горбаренко, 1985). Это дает возможность учитывать эффект биологического фракционирования при пересчете величин $\delta^{18}\text{O}$ на абсолютные значения температур. Остается крайне желательным создание монотаксонных палеотемпературных шкал, особенно для брахиопод, ископаемые скелеты которых представляют собой еще практически неиспользованный резерв для палеотемпературных исследований мезозойских и даже палеозойских морей.

Монотаксонные палеотемпературные зависимости определены для кальцита усонских раков (Killingley, Newman, 1982), планктонной фораминиферы *Globigerinoides ruber* (Egger, 1983; Luz, Dunbar, Wefer, 1984), двустворчатого моллюска *Patinorpecten yessoensis* (Кияшко, Горбаренко, 1985), арагонита раковины бентосной фораминиферы *Noeglundina elegans* (Grossman, Ku, 1981). Все перечисленные шкалы имеют тренд, практически совпадающий с классическими уравнениями (6) или (8). В свете данных о специфике биологического фракционирования изотопов у разных таксонов вряд ли можно рекомендовать приложение шкалы для арагонита бентосных фораминифер к исследованиям по $\delta^{18}\text{O}$ арагонитовых раковин моллюсков, как это сделано Джонсом с соавторами (Jones et al., 1983).

Еще основоположники метода изотопной палеотермометрии (Epstein, Lowenstam, 1953) показали влияние различий в сезонных темпах роста раковин у разных организмов на средние значения $\delta^{18}\text{O}$ скелета. Вполне вероятно, что установленные различия δ отчасти обусловлены биологическим фракционированием. Однако, несомненно, что неравномерность роста скелета в различные сезоны года имеет место. Особенно в бореальных условиях. Значение температуры, полученное по средней величине $\delta^{18}\text{O}$ целого скелета, соответствует не среднегодовой температуре бассейна, а некоей средней температуре роста организма. Этот вопрос подробно рассмотрен в работе В. Н. Золотарева (1975). Показано, что средние изотопные температуры роста у разных организмов из одного района обитания будут различны (Игнатъев, 1979) даже при уловии равновесного накопления изотопов.

Таким образом, уже из рассмотрения только биологических особенностей формирования изотопного состава скелетов беспозвоночных очевидно, что спорадические определения абсолютных значений палеотемператур по изотопному составу многочисленных целых скелетов организмов представляют собой незначительную информационную ценность, особенно когда в публикации не приводятся исходные

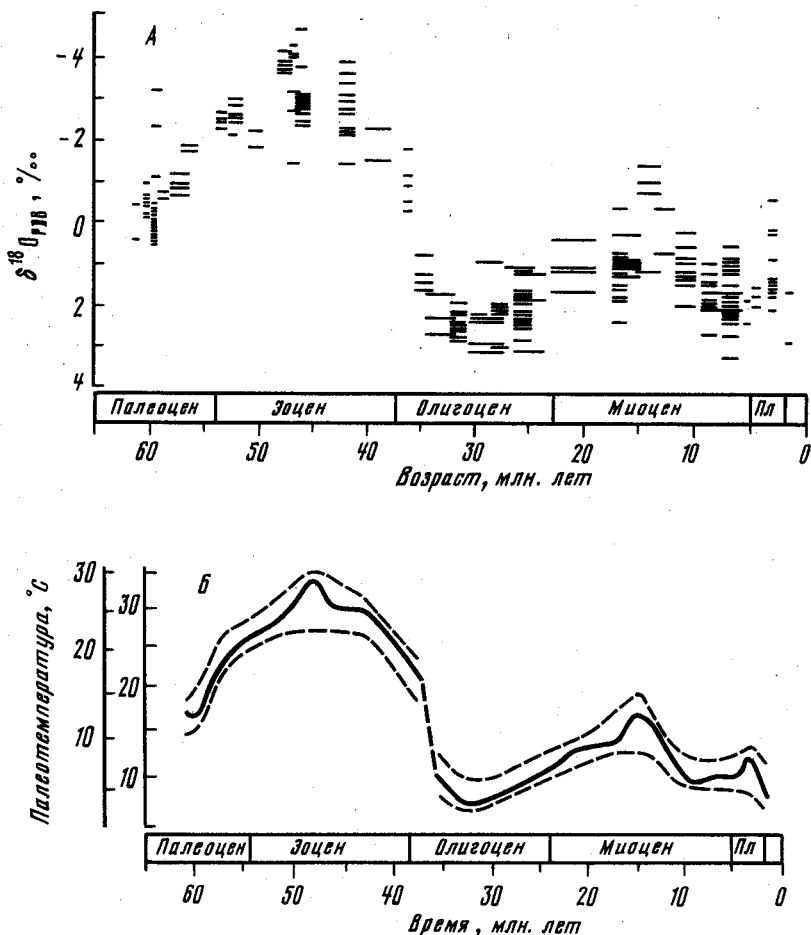


Рис. 55. Изотопный состав кислорода раковин ископаемых моллюсков (А) и рассчитанный по нему ход палеотемператур (Б) для района Северного моря (по Buchardt, 1978). Правая шкала палеотемператур дана с учетом $\delta^{18}O$ воды океанов до начала формирования континентальных льдов, левая — с учетом современных значений $\delta^{18}O$ воды океанов

изотопные данные. Но вряд ли в настоящий момент это может вызвать скепсис по отношению к рассматриваемому методу. Существует достаточно много способов учета биологических эффектов, сказывающихся на формировании изотопного состава карбоната и на палеоклиматических построениях: отбор для изотопного анализа остатков животных только одного вида; изучения комплекса видов; введение межвидовых поправок; анализ карбоната в серии образцов из последовательных слоев роста скелета и др. Изучение $\delta^{18}O$ в последовательных слоях роста отдельных скелетов может дать представление об абсолютном размахе вариаций сезонных температур. Сравнение $\delta^{18}O$ в скелетном веществе животных одного вида из последовательных слоев одного разреза даже без пересчета на температуру дает объективную количественную оценку изменений климата. Яркий пример тому — выполненная Эмилиани глобальная корреляция стадий развития четвертичных осадков Мирового океана (Боуэн, 1981). На основе определения $\delta^{18}O$ в многочисленных раковинах различных двусторчатых моллюсков из каждого горизонта стратиграфического разреза Б. Бухардт (Buchardt, 1978) дал цельную картину изменения климата в течение кайнозоя в районе Северного моря (рис. 55).

Изотопный состав природных вод и палеогеология

В водах современных океанов величины $\delta^{18}\text{O}$ варьируют в диапазоне 1,5% при солёности от 33,0 до 38,0‰ (см. рис. 52), составляя в среднем 0,0‰. Предполагают, что до образования полярных льдов, в которых аккумулируется изотопическая легкая вода, средний изотопный состав кислорода воды был на 1‰ ниже современного. (Shackleton, Kennet, 1975). В моменты максимального наступления ледников в плейстоцене вода обогащалась изотопом ^{18}O до среднеокеанического значения $\delta^{18}\text{O} + 1‰$. (Shackleton, Opdyke, 1973). Изотопный сигнал, фиксируемый фораминиферами в ледниковые эпохи, обусловлен суммарным воздействием понижения температуры и обогащения вод океана ^{18}O . Изотопный состав вод океана, по-видимому, не изменялся в течение мезозоя и кайнозоя, за исключением эпох оледенений. Воды докембрийских океанов могли быть значительно обеднены изотопом ^{18}O (Veizer, Hoefs, 1976).

Испаряющаяся из океанов изотопно более легкая вода формирует пресные воды материков. Смешиваясь в прибрежной зоне с морской водой нормальной солёности, стекающие с суши метеорные воды локально изменяют изотопный состав и солёность последней. Показано, что величины $\delta^{18}\text{O}$ поверхностных вод, подвергающихся значительному испарению или распреснению, коррелируют с солёностью (Epstein, Mayeda, 1953). Если допустить, что температура в данной области оставалась постоянной, то изменения величин $\delta^{18}\text{O}$ в ископаемых скелетах можно связывать с изменениями солёности вод (рис. 56). Таким образом, например, были определены вариации солёности в плиоценовой бухте (Dodd, Stanton, 1975) Калифорнии. На основе определения температур по содержанию стронция ими был выполнен последующий пересчет $\delta^{18}\text{O}_k$ на $\delta^{18}\text{O}_w$. С. А. Горбаренко, изучив изотопный состав раковинного вещества четвертичных моллюсков (1980), показал обеднение вод Каспия изотопом ^{18}O в моменты трансгрессий. По аномально низким значениям ^{18}O раковин аммонитов и белемнитов сделаны выводы о пониженной солёности вод морских бассейнов раннего триаса северо-востока Азии (Захаров и др., 1975) и раннеюрских морей Евразии (Нейдин, Тейс, 1976, 1977). Чтобы облегчить определение ^{18}O карбоната Раем и Sommerом (Rye, Sommer, 1980) было предложено определять температуру по «внутреннему» арагонит-

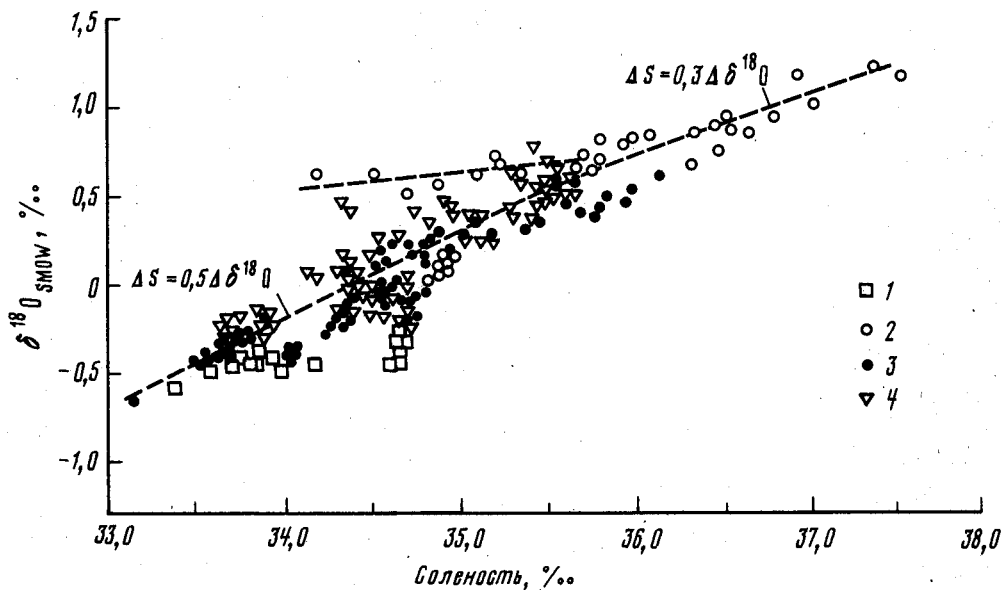


Рис. 56. Связь между изотопным составом кислорода и солёностью воды океанов (по Berger, 1981).
1 — воды Антарктики, 2 — Атлантический океан, 3 — Тихий океан, 4 — Индийский океан

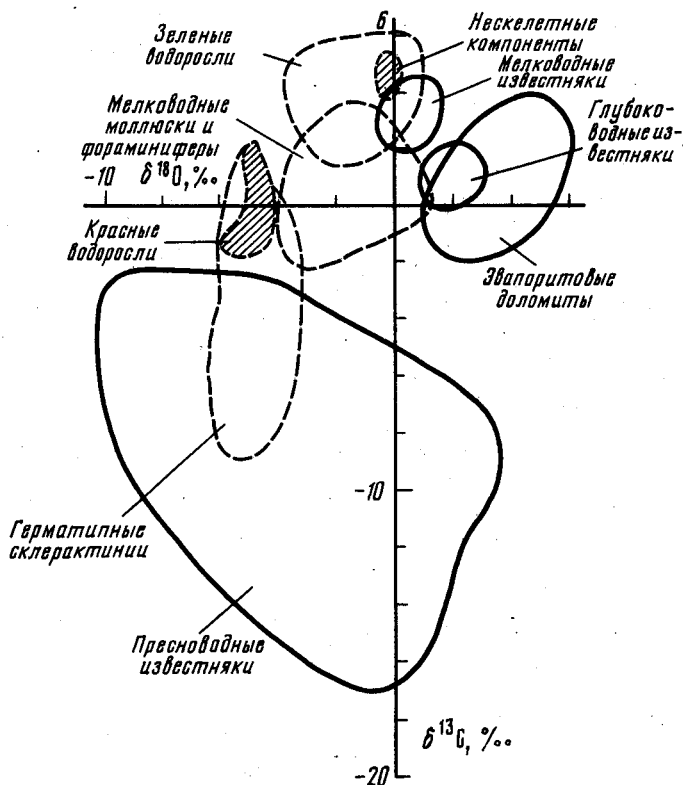


Рис. 57. Изотопный состав кислорода и углерода различных типов четвертичных карбонатов (по Milliman, 1974)

кальцитовому изотопному термометру. Существование такого «внутреннего» термометра мало обосновано, а современные данные по изотопному составу арагонитовых и кальцитовых фораминифер (Dunbar, Wafer, 1984) заставляют усомниться в его реальности.

Другим важным палеогеологическим показателем является состав стабильных изотопов углерода в осадочных карбонатах. Общая картина распределения изотопов в этих минералах достаточно сложна (см. рис. 56) и в особенности для их органических форм, образованных организмами, неравновесно фракционирующими изотопы (кораллы, водоросли). Величины $\delta^{13}\text{C}$ равновесного карбоната кальция хорошо отражают изотопный состав общего растворенного неорганического углерода ($\Sigma \text{CO}_2 = \text{CO}_2\text{раств.} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)¹ водной среды, в которой происходило образование минерала. Температурный эффект разделения изотопов углерода между раствором и кристаллическим CaCO_3 (5) по сравнению с эффектом для изотопов кислорода выражен незначительно (Emrich et al., 1970).

Изотопный состав углерода ΣCO_2 в современных океанах (Kroopnick, 1985) закономерно изменяется с глубиной (рис. 59). Обогащение верхнего слоя воды изотопом ^{13}C до $+2\text{‰}$ обусловлено свободным газообменом с атмосферой, а также преимущественным потреблением при фотосинтезе в эвфотической зоне изотопа ^{12}C . С увеличением глубины возрастает роль изотопически легкого CO_2 , образующегося *in situ* в результате окисления осаждающихся остатков организмов. Величины $\delta^{13}\text{C}$ ΣCO_2 коррелируют со степенью насыщенности вод кислородом (рис. 58) и содержанием

¹ При нормальных значениях pH морской воды более 95% ΣCO_2 находится в виде HCO_3^- .

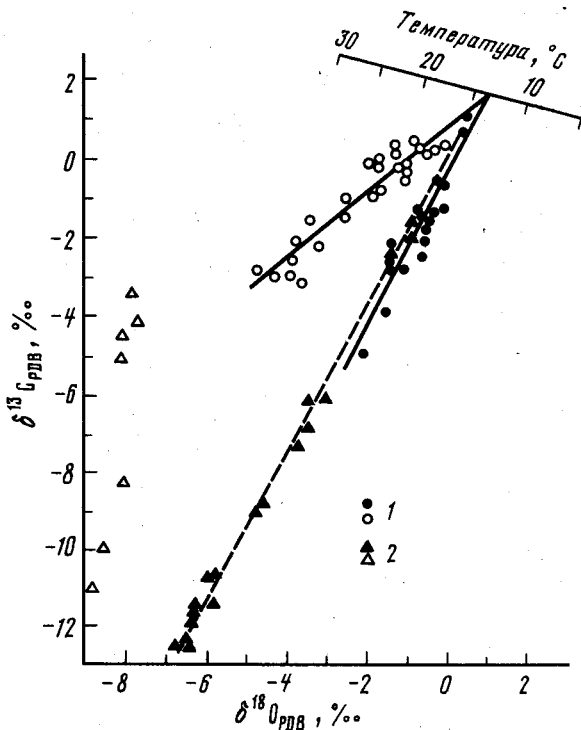


Рис. 58. Изотопный состав кислорода и углерода раковин моллюсков и растворенного бикарбоната в различных точках двух современных эстуариев (по Mook, Vogel, 1968)

1 — карбонат раковин моллюсков; 2 — растворенный бикарбонат

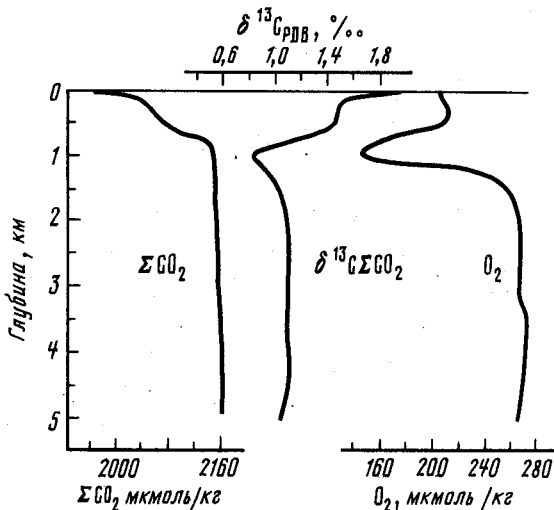


Рис. 59. Изменения с глубиной содержания общего растворенного неорганического углерода (ΣCO_2), его изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$) и содержания кислорода на примере севера Атлантического океана (по Kroenick et al., 1972)

биогенов (нитратов и фосфатов). Основываясь на факторах, определяющих $\delta^{13}\text{C}$ ΣCO_2 по $\delta^{13}\text{C}$ раковин фораминиферов, можно реконструировать глубину обитания (Дюпlessy, 1980), обмен глубинных вод кайнозойских океанов (Blanc, Duplessy, 1982) и другие палеоокеанологические характеристики. Например, по динамике $\delta^{13}\text{C}$ в слоях роста раковин морских двустворчатых моллюсков можно решить вопросы сезонного изменения апвеллинга (Killingley, Berger, 1979) или реконструировать сезонную стратификацию вод (Arthur et al., 1983).

Пресноводные карбонаты, в том числе и известковые скелеты пресноводных животных, как правило, в значительной степени обеднены изотопом ^{13}C (рис. 57). Это обусловлено тем, что ΣCO_2 в воде рек и озер формируется главным образом за счет поступления с грунтовыми водами изотопически легкой углекислоты, которая в свою очередь возникает за счет разложения органики растительности ($\delta^{13}\text{C} \approx 25\text{‰}$). Вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ ΣCO_2 , а следовательно, и $\delta^{13}\text{C}$ карбоната раковин моллюсков в различных озерах имеют широкий размах и связаны с целым комплексом гидрологических факторов (Fritz, Poplavski, 1974), таких, как глубина и площадь бассейна, стратификация вод, газообмен с атмосферой, интенсивность фотосинтеза и др. В эстуариях, где происходит смешивание пресных речных вод с морскими водами, находящимися в установившемся равновесном газообмене с атмосферой, наблюдается связь между $\delta^{13}\text{C}$ ΣCO_2 и $\delta^{18}\text{O}$ и соленостью воды (Moock, Vogel, 1968), которая фиксируется в изотопном составе раковин моллюсков, собранных на всем протяжении эстуария (рис. 59). На этой основе предложен способ одновременного определения палеотемпературы и палеосолености по значениям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ раковин моллюсков из распресненного района морского бассейна (Moock, 1971). Он сводится к графическому определению зависимости $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ для одновозрастных раковин из разных точек района и последующей экстраполяции ее до «нормально-морских» значений $\delta^{13}\text{C}$ (около $+2\text{‰}$), где по $\delta^{18}\text{O}$ определяется температура. Соленость в отдельных точках района определяется по положению изотопных значений соответствующих раковин в координатах $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$.

Изотопный состав фоссилий и диагенез

При реконструкции абиотических факторов палеосреды по стабильным изотопам кислорода и углерода карбонатов необходимо быть в достаточной степени уверенным в неизменности изотопной записи с момента образования минерала. Это стимулировало исследования воздействия диагенеза на изотопный состав карбонатов, переросших в исследования изотопных процессов литификации и диагенеза (Hudson, 1977; Vrand, 1983). Можно считать, что проблема определения сохранности изотопной записи в мезо-кайнозойских фоссилиях в целом решена. С помощью экстраполяции экспериментальных данных было показано (Anderson, 1969), что для зерен мезозойских и более молодых карбонатов размером 5 мкм твердотельная диффузия не будет существенно влиять на изотопный состав, если они не подвергались длительному воздействию температур выше 200°C . Таким образом, если мы располагаем петрографическими свидетельствами неизменности кристаллической структуры карбоната, можно считать, что изотопная запись остается неизменной, как долго ни промывался бы минерал водами иного изотопного состава. Карбонатные скелеты беспозвоночных обладают благоприятной спецификой: органическая матрица скелета, упаковывающая в химически стойкую оболочку каждую элементарную кристаллическую единицу, играет важную роль в фоссилизации и сохранении оригинальной микроструктуры скелета (Hall, Kennedy, 1969).

Важным практическим способом доказательства сохранности изотопной записи является сравнительное изучение изотопного состава: а) различных слоев роста скелета (Urey et al., 1951), в которых должна отразиться сезонная динамика $\delta^{18}\text{C}$; б) различных элементов ориктокомплекса и вмещающей породы (цемента, вторичных карбонатов в пустотах и т. п.). Показано, например, что частицы разных генераций

карбонатного цемента даже в мезозойском известняке имеют закономерно различный изотопный состав (Hudson, 1977), тогда как диагенетические изменения минералов ведут к нивелированию изотопного состава всех сосуществующих карбонатных элементов.

Тщательная интерпретация различий в изотопном составе между фоссилиями и вмещающей породой может не только помочь установить сохранность изотопной записи, но и дать информацию об условиях образования ориктокомплекса, а в некоторых случаях помочь решить вопрос о первичном минералогическом составе скелетов вымерших организмов (Тейс, Найдин, 1973).

Завершая этот краткий обзор, авторы хотели бы подчеркнуть, что он далеко не охватывает все возможности, которые дает изучение изотопов для реконструкции факторов палеосреды. Однако необходимо подчеркнуть следующее.

1. Все палеоэкологические методики с использованием данных по изотопии, в частности изотопно-кислородная палеотермометрия, базируются на строгих физико-химических законах и подтверждены актуалистическим материалом.

2. Во многих случаях величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в биогенных карбонатах определяются сложным комплексом факторов и далеко не всегда правилен простой пересчет этих величин в значения температур, солености и т. п.

3. В тех случаях, когда изотопные методы изучения факторов палеосреды используются в комплексе с классическими методами палеоэкологии, как правило, удается достигнуть качественно нового уровня исследований.

Глава III

АНАЛИЗ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВЫХ ОТНОШЕНИЙ В КАРБОНАТЕ СКЕЛЕТНОГО ВЕЩЕСТВА И ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИЯ

Метод термометрии морских вод на основании данных о магнезиальности биогенных карбонатов основан на существовании давно подмеченной закономерности: магнезиальность карбонатных скелетов морских организмов увеличивается с повышением температуры среды их обитания. Наиболее полная сводка работ, посвященных изучению этого вопроса, приведена в ряде обзоров (Дорофеева, 1985; Краснов, Позднякова, 1982; Тейс, Найдин, 1973).

Магний — постоянная составная часть биогенных карбонатов, в кристаллическую структуру которых он входит в виде изоморфной примеси. Термодинамические расчеты показали, что вероятность захвата магния кристаллами карбоната кальция возрастает с повышением температуры (Legman, 1965). Температурный эффект проявляется только на фоне генетически запрограммированного уровня магнезиальности биогенных карбонатов. Поскольку у разных групп организмов магнийконцентрирующие функции неоднородны, при тождественных температурах магнезиальность их карбонатного скелетного вещества может существенно различаться (Берлин, Хабаков, 1973; Дорофеева, 1985а; Краснов, Позднякова, 1982; Chave, 1954; Dodd, 1987). Впервые метод определения температуры вод древних морей на основании изучения кальций-магневых отношений биогенных карбонатов был разработан Т. С. Берлин и А. В. Хабаковым (1970б), изучившими распределение содержаний кальция и магния в рострах большой коллекции белемнителл и белемнителл, температура среды обитания которых была предварительно установлена по изотопному составу кислорода карбоната их скелетного вещества. Знание магнезиальности ростров и температур среды формирования их карбонатного вещества позволило авторам создать температурную шкалу, в которой уменьшение отношения Ca/Mg на 15 единиц отвечает повышению температуры на 1°C . Предложенная шкала может быть выражена уравнением $t^\circ\text{C} = 28 - \text{Ca}/15 \text{ Mg}$, где Ca и Mg — содержания кальция

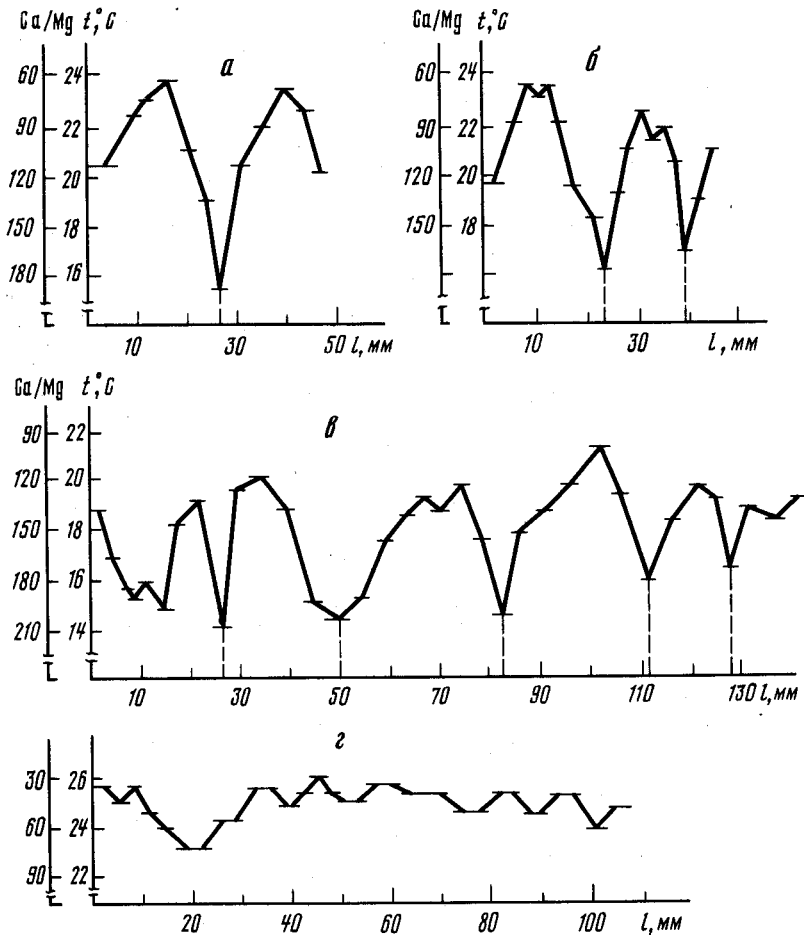
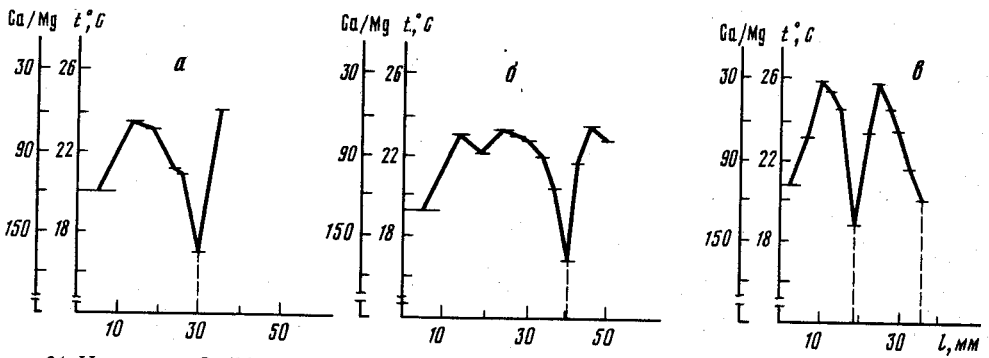


Рис. 60. Изменение Ca/Mg отношений и рассчитанных по ним температур формирования кальцита в последовательных зонах роста наружного слоя раковин *Ostrea edulis* L.

Черное море: а — Джарылгачский залив, глуб. 3 м; б — Каркинитский залив, глуб. 5 м; Японское море, Уссурийский залив: в — *Crassostrea gigas* Thunberg глуб. 3 м; Южно-Китайское море, о-в Хон-Лён: г — *Ostrea sinensis* Gmelin глуб. 5 м. 1 — расстояние между макушкой и последовательными зонами нарастания раковины по линии, оценивающей максимальную высоту створки

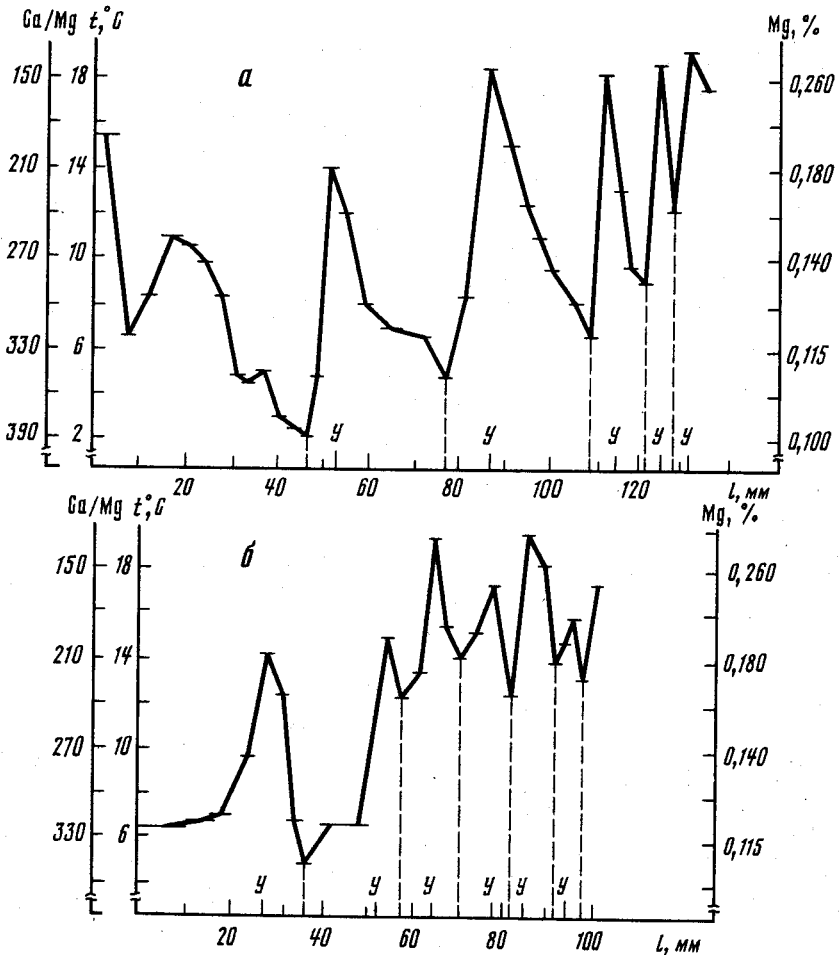
и магния (мас. %), 28 и 0,066 — эмпирические константы. Корректное применение температурной шкалы, разработанной на основании изучения магнезиальности ростров, для определения температур формирования карбонатных скелетов иных групп организмов требует специальной проверки.

Изучение магнезиальности карбоната раковин современных крупных фораминифер из тропических зон Индийского и Тихого океанов показало, что температуры, рассчитанные по Ca/Mg, кальцита оперкулин, гетеростегин и калькарин, соответствуют среднегодовым температурам (26—27° С) вод обитания (Бархатова и др., 1976а). Это позволяет считать достоверными температуры эоценовых морей Северной нуммулитовой провинции СССР, (20—24° С), Армении и Венгрии (21—25°), установленные по Ca/Mg отношениям кальцита нуммулитид (Бархатова и др., 1972, 1976б). Результаты детального изучения проб кальцита, отобранных из последовательных зон нарастания наружного слоя отдельных видов пектиноидных, остреоидных и митилоидных двустворчатых моллюсков, показали, что в процессе их онтогенеза происходят закономерные вариации



Р и с. 61. Изменение Ca/Mg отношений и рассчитанных по ним температур формирования кальцита в последовательных зонах роста наружного слоя раковины *Chlamys (Flexopecten) glabra* L.

Черное море: а — Джарылгачский залив, глуб. 5 м; б — Каркинитский залив, глуб. 7 м; в — мелководные фации карангатского горизонта верхнеплейстоценовых отложений Черноморского бассейна. Эльтигенский разрез, Керченский полуостров. l — см. рис. 60.



Р и с. 62. Изменение Ca/Mg отношений и рассчитанных по ним температур формирования кальцита в последовательных зонах роста наружного слоя раковин *Swiftopecten swifti* Bernardi

Японское море: а — залив Посьета, глуб. 10 м; б — залив Петра Великого, глуб. 5 м. У — расположение уступов на поверхности раковин; l — см. рис. 60

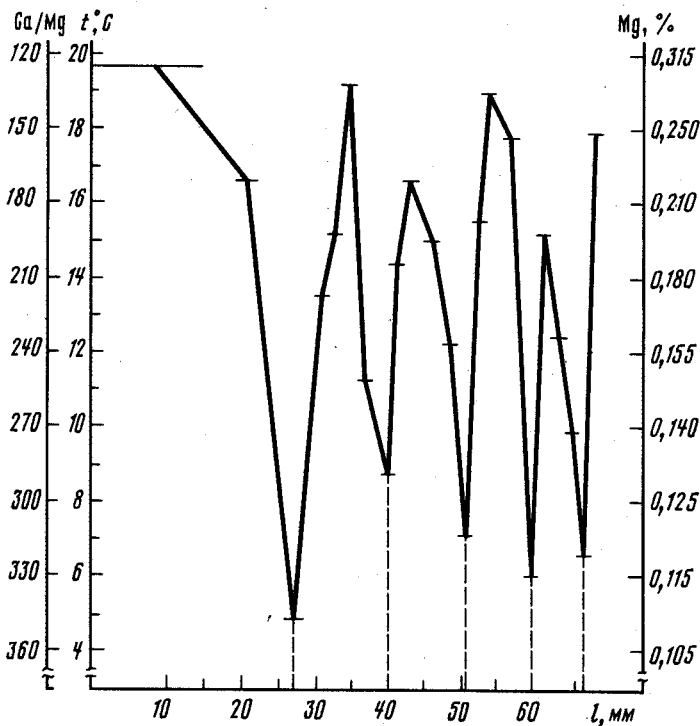


Рис. 63. Изменение Ca/Mg отношений и рассчитанных по ним температур формирования кальцита в последовательных зонах роста наружного слоя раковины *Mutilus edulis* L. Белое море, Кандалакшский залив, глуб. 3 м. 1 — см. рис. 60

Ca/Mg отношений в карбонате раковинного вещества, отражающие сезонные изменения температуры воды в море (рис. 60—64). В кальците последовательных зон нарастания раковин устриц из Черного и Японского морей периодические вариации Ca/Mg отношений составляют 60—195 и 105—210 единиц соответственно, что отвечает сезонным колебаниям температур 15—24 и 14—21° С (рис. 60). Эти температуры отвечают реальным температурам роста моллюсков, относящихся к *Ostrea edulis* (Черное море) и *Crassostrea gigas* (Японское море). Температуры роста колеблются от 23 до 26° С (рис. 53). Периодические изменения Ca/Mg отношений от 60 до 175 единиц (рассчитанные температуры 17—24° С) наблюдаются у черноморского *Chlamys (Flexorpecten) glabra* (рис. 61). В широких зонах роста его раковины (10—20 мм) зафиксированы повышенные летние температуры (20—24° С) поверхностного слоя вод Черного моря. В узких зонах роста (2—3 мм) зафиксированы пониженные температуры (17—19° С). Сказанное подтверждает тезис о высокой теплолюбивости этого гребешка и его росте преимущественно в теплое время года (Невесская, 1965). Сезонная динамика температур, зафиксированная в закономерных вариациях Ca/Mg отношений карбоната наружного слоя раковины, отмечена и у гребешка Свифта (рис. 62). Судя по приуроченности низких значений температур к широким зонам роста, основная часть раковинного вещества *Swiftopecten swifti* формируется в осенний и весенний периоды (Берлин, Хабаков, 1970б; Краснов, Позднякова, 1982). Сезонные температуры колебания воды отражены в цикличности колебаний Ca/Mg отношений карбоната кальцита из последовательных зон нарастания кальцитового слоя раковин *Mutilus edulis* (Белое море) и *Mutilus galloprovincialis* (Черное море) (рис. 63, 64). В Белом море рост мидий происходит с мая по октябрь и практически прекращается в зимнее время (Савилов, 1953). Среднемесячные температуры поверхностного гори-

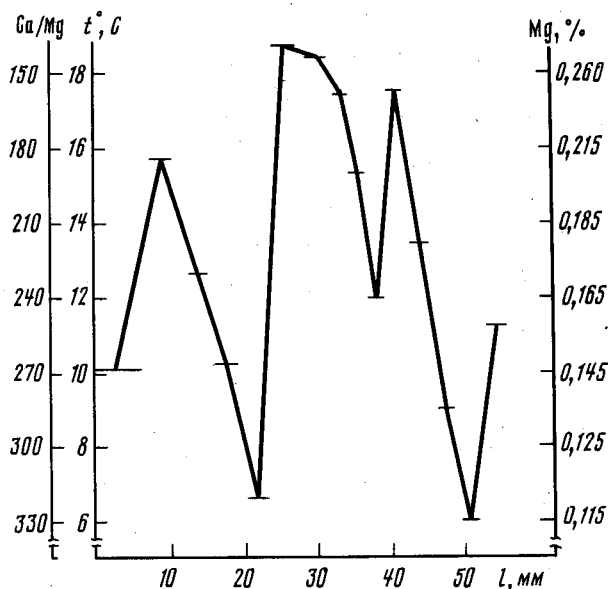


Рис. 64. Изменение Ca/Mg отношений и рассчитанных по ним температур формирования кальцита в последовательных зонах роста наружного слоя раковины *Mytilus galloprovincialis* Lam. Черное море, северо-западная часть, глуб. 10 м. 1 — см. рис. 60

зонта вод, который заселяют эти моллюски изменяются от 3—5° С в мае и октябре до 15—16° С в июле и в августе. Преимущественно в этом диапазоне находятся температуры формирования раковинного вещества, рассчитанные по Ca/Mg отношениям проб кальцита из последовательных зон роста раковин *M. edulis* (рис. 63). В Черном море наибольшая скорость роста мидий отмечается весной и осенью, а летом и зимой рост замедляется либо прекращается (Горомосова, 1971). В осенний и весенний сезоны среднемесячные температуры воды на глубинах 10—30 м, где плотность поселений наибольшая, колеблются от 6 до 19° С. В этом же диапазоне лежат температуры, рассчитанные по Ca/Mg отношениям кальцита из последовательных зон нарастания раковин *M. galloprovincialis* (рис. 64).

Таким образом, отыскание пригодных для палеотермометрии морских вод новых форм биогенных карбонатов, Ca/Mg отношения которых находятся в соответствии с предложенной температурной шкалой, требует проведения достаточно широких исследований. К ним относятся изучение динамики Ca/Mg отношений в последовательных зонах роста карбонатных скелетов морских беспозвоночных, а также сравнение рассчитанных по Ca/Mg отношениям температур с их определениями по изотопному составу кислорода биогенных карбонатов или известными параметрами температурного режима вод обитания в период роста рецетных организмов.

Определение содержаний кальция и магния в биогенных карбонатах

При количественных определениях кальция и магния в биогенных карбонатах проводится анализ водно-кислотной вытяжки образцов с предварительным отделением некарбонатных примесей в виде нерастворимого остатка. В этом случае устраняется мешающее влияние присутствующих органических веществ, а также механических примесей (кварц, разнообразные силикаты).

При определении кальций-магниевых отношений в низкомагниальных кальцитах

особенно большое значение имеет точное значение концентрации магния, содержание которого на 2 порядка ниже концентрации кальция. Наиболее точным, чувствительным и экономичным методом определения малых содержаний магния является атомно-абсорбционная спектрометрия, сущность которой изложена в соответствующей главе книги. Высокие содержания кальция (до 40%, мас.) препятствуют использованию для его определения этого метода. Поэтому для определения этого элемента используется метод комплексонометрического титрования, основанный на способности динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА) взаимодействовать в растворе с катионами многих металлов с образованием комплексных соединений (Пршибил, 1960). Устойчивость комплексонов зависит от величины рН, которую устанавливают с помощью буферных растворов. Конец реакции образования комплексонов определяют по изменению окраски растворов в присутствии металлохромных и металлофлуоресцентных индикаторов.

Комплексонометрическое определение кальция в сумме со стронцием и барием проводят в сильнощелочной среде (рН=13—13,5). В этих условиях магний и другие легко гидролизующиеся элементы образуют осадок гидроксидов, что позволяет проводить титриметрическое определение кальция в их присутствии. Определение магния проводят в сумме с кальцием в слабощелочной среде (рН=9,5—8). Мешающее влияние цинка, кадмия и свинца, реагирующих в этих условиях с ЭДТА, а также цветных металлов (медь, кобальт, никель), блокирующих металлохромные индикаторы на магний, практически не проявляется, если биогенные остатки имеют хорошую сохранность. При исследовании фоссилий из отложений, содержащих марганец, часть этого элемента из нерастворимого остатка может перейти в раствор при кислотном разложении образцов. В этом случае комплексонометрическое определение магния требует параллельного измерения марганца, который взаимодействует с ЭДТА в слабощелочных растворах совместно с кальцием и магнием. Определение марганца можно провести периодатным фотометрическим методом. Более подробно методика комплексонометрического определения кальция и магния описана нами в недавней вышедшей работе (Дорофеева, 1985). Там же изложены и требования, предъявляемые к методике сбора и сохранности анализируемого материала, в основном совпадающие с таковыми, изложенными в гл. «Масс-спектрометрия изотопов» данной книги.

Интерпретация оценок температур

Правильная интерпретация температур на основе применения рассматриваемого метода представляет собой весьма сложную задачу, решение которой зависит от полноты сведений о режиме наращивания карбонатных скелетов морскими беспозвоночными и требует наличия информации об избирательном отношении организмов к температурам водной среды, сезонности роста скелета, скорости его роста, приуроченности животных к различным горизонтам морских вод, вагильности организмов и т. п. В принципе нашим методом можно определить только усредненные температуры водной среды в период роста организма. Средние температуры могут иметь разный смысл. Они могут характеризовать среднегодовые или же средние в определенные сезоны температуры вод. Различия, возникающие при интерпретации температур роста, хорошо видны на табл. 24. По величинам Са/Мg отношений карбоната всей раковины устриц из Ла-Манша, Черного и Японского морей можно оценить средние температуры поверхностных вод в теплое время года. Температуры роста устриц в Южно-Китайском море близки к среднегодовой температуре поверхности вод обитания. Температуры, рассчитанные по средним значениям кальций-магниевого отношения вещества наружного слоя раковины гребешка Свифта из Японского и мидий из Черного морей, также близки среднегодовым температурам вод обитания (табл. 24). Однако в течение года их рост осуществлялся неравномерно. Совпадение рассчитанных температур с фактическими обусловлено ростом этих моллюсков преимущественно в осенний и

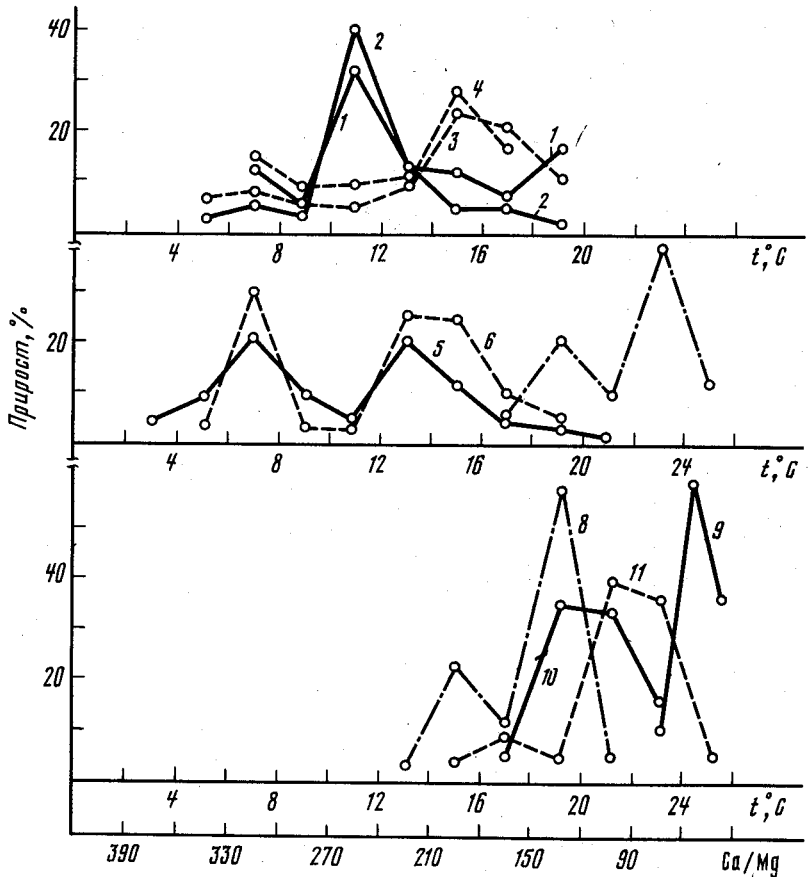


Рис. 65. Зависимость линейного прироста раковин двустворчатых моллюсков от температуры
 1—2 — *Mytilus galloprovincialis* Lam. (Черное море, северо-западная часть, глуб. 10 м); 3—4 — *M. edulis* (Белое море, Кандалакшский залив, глуб. 3 м); 5—6 — *Swiftopecten swifti* Th. (Японское море; 5 — Уссурийский залив, глуб. 10 м, 6 — залив Петра Великого, глуб. 5 м); 7 — *Chlamys (Flexopecten) glabra* L. (Черное море, Джарылгачский залив, глуб. 5 м); 8 — *Crassostrea gigas* Th. (Японское море, Уссурийский залив, глуб. 3 м); 9 — *Ostrea sinensis* Gmel. (Южно-Китайское море, о-в Хон-Лён, глуб. 5 м); 10—11 — *Ostrea edulis* L. (Черное море: 10 — Каркинитский залив, глуб. 3 м, 11 — Джарылгачский залив, глуб. 3 м).

весенний сезоны года. О сезонности темпов роста у беломорских мидий и черноморских гребешков уже говорилось выше. На рис. 65 вариационная кривая характеризует изменение частоты встречаемости в наружном слое раковины зон роста (в процентах от высоты створки), сформированных в заданных параметрах температуры (весь интервал температуры воды в море был разбит на температурные классы через 2° С). Относительные величины линейного прироста были установлены для каждого класса по результатам определения Ca/Mg отношений в раковинном веществе последовательных слоев нарастания (рис. 65). В итоге установлено отсутствие прироста раковины *M. galloprovincialis* из Черного моря при температурах ниже 4 и выше 20° С. Для некоторых моллюсков зафиксировано только одностороннее сокращение диапазона температур роста по отношению к интервалу внутrigодовых колебаний температур среды обитания. Так, у *Mytilus edulis* из литоральной зоны Белого моря прирост отсутствует при температуре ниже 4° С, у черноморского *Chlamys (Flexopecten) glabra* при температуре ниже 16° С, у *Ostrea edulis* — ниже 14° С, у *Crassostrea gigas* из Японского моря — ниже 12° С (см. рис. 65), т. е. рост этих организмов прекращается при

снижении температуры, превышающем критическое значение. В установленном диапазоне температур формирования раковинного вещества имеет место более узкий интервал «оптимальных температур» (Золотарев, 1975), при которых морские беспозвоночные растут наиболее интенсивно (см. рис. 65). В Черном море линейный прирост раковины *Mutilus galoprovincialis* при 10—14° С составляет более 50%, у *Ostrea edulis* при 20—24° С — более 70%; в Японском море у *Crassostrea gigas* более 50% раковинного вещества формируется при 18—20° С, а *Swiftopecten swifti* — при 12—16 и 6—8° С. Приведенные различия обусловлены физиологическими особенностями роста организмов, их избирательным отношением к температурам окружающей среды. В связи с этим использование средних температур формирования биогенных карбонатов в качестве индикаторов температурного режима морских вод в значительной мере определяется положением, которое занимают температуры оптимального роста животных в диапазоне внутригодовых колебаний температуры воды. При положении оптимальных температур роста в средней части этого диапазона, рассчитанные по Ca/Mg отношениям средних проб биогенных карбонатов, температуры будут близки к среднегодовым (табл. 24, рис. 65, кривые 1, 2, 5, 6, 9). При их смещении вправо, средневзвешенные температуры прироста будут характеризовать усредненные температуры воды в теплое летнее время года (см. рис. 6, кривые 3, 4, 7, 8, 10, 11). Таким образом, сравнение средних температур роста беспозвоночных может дать правильное представление о региональных особенностях или эволюции температурного режима морских бассейнов лишь в случае тождественной интерпретации сравниваемых температур роста. Например, средние температуры роста мидий из Черного и Белого моря как индикаторы температуры среды имеют разный смысл. У черноморских форм они соответствуют среднегодовым температурам поверхностного слоя вод, у мидий из Белого моря — осредненным температурам поверхностных вод в летнее время года, которым отвечает наиболее интенсивный рост моллюсков.

Более надежными показателями изменений палеоклимата могут служить температуры роста транзитных форм организмов. Например, изменение от 23 до 19—20° С средних температур формирования раковинного вещества *Ostrea edulis* (табл. 24) из мелководных отложений карангатского (23° С), сурожского (21° С) и современного Черного моря (19—20° С) свидетельствует о постепенном похолодании климата в течение позднеплейстоценового этапа развития Черноморского бассейна. В ходе похолодания температуры вод в теплый период года понизились на 2—3° С.

Наиболее полные и достоверные сведения о температурном режиме вод морского палеобассейна можно получить по температурам роста, установленным для комплекса ископаемых остатков. При этом важно, чтобы в комплекс входили карбонатгенерирующие представители планктона, nekтона и бентоса, населявшие различные биоэкономические зоны моря, характеризовавшиеся заметными отличиями температур водной среды. Примером комплексного исследования температурного режима древних бассейнов могут служить результаты палеотемпературного анализа вод позднемиоценовых морей Прикаспийской впадины (Дорофеева, 1985б), полученные на основе изучения магnezиальности ростров белемнитов и раковинного вещества устриц. Установлено, что среднегодовые температуры среды обитания белемнитов (11,5—13°С) на глубине около 100 м одновременно отвечают температуре поверхности вод Прикаспийского бассейна в зимний период. Средние температуры роста различных устриц (17—19,7° С) оказались на 5—6° С выше средних температур роста однообразных белемнитов. По-видимому, температуры роста устриц, населявших преимущественно богатые кислородом, хорошо прогревавшиеся воды верхней сублиторали Прикаспия, характеризуют температуры поверхностного слоя вод палеобассейна в теплый сезон. Другими словами, температуры роста белемнитов и устриц как индикаторы температурного режима палеосреды несут различную смысловую нагрузку. Вместе с тем те и другие показали согласную картину эволюции температурного режима позднемиоценовых морей Прикаспия. В течение турон-маастрихта имело место постепенное похолодание вод на 2—2,5° С, прерывавшееся в позднем кампане потеплением на 1—1,5° С (Дорофеева, 1985б).

Таблица 24

Среднее содержание Са, Mg, Са/Mg отношения, рассчитанные по ним температуры ($t^{\circ}\text{C} = 28 - 0,066 \text{ Са/Mg}$), их средние квадратические отклонения в раковинах некоторых современных и ископаемых двусторчатых моллюсков

Семейство	Вид	Местонахождение, глубина вод обитания современных моллюсков (м), стратиграфический горизонт отложенный ископаемых	Число образцов	Минеральная форма раковин, %	
				кальцит	арагонит
Остриды	<i>Ostrea edulis</i>	Черное море, сев.-зап. часть, 3–7 м	26	100	следы
	То же	Пролив Ламанш, Гавр, 3–4 м	7	100	следы
	<i>Crassostrea gigas</i>	Японское море, зал. Петра Великого, 3–4 м	11	100	следы
	<i>Ostrea sinensis</i>	Южно-Китайское море, о-в Хон-Лон, 5 м	34	100	следы
	<i>Ostrea edulis</i>	Керченский полуостров, Эльтигенский разрез, сурожский горизонт	12	100	–
	То же	Там же, карангатский горизонт	23	100	–
Пектииды	<i>Chlamys (Flexopecten) glabra</i>	Там же, карангатский горизонт	34	100	–
	То же	Черное море, сев.-зап. часть, 5–7 м	8	100	следы
	<i>Swiftopecten swifti</i> наружный слой раковины	Японское море, зал. Петра Великого, 3–5 м	15	100	следы
	То же	Там же, 15–30 м	8	100	следы
	То же, внутренний слой раковины	Там же, 3–30 м	21	99	1
Митииды	<i>Mutilus galloprovincialis</i>	Черное море, сев.-зап. часть	18	65±5	35±5
	То же, наружный слой раковины	Там же, 10–15 м	18	100	–
	То же, внутренний слой раковины	Там же, 10–15 м	18	–	100
	<i>Mutilus edulis</i>	Белое море, Кандалакшский залив	9	73±5	27±5
	То же, наружный слой раковины	Там же, 3 м	9	100	–
	То же, внутренний слой раковины	Там же, 3 м	9	–	100

Биологические факторы накопления магния в биогенных карбонатах

Известковые скелеты морских беспозвоночных состоят преимущественно из карбоната кальция, содержание которого достигает 96–99%. Вторым важным веществом является конхиолин, слагающий органическую матрицу и наружный слой экзоскелетов, и составляющий 0,4–4%. Содержание таких примесей, как магний и стронций, определяется минеральной формой скелетного вещества. Биогенные карбонаты обычно могут быть представлены двумя кристаллическими модификациями — арагонитом и

	Ca, %	Mg, %	Ca/Mg	t °C рас- считанная	Температура вод обитания, °C			Соленость вод, %
					диапазон колебаний в году	среднего- довая	средняя теплого времени года	
38,31	0,34	115	20,0	2-24	12-13	19-20	16-18	
±0,30	±0,06	±27	±2,0					
38,55	0,29	135	19,5	6-22	12-13	-	33-34	
±0,41	±0,05	±20	±1,5					
38,10	0,26	150	17,5	0-22	10	17-18	33-34	
±0,35	±0,05	±32	±2,0					
37,86	0,82	45	25,0	22-29	26	28	33	
±0,53	±0,15	±15	±1,0					
38,69	0,37	105	21,0	-	-	-	-	
±0,23	±0,06	±22	±1,5					
38,83	0,47	80	23,0	-	-	-	-	
±0,44	±0,08	±22	±1,5					
38,91	0,49	80	22,5	-	-	-	-	
38,40	0,40	96	21,5	2-24	12-13	19-20	16-18	
38,58	0,15	257	11,0	0-22	10	17-18	33-34	
±0,24	±0,03	±25	±1,7					
38,51	0,14	275	9,5	2-16	8-9	-	34	
±0,26	±0,03	±25	±1,5					
38,81	0,05	775	-	2-22	8-10	-	34	
-	-	-	-	2-22	12-13	18-19	17-18	
38,42	0,15	225	11,0	2-22	12-13	18-19	17-18	
±0,26	±0,03	±35	±2,0					
38,56	0,13	320	-	2-22	12-13	18-19	17-18	
±0,19	±0,02	±45	-					
-	-	-	-	-1-18	4-5	9-10	23-27	
38,29	0,16	240	12,0	-1-18	4-5	9-10	23-27	
±0,28	±0,03	±35	±2,0					
38,53	0,12	320	-	-1-18	4-5	9-10	23-27	
±0,32	±0,02	±50	-					

кальцитом, различающимися между собой кристаллической решеткой, некоторыми термодинамическими, физическими и химическими свойствами (Тейс, Найдин, 1973; Carter, 1980). Большинство исследователей считают, что минеральная форма карбонатного скелетного вещества подчинена прежде всего генетическому контролю (Тейс, Найдин, 1973; Колесников, 1974; Козлова, 1980; и др.). Влияние абиотических факторов среды, как правило, отсутствует, либо имеет ограниченное значение, обусловленное биологическими особенностями организмов. В частности, содержание арагонита в раковинах *Mytilus galloprovincialis* из тепловодного Черного моря выше, чем у *Mytilus edulis* из холодноводного Белого моря. Арагонитовые скелеты обычно обеднены магнием

и по сравнению с кальцитовыми обогащены стронцием. Наоборот, в одинаковых температурных условиях в кальцитовых скелетах концентрируется больше магния, чем в арагонитовых. Некоторые животные формируют высокомагнезиальные кальциты (Weber, 1973), в которых содержание карбоната магния превышает 4%, достигая до 20% (табл. 24). Различия концентраций магния и стронция в аллотропных модификациях карбоната кальция могут быть связаны с различиями кристаллической структуры карбонатов и ионных радиусов этих элементов. Ион магния легче замещает ион кальция в кристаллической решетке кальцита, изоструктурной с решеткой магнезита, чем в решетке арагонита. Можно ожидать, что в арагоните, кристаллическая решетка которого изоструктурна с решеткой стронцианита, ион кальция будет легче, чем в кальците, замещаться ионом стронция. Однако вследствие того, что радиусы ионов увеличиваются в ряду магний—кальций—стронций, взаимосвязь между минеральной формой биогенных карбонатов и содержанием в них сопутствующих элементов значительно ярче выражена для магния, чем для стронция (Dodd, 1967; Rosenberg, 1980).

Диапазон изменений содержания магния уменьшается в ряду высоко- — низкомагнезиальный кальцит—арагонит (табл. 25). В биогенном арагоните некоторых двустворчатых моллюсков (Дорофеева, 1985а; Игнатъев, Романенко, 1980) концентрация магния достигает первых сотых долей процента, что приводит к соизмеримости ошибки измерения с вариациями содержаний этого элемента, обусловленными изменениями температуры. В силу этого позитивная связь содержаний магния в биогенных арагонитах с температурой выражена слабо и отыскание коэффициентов корреляции между этими параметрами затруднено.

Количественная зависимость между температурой водной среды и содержанием магния в скелетах морских беспозвоночных была установлена главным образом для биогенных кальцитов (табл. 26). В общем виде эту зависимость можно выразить уравнением $t = A + BX$, где t — температура в °С; X — содержание магния в мас. % Ca/Mg — отношение; A и B — эмпирические константы. При повышении температуры содержание магния в биогенном кальците увеличивается ($B > 0$), а кальций-магниевое отношение уменьшается ($B < 0$). Чем больше абсолютная величина коэффициента B , тем меньше изменяется индекс магнезиальности (X) при изменении температуры на 1°С. Наиболее отчетливо температурная зависимость содержаний магния проявляется у организмов с высокомагнезиальным скелетом. Для низкомагнезиальных кальцитов морских беспозвоночных температурная дифференциация Ca/Mg отношений намного выше, чем абсолютных концентраций магния. Для разных групп морских беспозвоночных эмпирические константы A и B различны, что приводит к невозможности создания единой температурной шкалы магнезиальности биогенных карбонатов. Применение любой из предложенных шкал (табл. 26), очевидно, имеет ограничения, что и следует учитывать при использовании для палеотермометрии остатков различных групп организмов.

Неравнозначность магнийконцентрирующих функций у разных групп морских беспозвоночных К. Чейв (Chave, 1954) связывал с различиями в уровне их филогенетического развития (Chave, 1954). По мнению Дж. Додда (Dodd, 1967), с возрастанием уровня филогенетического развития происходит эволюционное совершенствование процесса кальцификации, состоящее в постепенном развитии способности организмов исключать посторонние ионы из своих карбонатных скелетов. Однако сказанным, вероятно, не исчерпываются все причины неравнозначности процесса накопления магния в карбонатных скелетах беспозвоночных. Так, разные группы морских беспозвоночных, иногда далеких по своим филогенетическим связям (нуммулиты, белемниты, некоторые двустворчатые моллюски), характеризуются близкой температурной зависимостью Ca/Mg отношений в их кальците. Вместе с тем, отдельные виды двустворчатых моллюсков рода *Chlamys* и семейства *Mytilidae* обнаруживают разную количественную зависимость содержаний магния от температуры (табл. 26). В этом случае биологический контроль накопления магния и температурной дифференциации его содержаний

Таблица 25

Возможный вещественный состав различных минеральных форм биогенных карбонатов (Найдин и др., 1980)

Минеральная форма	% мас.					Ca/Mg
	MgCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	Mg	Ca	
Кальцит высокомагнезиальный	4—20	0,4	80—96	1,2—6	32—38	5—38
Кальцит низкомагнезиальный	0,3—4	0,4	96—99	0,1—1	238—39,5	24—350
Арагонит	0,1—1	1,4	98—99	0,05—0,4	39—40	100—1000

Таблица 26

Эмпирические коэффициенты температурной зависимости уровня магнезиальности в биогенных карбонатах:

$t, ^\circ\text{C} = A + Bx$, где $B = 1^\circ/\Delta x$.

Минеральная форма	Группа или вид	x	A	B	Литературный источник
Кальцит высокомагнезиальный	Известковые водоросли	Mg, % мас.	— 9,9	5,8	Ghave, 1954
	Морские ежи	То же	—12,5	10,8	Там же
	Восьмилучевые кораллы	»	—18,2	10,2	»
	Морские звезды	»	—35,4	13,3	»
Кальцит низкомагнезиальный	Белемниты	Ca/Mg	28,0	—0,066	Берлин, Хабаков, 1968; 19706
	Нуммулиты	То же	28,0	—0,066	Бархатова и др., 1972; 1976а; б
	<i>Ostrea edulis</i>	»	28,0	—0,066	Дорофеева, Хабаков, 1980
	<i>Crassostrea gigas</i>	»	28,0	—0,066	Там же
	<i>Ostrea sinensis</i>	»	28,0	—0,066	Дорофеева, 1985а
	<i>Patinopecten yes-soensis</i>	»	31,3	—0,061	Краснов, Позднякова, 1982
	<i>Chlamys islandica</i>	»	14,2	—0,034	Дорофеева, 1985а
	<i>Ch. (Flexopecten) glabra</i>	»	28,0	—0,066	Там же
	<i>Swiftopecten swifti</i>	»	28,0	—0,066	»
	<i>Crenomytilus grayanus</i>	»	20,5	—0,018	»
	<i>Mytilus edulis</i>	»	28,0	—0,066	»
<i>M. galloprovincialis</i>	Ca/Mg	28,0	—0,066	Дорофеева, 1985а	
Арагонит	Мадрепоровые кораллы	Mg, % мас.	—8,1	144,5	Chave, 1954

происходит на видовом уровне. В отдельных случаях (вид *Swiftopecten swifti*) это явление имеет место на суборганизменном уровне отдельных морфологических структур.

Следует отметить, что эволюция кристаллической структуры карбоната кальция у разных групп беспозвоночных могла иметь противоположную направленность. Так, у кораллов она состояла в постепенном переходе от кальцитовых структур к арагонитовым, что сопровождалось постепенным уменьшением содержания магния в кораллитах (Козлова и др., 1980; Lowenstam, 1954). Наоборот, многие группы двустворчатых моллюсков с кальцитовой раковиной произошли от арагонитовых (Carter, 1980). Если это

Т а б л и ц а 27

Изменение средних содержаний магния в кальците раковины *Mytilus edulis* L. на разных стадиях онтогенеза (экземпляры раковин *a* и *б* из Белого моря, рис. 63)

Возраст	Линейный прирост за год (мм)		Мас. %		Доля годового прироста (%)			
	а	б	а	б	5—12°C		13—18°C	
					а	б	а	б
0+	10	27	0,21	0,25	—	8	100	92
1+	14	13	0,16	0,17	65	54	35	46
2+	16	11,5	0,16	0,18	63	40	37	60
3+	7,5	8	0,17	0,18	47	27	53	73
4+	6	7	0,18	0,16	25	45	75	55

так, то эволюция процесса кальцификации у двустворчатых моллюсков сопровождалась увеличением концентрации магния в карбонатных скелетах, поскольку у этих животных уровень магниальности выше, чем в арагонитовом скелете (Rosenberg, 1980).

Некоторые исследователи предполагают, что содержание магния в раковинном веществе двустворчатых моллюсков определяется главным образом скоростью их роста, т. е. скоростью процесса кальцификации (Золотарев, 1974; Moberly, 1968). Было отмечено, что при замедлении темпов роста *Pecten irradians*, *Crenomytilus grayanus* содержание магния в кальците наружного слоя их раковин понижается и возобновляется при восстановлении быстрого роста. Однако имеются сведения о повышении концентрации магния в раковинном веществе этих же моллюсков с увеличением их возраста и, следовательно, уменьшением скорости роста в процессе онтогенеза (Игнатъев, Романенко, 1980; Rosenberg, 1980). Изучение характера распределения Ca/Mg отношений на разных уровнях роста раковины показало, что максимальные и минимальные концентрации магния устойчиво повышаются в онтогенезе *Swiftopecten swifti* (рис. 62). Вместе с тем экстремальные концентрации магния изменяются мало, а их незначительные вариации не имеют закономерного характера в онтогенезе целого ряда групп (Дорофеева, 1985а, б; Краснов, Позднякова, 1982) (см. рис. 65). Например, среднее содержание магния в кальците, сформировавшемся в различные годы *Mytilus edulis* меняется незначительно, в пределах 0,16—0,19%. Скорость же линейного роста у четырехлетних мидий в 2 раза меньше, чем у годовиков (табл. 27). Очевидно, уменьшение темпов роста с увеличением их возраста мало влияет на уровень магниальности кальцита их раковины. Намечается лишь очень небольшое (на 0,01—0,0702%) увеличение среднего содержания магния в наружных кальцитовых слоях раковины, сформировавшихся на более поздних стадиях онтогенеза.

Увеличение среднего содержания магния в кальците сеголетков (возраст 0+) вероятно связано с развитием юных форм этого вида в условиях повышенных температур (см. рис. 63). При температуре ниже 12°C прирост сеголетков составил 8%, годовиков — 50%. С последующим увеличением возраста доля годового прироста раковин при пониженных температурах постепенно убывает. Другими словами, относительная скорость годового линейного роста мидий на разных стадиях онтогенеза изменчива независимо от постоянства температуры и среды обитания.

Выяснение причинно-следственных связей между содержанием магния, с одной стороны, и температурой и темпами роста — с другой затруднено многообразием факторов, воздействующих на скорость роста, — количество пищи, нерест, болезни, и т. п. В литературе нет сведений, прямо и ясно указывающих на определяющее значение скорости роста в процессе накопления магния в карбонатах скелетного вещества.

Абиотические факторы накопления магния в биогенных карбонатах

В работах, посвященных изучению вещественного состава карбонатных скелетов морских беспозвоночных (Берлин, Хабаков, 1970; Краснов, Позднякова, 1982 и др.), отмечалось возрастание их магниальности при переходе от высоких широт к низким. Более высокие содержания магния в скелетах из тепловодных морей по сравнению с холодноводными отмечались уже К. Чейвом (Chave, 1954). Таким образом, географическая широта опосредованно, через интенсивность солнечной инсоляции поверхности океана, воздействует на концентрацию магния в биогенных карбонатах.

Опосредованное воздействие через температуру оказывает на рассматриваемый процесс и батиметрический фактор. Общеизвестно понижение температуры с глубиной (Книппович, 1938). Параллельно с увеличением глубин обитания и понижения температур уменьшается концентрация магния в биогенных карбонатах морских моллюсков (Дорофеева, 1985; Дорофеева, Хабаков, 1980).

В настоящее время еще недостаточно изучен вопрос о влиянии солености вод на накопление магния в скелетных карбонатах морских беспозвоночных, а имеющиеся сведения противоречивы. Так, наибольшие концентрации магния обнаружены в раковинах *Ostrea sinensis* из Южно-Китайского моря, воды которого имеют высокую температуру (25—28°C), а наименьшие — у *Crassostrea gigas* из более холодноводного Японского моря. Соленость вод обоих этих морей одинакова и составляет 33—34‰. В раковинах *Ostrea edulis* из Черного моря и пролива Ла-Манш среднее содержание магния практически одинаково (0,30—0,34%, мас.). Температурный режим обоих регионов практически одинаков, но по солености они разнятся почти в 2 раза — 16 и 33‰. В кальцитовом слое раковины *Mytilus edulis* из Белого моря, воды которого характеризуются большей соленостью, чем черноморские, содержание магния (0,15—0,16%, мас.) остается на уровне его концентраций в кальците *Mytilus galloprovincialis* из Черного моря (табл. 24). Концентрации содержаний магния в арагонитовых раковинах разных видов современных каридид из Азовского, Черного, Каспийского и Японского морей, соленость которых резко различна — от 7 до 34‰, практически тождественны. Таким образом, изменения солености вод обитания не оказывают заметного влияния на уровень магниальности биогенного кальцита и арагонита изученных видов. Это же отмечалось и в более ранних исследованиях (Берлин, Хабаков, 1970а; Rosenberg, 1980). В то же время увеличение концентрации магния в скелетах некоторых морских ежей, замковых брахиопод связывают не только с повышением температуры воды, но и с увеличением ее солености. Противоположное влияние солености отмечено у некоторых мидий, дрейссен и монодаки, характеризующихся увеличением содержаний магния при понижении солености (Краснов, Позднякова, 1982; Тейс, Найдин, 1973). Вполне возможно, что воздействие еще не расшифрованных биологических особенностей морских беспозвоночных маскируется под воздействие солености вод на процесс накопления магния биогенными карбонатами.

Таким образом, можно считать установленным, что среди разных факторов абиотической среды ведущая роль в процессе концентрации магния биогенными карбонатами принадлежит температуре вод, а сама концентрация происходит на фоне генетического контроля.

Магниальность биогенных карбонатов и диагенез

После смерти животного происходит разрушение покровных и соединительных органических тканей, защищавших биогенные карбонаты скелета от воздействия вод и донных осадков. В дальнейшем поровые пространства скелетных тканей могут заполняться механическими компонентами осадков и пород, а также хемогенными продуктами окремнения, ожелезнения и т. п., происходящими в процессе литификации морских отложений. Вполне вероятно, что уровень прижизненного накопления магния в крупнопористых биогенных карбонатах (скелетные остатки водорослей, кораллов, иглокожих,

Таблица 28

Среднее содержание кальция, магния, стронция
в арагонитовых раковинах каридид из различных морей СССР.
Краткая характеристика заселяемых грунтов

Вид	Местонахождение, глубина, грунт	Число образцов	S, ‰	Ca, ‰	Mg, ‰	Sr, ‰
Азовское море, среднегодовая температура воды 11,5°C						
<i>Cardium edule</i> Lamarki (Reev.), живые	Вост. часть Таганрогского зал., 5 м заиленная ракуша	5	7—8	38,94 ±0,36	0,05 ±0,02	0,22 ±0,05
То же	Зап. часть Таганрогского зал., 7 м, глинистый ил	5	11—12	38,83 ±0,38	0,05 ±0,02	0,19 ±0,02
То же	Центральная часть моря, 9 м, глинистый ил	5	13—14	38,87 ±0,34	0,05 ±0,02	0,16 ±0,03
То же, субфоссильные	Вся акватория, 5—9 м, илистые грунты	7	7—14	39,31 ±0,14	0,05 ±0,02	0,18 ±0,03
Черное море, северо-западная часть, среднегодовая температура воды 13°C						
То же, живые	Днестровско-Дунайский р-н, 20 м, заиленный песок, ракуша	4	16—18	38,93 ±0,24	0,05 ±0,02	0,16 ±0,01
То же, субфоссильные	Там же	3	16—18	39,29 ±0,08	0,05 ±0,02	0,17 ±0,01
<i>Cardium edule</i> Lamarki (Reev.), живые	Одесский р-н, 15 м, глинистый песок	4	16—18	38,85 ±0,21	0,05 ±0,02	0,16 ±0,01
То же, субфоссильные	Там же	4	16—18	39,11 ±0,25	0,05 ±0,02	0,17 ±0,01
Японское море, район Приморья, среднегодовая температура воды 10°C						
<i>Clinocardium sa-liforniens</i> (Deshayes)	Зал. Ольги, 3—6 м, слабо заиленная ракуша, песок	10	32—34	38,24 ±0,18	0,05 ±0,01	0,20 ±0,04
То же	Зал. Петра Великого, 6—10 м, слабо заиленная ракуша	8	33—34	38,21 ±0,17	0,05 ±0,01	0,19 ±0,04
То же, субфоссильные	Все исследованные зал., 3—10 м, слабо заиленный песок, ракуша	8	32—34	38,67 ±0,14	0,05 ±0,01	0,20 ±0,04
Каспийское море, среднегодовая температура воды 13°C						
<i>Cerastoderma glaucum</i> (Lam.), живые	Красноводский зал., 1 м, заиленный песок	4	12—14	38,64 ±0,18	0,05 ±0,01	0,22 ±0,04
То же, субфоссильные	Там же	3	12—14	38,91 ±0,21	0,05 ±0,01	0,20 ±0,03
Баренцево море, среднегодовая температура воды 4—5°C						
<i>Cardium edule</i> L. живые	Губа Волоковая, литораль, 0—1 м заиленный песок, ракуша	5	25—34	38,67 ±0,14	0,04 ±0,01	0,19 ±0,03
То же, субфоссильные	Там же	5	25—34	39,29 ±0,11	0,04 ±0,01	0,19 ±0,03
Азово-Черноморский бассейн позднелейстоценового времени						
То же, ископаемые	Керченский полуостров, глины с прослоями песка, ракушняка	22	—	39,06 ±0,15	0,05 ±0,02	0,19 ±0,03

некоторые фораминиферы) искажается под влиянием примесей другого состава (Brand, 1983).

После деструкции защитных органических пленок биогенные карбонаты могут адсорбировать магний из морской воды. Сравнительное изучение содержаний магния в скелетах недавно отмерших и живых моллюсков показало, что концентрация магния в субфоссильных, захороненных на поверхности грунта раковинах всех представленных в табл. 28 видов моллюсков соответствует уровню накопления магния в раковинах собранных живыми этих же видов. Магний, накопленный в процессе биоминерализации, входит в кристаллическую решетку биогенного карбоната кальция в виде изоморфной примеси, а потому он достаточно устойчив. Изменение его первоначальных концентраций может происходить под воздействием перекристаллизации скелетных остатков или же вследствие диффузии магния через кристалл. Последняя осуществляется на поверхности кристаллов при их контакте с водными растворами, концентрация магния в которых отличается от его содержания в кристалле. Диффузия элемента через кристалл протекает тем медленнее, чем больше радиус иона и размер кристалла. Поэтому скелеты беспозвоночных с пористой структурой мелкокристаллического карбоната кальция подвергаются диффузии в большей степени, чем плотные и крупнокристаллические карбонатные скелеты.

Вынос магния из биогенных карбонатов, сложенных низкомагнезиальным кальцитом, по-видимому, весьма затруднителен. Так, оказалось невозможным провести извлечение магния путем многочасового десятикратного кипячения в пресной (бидистиллированной) воде мелкодисперсных порошковых проб кальцита современных, позднечетвертичных и позднемеловых устриц (Дорофеева, 1985б; Дорофеева, Хабаков, 1980).

Диффузия элементов через кристалл протекает крайне медленно. Так, прижизненные концентрации тяжелого изотопа кислорода ^{18}O в биогенных кальцитах сохраняются около 10^{10} лет. (Тейс, Найдин, 1973). По-видимому, геологическая сохранность записи концентраций изоморфного магния в биогенных карбонатах может быть обеспечена также в течение длительного времени, на что указывают сезонные вариации Ca/Mg отношений, сохранившиеся в кальците раковин позднемеловых устриц (Дорофеева, 1985б).

Значительно более заметные миграции магния могут протекать при перекристаллизации карбонатных скелетов беспозвоночных. Устойчивость биогенных карбонатов к процессам перекристаллизации уменьшается в ряду низкомагнезиальный кальцит—арагонит—высокомагнезиальный кальцит. Последний у иглокожих теряет магний уже на ранних стадиях посмертных превращений скелетного вещества. В ископаемом состоянии высокомагнезиальные кальциты встречаются редко (Тейс, Найдин, 1973; Chave, 1954; Weber, 1973).

В процессе перекристаллизации биогенный арагонит может перейти в более устойчивую минеральную форму — низкомагнезиальный кальцит, что вызывает перераспределение магния. Однако этот переход осуществляется не всегда и арагонитовая структура биогенных может сохраняться многие миллионы лет — со времен триаса и даже ордовика (Козлова и др., 1980; Краснов, Позднякова, 1982; Тейс, Найдин, 1973).

Условия, способствующие сохранению биогенных арагонитов или их трансформации во вторичный кальцит, выяснены слабо. Превращение арагонита в кальцит связано с обязательным присутствием воды, оказывающей каталитическое воздействие на процесс инверсии. При контакте арагонита с пресной водой этот переход осуществляется быстрее, чем с морской. Возможно, это связано с ингибирующим действием присутствующего в морской воде иона магния, адсорбирующегося на зародышах кристаллов кальцита и значительно замедляющего их рост. На скорость перехода арагонита в кальцит большое влияние оказывает органическое вещество и стронций, присутствие которых в биогенных арагонитах повышает их стабильность (Тейс, Найдин, 1973; Dragone et al; 1975).

Таким образом, при изучении вещественного состава скелетных остатков морских

беспозвоночных для палеотермометрических целей наиболее целесообразно использование низкомагнезиальных кальцитов, как наиболее устойчивых форм биогенных карбонатов. Однако в каждом конкретном случае необходимы доказательства первичности элементного и минерального состава изучаемых объектов.

Возможности и ограничения метода

В заключение представляется целесообразным остановиться на общей характеристике метода, его возможностях и ограничениях, на значении получаемых данных для различных научных построений.

Во-первых, рассматриваемый метод привлекает своей простотой и возможностью проводить массовые определения. Он может быть применен в любой химико-аналитической лаборатории, поскольку не требует специального дорогостоящего оборудования (Дорофеева, 1985б). Процедура анализа сводится к стандартному определению количеств кальция и магния в морских биогенных карбонатах из удовлетворяющих критериям отбора образцов.

Применение этого метода особенно важно при выяснении климатических условий в геологическом прошлом. С его помощью была установлена динамика температурного режима поздне меловых морей Прикаспийской впадины и выявлена возможность использования данных палеотермометрии для контроля и корректировки стратиграфических построений (Дорофеева, 1985б). Ранее на основе анализа кальций-магниевого соотношения была выявлена климатическая зональность различных регионов Евразии в течение юрского и мелового периодов (Берлин, Хабаков, 1968, 1970), а также палеогеновых морей Юга СССР (Ясаманов, 1978). При этом оказалось возможным показать не только общие тенденции эволюции температурного режима, но и его сезонные колебания.

Принципиальная возможность проведения межрегиональной корреляции по изменению Ca/Mg соотношений биогенных карбонатов была показана на примере изучения пограничных слоев карбона и перми Юго-Западного Дарваза и Самарской луки (Давыдов, и др., 1983; Дорофеева и др., 1982). В изученных разрезах этих регионов однозначное изменение Ca/Mg соотношений в кальците фузулинид, криноидей и одиночных ругоз приурочено к одному и тому же стратиграфическому рубежу — гжельскому ярусу. В гжельском веке в обоих далеко отстоящих друг от друга бассейнах имело место скачкообразное повышение температуры поверхностных вод, обусловленное общим потеплением климата планеты.

Важным моментом является и возможность использования получаемых данных для изучения палеобиологии морских беспозвоночных, имевших кальцитовый скелет. Исследование цикличности Ca/Mg соотношений в онтогенезе раковины позволяет определить индивидуальный возраст животного, продолжительность его жизни, количественно охарактеризовать динамику его линейного роста в онтогенезе, установить изменения требований к условиям внешней среды в онтогенезе и выявить оптимальные температуры роста организма (см. рис. 60).

Применение «кальций-магниевого термометра» можно рекомендовать не только для нормально соленых бассейнов, но и морей, характеризующихся отклонением уровня минерализации вод в сторону опреснения. Так, изменение солености от 34 до 16‰ не оказывает заметного влияния на уровень биогенного накопления магния, величину Ca/Mg соотношений и рассчитанных по ним температур формирования раковин некоторых устриц.

Одним из преимуществ рассматриваемого метода палеотермометрии является возможность определения температур по органогенным недоломитизированным карбонатным породам, состоящим более чем на 80% из скелетных остатков морских беспозвоночных (Берлин, Хабаков, 1974; Дорофеева и др., 1982).

Вместе с тем существует и ряд ограничений возможностей «кальций-магниевого термометра», игнорирование которых может существенно повлиять на результаты

исследований. Среди них различаются ограничения, обусловленные биологической спецификой организмов, и ограничения, связанные с воздействием на вещественный состав диагенетических и эпигенетических процессов.

Выше отмечалось, что уровень биогенного накопления магния в значительной мере определяется минеральной формой карбоната кальция. Формирование той или иной аллотропной модификации (кальцит, арагонит или оба минерала) подчинено генетическому контролю, проявляющемуся на различных таксономических уровнях — от класса до вида. Поэтому определение кристаллической структуры раковинного вещества должно предшествовать его химическому анализу. При этом следует отдавать преимущество использованию для палеотермометрии остатков с низкомагнезиальной кальцитово-раковинной, как более устойчивой к диагенетическим процессам и с более отчетливой записью температурной дифференциации Ca/Mg отношений.

Серьезным препятствием в работе является неравнозначность интенсивности накопления магния в раковинном веществе различных групп морских беспозвоночных при равных температурах, что приводит к невозможности создания единой температурной шкалы и к необходимости создания отдельных шкал для разных групп организмов, что требует дополнительных исследований.

Наконец, следует учитывать возможные изменения требований организма к температуре окружающей среды в ходе онтогенеза. При валовом анализе вещества всей раковины можно получить лишь усредненные температуры водной среды, отвечающие периоду роста. Корректное соотношение таких средних оценок со среднегодовыми или среднесезонными температурами вод палеобассейна на том или ином батиметрическом уровне (придонные воды, поверхностные воды и т. п.) требует обязательного привлечения данных о динамике температур роста, отраженных в последовательных слоях нарастания скелетов, а также результатов тщательного палеоэкологического анализа.

Одним из важнейших условий применения метода является отсутствие следов вторичной перекристаллизации, с которой связано изменение первичного прижизненного уровня магнезиальности биогенных карбонатов. Поэтому химическому анализу должно предшествовать микроскопическое изучение поверхности раковин, их сколов и шлифов с целью выявления следов вторичных процессов — коррозии, ожелезнения, окремнения, доломитизации и т. п.

Глава IV

АНАЛИЗ Кальций-Стронциевых отношений в карбонате скелетного вещества и палеотермометрия

В практике палеогеографических и палеоэкологических исследований появился метод определения температуры воды древних бассейнов по содержанию стронция или кальций-стронциевым отношениям в карбонате скелета гидробионтов. Однако по сравнению с «кальций-магниево-палеотермометрией» число работ, посвященных реконструкции температурного режима палеобассейнов пока что невелико (Колесников, 1982; Ясаманов, 1977, 1981, 1982; Dodd, 1966; Stanton, Dodd, 1970 и др.).

Температуры формирования (7—25°C) кальцитовых ростов юрских и раннемеловых белемнитов, определенные по кальций-магниево-стронциевым отношениям раковинного вещества и содержание в нем стронция (0,13—0,27%, мас. %) были связаны зависимостью, $t = 102,8 \text{ Sr} - 9,5$ (Сакс и др., 1972). Рассчитанные по этому уравнению температуры вод юрских и раннемеловых бассейнов Восточной Сибири и Северного Урала показали постепенное похолодание климата в течение раннеюрской (21—24°C), среднеюрской (19°C), позднеюрской (16°C) и раннемеловой (14°C) эпох. Полученные результаты не

отвечали представлениям о потеплении климата в поздеюрскую эпоху, обусловившим в это время продвижение теплолюбивых форм далеко на север. Сказанное позволило предположить влияние систематического положения на распределение стронция в их рострах. В дальнейшем было показано, что концентрация стронция в рострах мезозойских белемнитов контролируется главным образом их таксономической принадлежностью (Али-Заде, Алиев, 1981).

Распределение карбоната стронция (0,12—0,16 мол. %) во внешнем кальцитовом слое раковин *Mytilus californianus*, *M. edulis diegensis* с тихоокеанского побережья Калифорнии статистически значимо положительно коррелировало с температурой водной среды $t=347,2$ (SrCO_3)—32,9 (Dodd, 1965). Установленная зависимость была использована для определения температуры вод обитания *M. californianus* и *M. coalingensis* в плейстоценовом и плиоценовом морях Калифорнии (Dodd, 1966; Stanton, Dodd, 1970). Во внутреннем арагонитовом слое раковин указанных видов температурная зависимость распределения карбоната стронция (0,14—0,24 мол. %) оказалась отрицательной: $t=27,4-61,2$ (SrCO_3).

Возникает вопрос, могут ли тождественные изменения температуры вызвать вариации содержания стронция в биогенных карбонатах, различающиеся не только интенсивностью, но и направлением? Статистически достоверные корреляционные связи пока что обнаружены для небольшого числа современных беспозвоночных. С повышением температуры увеличивается концентрация стронция в кальците отдельных видов морских двустворчатых моллюсков (Золотарев, 1974; Dodd, 1965; Legman, 1965), гастропод (Schifano, 1984), брахиопод (Lowenstam, 1961) и планктонных фораминифер (Gronblad, Malmgren, 1981). Она уменьшается в арагоните ряда двустворчатых моллюсков (Dodd, 1965; Hallam, Price, 1968; Pilkey, Goodell, 1963), рифостроящих кораллов (Smith et al., 1979). Повышение температуры вызывает уменьшение количества стронция в хемогенном арагоните, синтезированном из морской воды, при условии, что скорость кристаллизации значительно превышает скорость диффузии ионов на поверхности растущих кристаллов (Kinsman, Holland, 1969). Положительная для кальцитовых и отрицательная для арагонитовых структур корреляция содержаний стронция с температурой может быть противоположной в арагоните некоторых гастропод (Schifano, 1984) и в кальците морских ежей (Pilkey, Hower, 1960).

Распределение стронция в биогенных карбонатах зависит от их минеральной формы. Примесь этого элемента повышает устойчивость арагонита (Dragone et al., 1975). Арагонитовые скелеты беспозвоночных имеют более высокие концентрации стронция (0,4—1,0%, мас.), чем кальцитовые (0,05—0,4%, мас.). Однако минералогический контроль осуществляется не всегда. У некоторых митилоидных двустворчатых моллюсков и гастропод содержания стронция в арагоните и кальците близки (Dodd, 1967; Rosenberg, 1980; Schifano, 1984). Известно также, что интенсивность накопления стронция различными структурными элементами арагонитовых раковин может весьма существенно отличаться (Crick et al., 1984; Hallam, Price, 1968).

Некоторые исследователи предполагают, что воздействие температуры на содержание стронция в биогенных карбонатах осуществляется опосредованно, в результате изменения более важного фактора — скорости роста, которая обычно возрастает с повышением температуры (Золотарев, 1974; Золотарев и др., 1980; Колесников, 1982; Поляков, Краснов, 1976; Dodd, 1965, 1967; Nelson, 1961; Pilkey, Goodell, 1963; Swan, 1956; Weber, 1973). Если это предположение справедливо и реальные перечисленные выше корреляционные связи содержания стронция в биогенных карбонатах с температурой их формирования, то уменьшение скорости роста, вызванное в том числе и понижением температуры, будет сопровождаться повышением содержания стронция в биогенном арагоните и уменьшением в биогенном кальците. В литературе имеются сведения, подтверждающие подобное влияние скорости роста. По мере уменьшения темпов роста в процессе онтогенеза отдельных видов морских (Золотарев и др., 1980; Abdel Aal, Friny, 1984; Swan, 1956) и пресноводных двустворчатых моллюсков (Rosenberg, 1980) происходит увеличение концентрации стронция в арагонитовых раковинах.

Уменьшение содержания этого элемента в биогенном кальците было зафиксировано в онтогенезе некоторых митилид (Золотарев, 1974; 1980; Dodd, 1965, 1966). Характерно, что при повышении скорости осаждения хемогенного кальцита в условиях постоянной температуры возрастает концентрация соосаждающегося с ним стронция (Lofens, 1981). Вместе с тем результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что накопление стронция в карбонатных скелетах контролируется не столько скоростью роста, сколько влиянием еще не расшифрованных физиологических особенностей организмов. Так, в арагоните некоторых видов пресноводных двустворчатых моллюсков в возрасте 5—8 лет происходит резкое повышение концентрации стронция по сравнению с более ранними и более поздними стадиями онтогенеза (Nelson, 1964, 1967). Противоположное явление наблюдалось в кальците датских брахиопод — оно резко понижалось у зрелых брахиопод по сравнению с молодыми и старческими (Кокунько, 1976а, б).

Накопление стронция в арагоните раковины отдельных видов морских гастропод (Schifano, 1984), в арагоните кораллитов одиночных склераткиний (Кузмичева, Смыслова, 1983) и ряда двустворчатых моллюсков (Hallam, Price, 1968) в процессе онтогенеза изменялось слабо. У некоторых видов пресноводных *Bivalvia* были установлены разнонаправленные вариации содержания стронция во внешнем и внутреннем слоях арагонитовых раковин (Rosenberg, 1980). В кальците наружного слоя раковины двух пятилетних особей *Mytilus edulis* из одного места обитания в Белом море, выросших одновременно в одних и тех же условиях, содержание стронция изменялось по-разному (рис. 66). На раннем этапе развития концентрация уменьшалась от 0,23—0,26 до 0,07—0,10% в кальците обеих особей. В дальнейшем у одной из них (рис. 66, а) имело место периодическое изменение содержания стронция (0,11—0,17%), связанное с расположением уступов роста, образованных зимой (Чемоданов, Максимович, 1983). Пробы кальцита из уступов имели повышенные концентрации стронция (0,15—0,17%). С возобновлением роста весной содержание стронция убывало и вновь возрастало с наступлением следующей зимы. Таким образом, намечается отрицательная корреляция содержания стронция с сезонными изменениями температуры воды и темпов роста моллюсков. Однако возрастные замедления роста мидии, выразившиеся в уменьшении ежегодных приростов раковины в высоту, не сопровождалась повышением концентраций стронция в онтогенезе. В последовательных слоях нарастания другой раковины распределение стронция не было связано с зимними остановками роста мидии (рис. 66, б). Кальцит уступов на створке имел среднее содержание элемента. Оно или повышалось после второго и четвертого уступов или понижалось после первого, третьего и пятого уступов при возобновлении роста весной. Другими словами, различные вариации содержания стронция в онтогенезе не всегда зависят от скорости роста организма и могут различаться при однозначных параметрах водной среды не только у разных видов, но и у разных особей одного вида.

В ходе накопления экспериментальных данных возникли две концепции механизма биогенной аккумуляции стронция в карбонатных скелетах беспозвоночных. Концепция, впервые предложенная Э. Шваном (Swan, 1956), допускает обратную зависимость содержания стронция и скорости роста организма. Она основана на представлении о равновесном формировании карбоната кальция в биологическом растворе тканей. При выделении минеральной фазы биологический раствор обедняется ионами кальция и стронция. Для восстановления равновесных условий дефицит ионов восполняется из окружающей среды. Если карбонат формируется быстрее, чем транспортируются ионы, через ткани, то равновесный раствор будет все время обедняться менее подвижным ионом стронция, масса и радиус которого больше, чем у иона кальция. Следовательно, при повышении скорости роста организмов содержание стронция в биогенных карбонатах может уменьшаться. В соответствии с этой концепцией повышение температуры, вызывающее увеличение темпов роста организмов, должно сопровождаться понижением уровня накопления стронция, что противоречит данным о положительной корреляции между температурой и содержанием элемента в кальците неко-

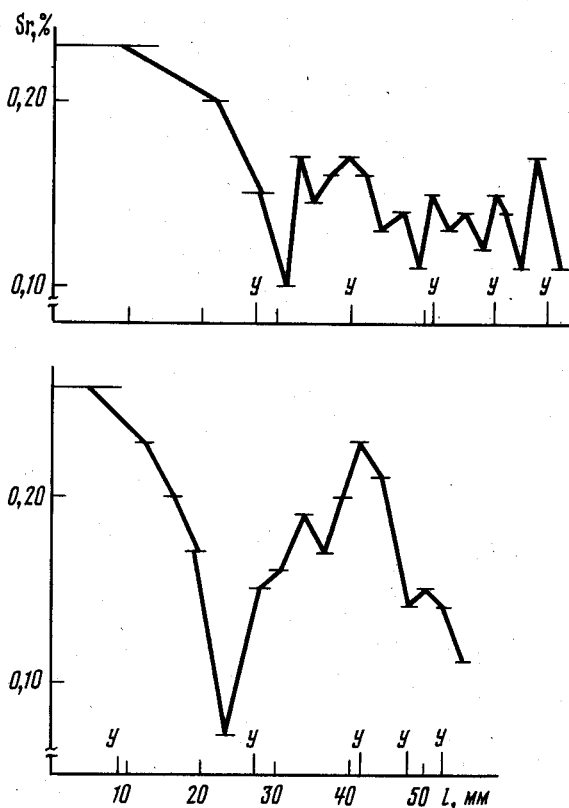


Рис. 66. Распределение стронция (мас.%) в последовательных зонах роста наружного кальцитового слоя раковин *Mytilus edulis* L. из Белого моря (губа Чупа, литоральная ванна у о-ва Б. Горелый, глуб. 3 м)

а — экз. № 4253, б — № 4210; у — уступы на поверхности раковин, ограничивающие ежегодные кольца нарастания; l — см. рис. 60

торых моллюсков. Исследователи, подтвердившие отрицательную связь между температурой и содержанием стронция в биогенных арагонитах, не соглашаются с выводом о ведущей роли скорости роста и полагают, что имеет место прямое воздействие температуры (Hallam, Price, 1968; Smith et al., 1979).

Вторая концепция (Dodd, 1965; Pilkey, Goodell, 1963) основана на представлении о понижении избирательной способности матрицы, ответственной за выделение минеральной фазы, аккумулировать преимущественно ионы кальция. При низких скоростях роста организмы успевают извлечь из окружающей среды необходимое количество ионов кальция и формируют чистый карбонат. При высоких скоростях минерализации времени для осуществления избирательной функции не хватает и организмы накапливают посторонние ионы, по своим параметрам соответствующие данной минеральной фазе. Следовательно, при повышении темпов роста организмов количество стронция в биогенных карбонатах должно увеличиваться. Эта концепция согласуется с положительной температурной зависимостью содержаний стронция, но находится в противоречии с данными об увеличении концентрации стронция при замедлении роста в онтогенезе некоторых двустворчатых моллюсков (Золотарев и др., 1980; Abdel Aal, Frihy, 1984; Rosenberg, 1980; Swan, 1956).

Из сказанного выше следует, что существующие представления о механизме формирования биогенных карбонатов не позволяют с исчерпывающей полнотой и одно-

начно определить взаимосвязь между распределением в них стронция и температурой среды обитания организмов. В связи с этим интересно отметить, что как изменения температуры, так и скорости роста пресноводных гастропод *Limnaea stagnalis* не оказывают влияния на содержание стронция в арагоните раковины при условии постоянства Ca/Sr отношения в водной среде (Buchardt, Fritz, 1978).

Распределение стронция в биогенных карбонатах контролируется, очевидно, комплексом одновременно действующих факторов, среди которых ведущими являются биологические. Они определяют минеральную форму скелетов беспозвоночных, механизм процесса минералообразования, физиологические особенности накопления стронция, что затрудняет количественную оценку относительного вклада температурного фактора. Возможно, поэтому возникло представление о доминирующем воздействии на распределение стронция в биогенных карбонатах не температуры, а состава вод среды обитания (Ясаманов, 1977; Buchardt, Fritz, 1978; Dodd, 1967; Faure et al., 1967; Lorens, Bender, 1980; Milliman, 1974; Müller, 1978; Odum, 1957a; Waskowiak, 1962).

Ca/Sr отношение карбонатных скелетов беспозвоночных находится практически в прямой зависимости от такового в водной среде $Sr/Ca_{\text{карб}} = K \cdot Ca/Sr$ (вода), где K — коэффициент распределения стронция между биогенным карбонатом и водой. Он характеризует избирательное отношение организмов к посторонним ионам, находящимся в окружающей среде совместно с ионами кальция. Если $K > 1$, значит, организм благоприятно относится к иону стронция и накапливает их в большей степени, чем ионы кальция. Если $K < 1$, значит, организм относится к иону стронция отрицательно и степень дискриминации тем больше, чем меньше коэффициент распределения. Большинство беспозвоночных поглощают стронций при биоминерализации меньше, чем кальций (Dodd, 1967). Коэффициент распределения стронция варьирует у морских двустворчатых моллюсков от 0,2 до 0,3 (Odum, 1957), у морских и пресноводных гастропод — от 0,3 до 0,4 (Buchardt, Fritz, 1978; Müller, 1978; Schifano, 1984), у пресноводных двустворчатых моллюсков — 0,3—0,4 (Ясаманов, 1977; Müller, 1978), у рифостроющих кораллов с арагонитовым скелетом — от 0,1 до 1,1 (Smith et al., 1979). Он оказывается своеобразной константой организмов и мало зависит от температуры, солёности, абсолютной концентрации кальция и стронция в водной среде (Buchardt, Fritz, 1978; Odum, 1957a, b). Следовательно, содержание стронция в биогенных карбонатах в значительной мере определяется Ca/Sr отношением водной среды обитания.

Вариации Ca/Sr отношений в морской воде невелики и не оказывают значительного влияния на содержание стронция в карбонатных скелетах (Dodd, 1967; Schifano, 1984). В мало минерализованных водах рек и озёр эти отношения могут варьировать в широком диапазоне, что вызывает существенные изменения содержания стронция в раковинном веществе беспозвоночных (Ясаманов, 1977; Odum, 1957a, b).

Химический состав континентальных вод зависит от многих совокупно действующих факторов. Среди них ведущая роль принадлежит, с одной стороны, климатическим условиям, определяющим количество атмосферных осадков, радиационный режим, температуру воздушных и водных масс, развитие и состав растительного покрова и почв, а с другой — геологическим условиям, определяющим вещественный состав пород и подземных вод в области континентального бассейна.

Н. А. Ясаманов (1977) установил статистически достоверную отрицательную зависимость (коэффициент корреляции равен 0,97) между среднегодовой температурой и Ca/Sr отношением речных вод в различных климатических зонах СССР, исключая из рассмотрения геохимические провинции с аномально высоким содержанием стронция в почвенных водах. Это позволило разработать температурную шкалу кальций-стронциевых отношений в арагоните пресноводных двустворчатых моллюсков из родов *Anodonta*, *Crassiana*, *Unio*. Величины Ca/Sr отношений меньше 150 характерны для раковинного вещества моллюсков из водоемов тропической зоны со среднегодовыми температурами выше 18° С, от 150 до 200 — для субтропической зоны (13—18° С), от 200 до 360 — для теплой зоны (10,5—13° С), от 360 до 700 — для умеренно теплой зоны (8,5—10,5° С), от 700 до 900 — для умеренно холодной зоны (7,5—8,5° С), больше 900 —

для холодной зоны (ниже $7,5^{\circ}\text{C}$). Эта шкала была использована и нашла свое подтверждение другими методами при изучении мезозойских (Колесников, 1982) и кайнозойских пресноводных бассейнов (Ясаманов, 1981, 1982).

В заключение следует отметить сложность использования Ca/Sr отношений для палеотемпературных построений. Разработка приведенной шкалы на основе данных о химизме современных речных вод требует приведения доказательств отсутствия каких-либо отклонений отношений в водах палеобассейна (Колесников, 1982). Если же такие отклонения имели место, то именно они, а не изменение температуры в первую очередь обусловят вариации Ca/Sr отношений в арагоните древних моллюсков.

Глава V

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СОЛЕННОСТИ ВОД МОРСКИХ ПАЛЕОБАССЕЙНОВ (СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА)

Среди различных методов реконструкции среды морских бассейнов геологического прошлого наиболее эффективным оказался литолого-палеоэкологический (Геккер, 1957; Ильина и др., 1976; Невеская, 1965; Предтеченский, 1983). Однако характер полученных с его помощью сведений о глубинах бассейнов, температурном режиме и солености вод в большинстве случаев остается относительным, качественным. Выделение комплексов морских стеногалинных или эвригалинных организмов не всегда позволяет количественно охарактеризовать соленость вод кайнозойских и особенно мезозойских, не говоря о более древних, морских бассейнах. В связи с этим большой интерес представляют поиски надежных биогеохимических индикаторов палеосолености, с помощью которых возможна количественная расшифровка этого параметра среды.

Оценка возможности определения палеосолености по содержанию хлора в раковинах двустворчатых моллюсков

Результаты предварительных исследований раковин двустворчатых моллюсков из бассейнов, соленость которых варьировала от 7 до 36‰, показали значимую положительную связь содержания хлора в раковинном веществе с уровнем минерализации вод (Берлин, Хабаков, 1973; Зайко, Романенко, 1981). Это позволило рекомендовать изучение распределения хлора в биогенных карбонатах в качестве возможного критерия солености вод. Концентрация хлора в рецентных раковинах увеличивается в ряду пресноводные — солоноватоводные — морские моллюски. Однако с увеличением солености вод расширяются границы возможного разброса значений концентраций хлора в раковинах моллюсков из одних и тех же мест обитания.

С целью выяснения количественной зависимости между содержанием хлора в биогенных карбонатах и соленостью морских вод и причин, обуславливающих значительную дисперсию хлорности раковины при одном и том же уровне минерализации вод было предпринято дополнительное исследование раковин 9 видов современных двустворчатых моллюсков. Учитывая их широкое распространение, было изучено также распределение хлора в ископаемых раковинах 8 видов, чтобы оценить пригодность данных о хлорности биогенных карбонатов для индикации палеосолености.

Методика определения хлорности биогенных карбонатов

Определение хлора проводили фотометрическим роданидным методом (Химический анализ, 1974). Раковины предварительно очищали от периостракума и следов грунта или вмещающих пород механическим способом, затем дробили в агатовой ступке до состояния пудры. Измельченную навеску раковинного вещества (0,5 г) помещали в фарфоровую чашку, смачивали бидистиллированной водой, которую использовали во всех случаях по ходу анализа, покрывали часовым стеклом. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Пробу осторожно по каплям обрабатывали 7%-ным раствором азотной кислоты (15 мл), нагревали на кипящей водяной бане до полного разложения карбоната (20—30 мин), количественно переносили в мерную колбу емкостью 100 мл, отфильтровывая нерастворимый остаток и многократно (7—10 раз) промывая фильтр (синяя лента) горячей водой. Фильтрат разбавляли водой до метки и тщательно перемешивали полученный для анализа раствор. Пипеткой отбирали аликвотную часть анализируемого раствора (5, 10, 20 мл), переносили ее в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляли 2 мл раствора железноаммонийных квасцов $[(12,055 \text{ г соли } \text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \text{ в } 100 \text{ мл раствора азотной кислоты}), 2 \text{ мл раствора роданистой ртути } (0,35 \text{ соли } \text{Hg}(\text{CNS})_2)]$ заливали 100 мл 95%-ного этилового спирта, оставили на ночь, отфильтровывали остаток и воду до метки. Через 10 мин после перемешивания измеряли оптическую плотность раствора, который в присутствии хлорида-иона окрашивается в бурый цвет в результате образования роданидного комплекса железа (III), на фотоколориметре ФЭК—56М с синим светофильтром (максимум пропускания при 460 нм) в кювете толщиной 10 мм. Раствором сравнения при фотометрировании служил нулевой раствор шкалы стандартных растворов.

Содержание хлора в фотометрируемом растворе определяли по калибровочному графику и рассчитывали по формуле $\text{Cl}(\%) = 0,25^{x/a \cdot n}$ где x — количество хлора в фотометрируемом растворе (мкг/мл); a — аликвотная часть анализируемого раствора (мкг/мл); n — навеска пробы раковинного вещества (г). Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 25 мл вносили 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 мл стандартного раствора хлорид-иона (10 мкг/мл), чтобы его содержание составляло 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 мкг/мл, добавляли перечисленные выше реактивы в тех же количествах, воду до метки, перемешивали и фотометрировали. Стандартный раствор готовили из прокаленного до постоянного веса при 500° С хлорида натрия (ОСЧ), растворяя 0,1648 г в литре воды и разбавляя полученный раствор хлорид-иона (100 мкг/мл) в 10 раз.

Содержание хлора в скелетном веществе и палеосоленость

В раковинах различных видов современных двустворчатых моллюсков из Азовского, Каспийского, Черного, Белого и Японского морей концентрации хлора существенно варьировали при равнозначности солености вод обитания. Коэффициенты вариации содержаний хлора (относительное среднее квадратическое отклонение) в раковинном веществе составляли от 17 до 71% и, как правило, возрастали с увеличением солености (табл. 29). В связи с этим при отыскании количественной зависимости были использованы средние концентрации хлора из нескольких определений для каждого вида и местонахождения моллюсков.

Среднее содержание хлора в раковинах кардинид повышалось с увеличением солености (табл. 1, рис. 67). В первом приближении зависимость может быть выражена уравнением

$$S = 133,8 \text{ Cl} + 2,3, \quad (1)$$

где S — соленость вод обитания (‰); Cl — среднее содержание хлора (%) в раковинном веществе кардинид из 5—10 определений для каждого местообитания.

При практическом использовании найденной зависимости следует учитывать, что

Рис. 67. Зависимость среднего содержания хлора в раковинах современных двустворчатых моллюсков от солености вод

1 — кардииды; 2 — остреиды; 3 — митилиды; 4 — пектиниды

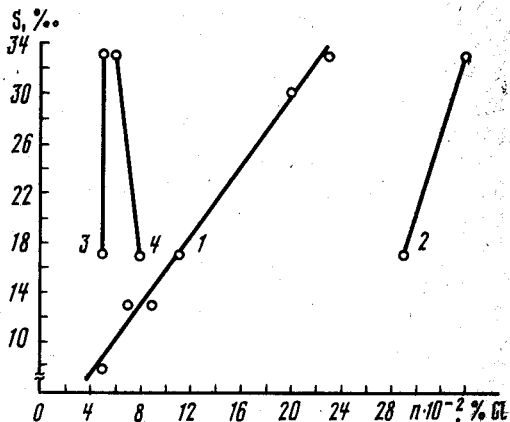
определение солености морских вод в интервале 7—33‰ по хлорности единичных образцов раковин приводит к ошибкам от 30 до 60%. Хлорность раковин митилид и пектиноидов остается на близком уровне как в опресненных, так и в полностью соленых морях и практически не зависит от уровня минерализации вод обитания. В раковинах устриц концентрация хлора выше, чем у других групп двустворчатых моллюсков

(табл. 29, рис. 67). В раковинах моллюсков из Японского моря (соленость 33‰) средние содержания хлора различаются почти в 12 раз. Наибольшие концентрации этого элемента наблюдались в раковинах устрицы *Crassostrea gigas*, имеющих многочисленные, иногда крупные, полости; наименьшие — в раковинах гребешка *Patinopecten yessoensis*, обладающих плотной монокристаллической структурой, и *Srenomytilus grayanus*, покрытых прочным слоем периостракума. Вероятно, накопление хлора в раковинах двустворчатых моллюсков обусловлено сорбцией из морской воды. Количество адсорбированного хлора зависит не только от солености вод, но и от прочности и целостности периостракума, а также степени пористости и плотности раковины, т. е. от величины активной сорбирующей поверхности биогенного карбоната. Это предположение подтвердилось результатами десорбции хлора из порошковых проб раковин современных и ископаемых моллюсков. После десятикратной обработки проб горячей водой хлор полностью извлекался из раковинного вещества. Более 90% хлора переходило в раствор уже в ходе первой экстракции.

Следовательно, использование данных о содержании хлора в биогенных карбонатах в качестве критерия солености водной среды жизни может иметь существенные ограничения и прежде всего вследствие его большой миграционной способности. Подвижность хлора обуславливает значительную вариабельность его содержаний в раковинах одного вида моллюсков из одного места обитания.

Опыт применения такого способа оценки палеосолености был проведен нами на материале раковин кардиид из опорных разрезов плейстоцена на Керченском п-ове. Видовое определение и стратиграфическую привязку образцов осуществили Ю. И. Кац и Г. А. Смыслов.

Распределение средних значений концентраций хлора в раковинах кардиид из разных горизонтов верхнего плейстоцена оказалось неоднородным (табл. 29). Наибольшую хлорность имели раковины из карангатского горизонта (средний карангат, по Л. А. Невесской), отложения которого формировались в условиях наибольшего проникновения средиземноморских вод в Азово-Черноморский бассейн и характеризовались максимальным разнообразием видового состава двустворчатых моллюсков (Кац, Смыслов, 1976; Невесская, 1965). Более низкие содержания хлора в раковинах кардиид из отложений тобечикского, эльтингенского и сурожского горизонтов в какой-то мере отражают имевшее место в это время понижение солености вод, которая по результатам палеоэкологического анализа была наибольшей и в открытых частях палеобассейна составляла около 30‰ (Невесская, 1965). Значения палеосолености, рассчитанные по среднему содержанию хлора в раковинах позднеплейстоценовых кардиид, составили более низкие величины. Очевидно, распределение хлора в раковинах моллюсков из указанных отложений лишь в незначительной степени унаследовало изме-



нение солености вод палеобассейна, имевшее место в ходе его исторического развития.

Практически однородным оказалось распределение хлора в раковинах кардиид из различных горизонтов верхнемиоценовых отложений Воляни, Молдавии и Юго-Западной Украины (табл. 30). Определение видов и стратиграфического положения отложений провела Н. П. Парамонова, любезно передавшая нам некоторые образцы из своей коллекции. Равномерное распределение хлора в раковинах кардиид из сарматских отложений уже совершенно не отражает понижение солености бассейна в конце среднего сармата. Значения солености вод сарматского моря, рассчитанные по хлорности раковин на всех этапах его развития, близки и колеблются в пределах 4—9‰ (табл. 30). Полуценные значения значительно ниже оценок солености раннесарматского (18—20‰) и среднесарматского (10—15‰) бассейнов, установленных на основе палеоэкологического анализа (Ильина и др., 1976). По всей видимости, концентрации хлора в ископаемых раковинах исследованных кардиид не соответствовали уровню прижизненной адсорбции и были занижены и перераспределены в ходе диагенеза и гипергенеза вмещающих пород.

Проведенное исследование показало, что содержание хлора в раковинном веществе двустворчатых моллюсков определяется разнонаправленными процессами сорбции и десорбции. Количество сорбированного хлора зависит не только от солености вод, но и от прочности рогового слоя периостракума, а также от пористости и плотности раковины. Хлор биогенных карбонатов чрезвычайно подвижен, легко вымывается и перераспределяется в ходе диагенеза и гипергенеза. Изучение характера распределения хлора в ископаемых скелетных остатках для количественной оценки палеосолености

Таблица 29

Среднее содержание хлора (мас. %), его относительное среднее, квадратическое отклонение (K_v , %) в раковинах современных двустворчатых моллюсков

Группа	Вид	Число образцов	Местонахождение (море)	Соленость вод, ‰	C_1 , %	K_v , %
Кардииды	<i>Clinocardium californiense</i> (Deshaeyes)	10	Японское море	33	0,23	46
	<i>Cerastoderma edule</i> L.	6	Баренцево море	30—33	0,20	45
	<i>C. edule lamarki</i> (Reev.)	7	Черное море	16—17	0,11	27
	<i>C. glaucum</i> (Lam.)	4	Каспийское море	12—14	0,07	57
	<i>C. edule lamarki</i> (Reev.)	10	Азовское море	12—14	0,09	55
	<i>C. edule lamarki</i> (Reev.)	8	Таганрогский залив	7—8	0,05	40
Митилиды	<i>Crenomytilus grayanus</i> (Dunker)	37	Японское море	33	0,06	45
	<i>Mytilus edulis</i> L.	6	Белое море	25	0,07	45
	<i>M. galloprovincialis</i> (Lam.)	32	Черное море	16—18	0,06	54
	<i>M. galloprovincialis</i> (Lam.)	8	Азовское море	14	0,06	42
Пектиниды	<i>Patinopecten yessoensis</i> (Jay)	22	Японское море	33	0,03	50
	<i>Swiftopecten swifti</i> (Bernardi)	16	Там же	33	0,08	71
	<i>Ghlamys (Flexopecten) glabra</i>	6	Черное море	16—18	0,08	33
Остренды	<i>Gassostrea gigas</i> (Thunberg)	8	Японское море	33	0,34	64
	<i>Ostrea edulis</i> L.	12	Черное море	16—18	0,29	17

Т а б л и ц а 30

Среднее содержание хлора (мас. %), его относительное среднее квадратическое отклонение (K_v , %) в раковинах каридид из верхнемиоценовых (сарматских) отложений

Вид	Местонахождение	Возраст (горизонт)	Число образцов	Cl, %	K_v , %	Палеосоленость, %	
						по хлору	по данным палеозологического анализа
<i>Cerastoderma (Plicatiforma) fittoni fittoni</i> (Orb.)	Молдавия, Каменка	$N_3sgm_2^2$ (днепропетровско-васильевский)	3	0,03	33	5—8	10—15
<i>C. (Obsoletiforma) bajarunasi bajarunasi</i> (Koles.)	Юго-Зап. Украина, Вознесенье	$N_3sgm_2^1$ (новомосковский)	4	0,03	33	5—8	10—15
<i>C. (O.) obsoletum obsoletum</i> (Eichw.)	Волынь, Тесев	То же	3	0,03	66	4—9	10—15
То же	Волынь, Листовин	$N_3sgm_2^2$ (збручский)	5	0,03	66	4—9	18—20
То же	Волынь, Верхов	То же	5	0,02	50	4—6	18—20
То же	Волынь, Вышгород	То же	3	0,02	50	4—6	18—20
<i>C. (P.) plicatum plicatum</i> (Eichw.)	Молдавия, Бурсук	То же	3	0,02	50	4—6	18—20
<i>C. (P.) praeplicatum praeplicatum</i> (Hilb.)	Юго-Зап. Украина, р. Конка	$N_3sgm_1^1$ (кужорский)	4	0,03	33	5—8	18—20
<i>C. (O.) obsoletum obsoletum</i> (Eichw.)	Волынь, Залесцы	То же	4	0,03	66	4—9	18—20

не позволяет получить достаточно надежные результаты. В связи с этим следует с осторожностью относиться к имеющимся в литературе оценкам палеосолености по результатам определения хлора в глинистых и карбонатных породах (Сандходжаев, Цейхмestрук, 1974; Шишкина, 1972).

Определение палеосолености по содержанию натрия, магния, стронция и марганца в раковинах двустворчатых моллюсков

Результаты спектроскопического изучения раковинного вещества *Crassostrea virginica* с атлантического побережья Северной Америки позволило установить статистически достоверную корреляцию между содержанием натрия, марганца и магния и стронция и среднегодовой соленостью вод обитания моллюсков. С увеличением солености (13—30‰) содержание натрия (0,21—0,32%) в кальците устриц возрастало, а марганца (0,002—0,23%), магния (0,20—0,24%) и стронция (0,12—0,16%) уменьшалось. Коэффициент корреляции отношений натрий/марганец и натрий/(магний + стронций) с соленостью был равен 0,533. Для содержаний отдельных элементов его абсолютные величины оказались существенно ниже (Rucker, Valentine, 1961a). Зависимость между содержанием малых элементов в раковинах *Crassostrea virginica* и соленостью вод была использована для оценки палеосолености (12,5 ± 5,3‰) залива Мобиле в сангамонское время.

В дальнейшем В. А. Захаров и И. Н. Радостев (1975) модифицировали предложенный американскими исследователями метод, заменив выраженную множественной регрессией зависимость на линейную:

$$S = 43,0921 \text{ Na}/(\text{Mn} + \text{Mg} + \text{Sr}) - 10,536,$$

где S — соленость вод (‰), Na, Mn, Mg, Sr — концентрации элементов (мас. %) в раковинах *C. virginica*.

Таблица 31

Среднее содержание хлора (мас. %), его относительное среднее квадратическое отклонение (K_v , %) в раковинах каринид из верхнеплейстоценовых отложений Керченского полуострова

Вид	Местонахождение	Возраст (горизонт)	Число образцов	Cl, %	K_v , %	Палеосоленость, %	
						по хлору	по данным палеоэкологического анализа
<i>Cardium edule</i>	Чокракский разрез	Q ₂ sg (суженский)	9	0,03	66	4—9	10—12
То же	Эльтигенский разрез	Q ₂ kg (карангатский)	10	0,06	50	6—14	30
<i>C. tuberculatum</i>	То же	То же	13	0,05	40	6—12	30
<i>C. edule</i>	Чокракский разрез	Q ₂ el (эльтигенский)	12	0,03	66	4—9	7—10
То же	Тобечикский разрез	Q ₂ tb (тобечикский)	9	0,02	50	4—6	7—10

Коэффициент корреляции отношения $Na/(Mn + Mg + Sr)$ с соленостью оказался выше, чем в первом случае и был равен 0,71. Результаты химического и спектрального анализа кальцитовых раковин *Crassostrea gigas* Thunberg из Японского моря позволили им установить зависимость содержаний натрия, марганца, магния и стронция от солености вод

$$S = 28,8273 + 1,6681Na / (Mn + Mg + Sr). \quad (1)$$

Это уравнение было использовано для оценки палеосолености (30—35‰) раннемелового моря Хатангской впадины по результатам анализа раковин *Liostrea anabarensis* Bodyl. При этом было допущено существование идентичной зависимости между накоплением натрия, марганца, магния и стронция и соленостью вод обитания в раковинах современных и древних видов моллюсков, а также отсутствие изменений концентрации элементов в ходе диагенеза и гипергенеза вмещающих отложений (Захаров, Радостев, 1975). Позже на основании этих же допущений было проведено определение палеосолености плейстоценового и плиоценового морей Исландии (31—32‰) по данным спектрального анализа арагонитовых раковин *Arctica islandica* (Зайко и др., 1976).

Несмотря на то что полученные оценки палеосолености не расходятся с результатами литолого-палеоэкологического анализа, корректность рассматриваемого метода вызывает некоторые сомнения. С одной стороны, широко известно, что содержание магния и стронция в карбонатных скелетах морских беспозвоночных в значительной мере определяется минеральной формой карбоната кальция. Биогенные кальциты обогащены по сравнению с арагонитом магнием и обеднены стронцием. Кроме того, содержание магния в них зависит от температуры роста организмов, которая у разных групп организмов из одного местообитания может быть различной при одной и той же солености. Наконец, свои коррективы в накопление этих элементов вносит и «биологический эффект» (Carter, 1980).

С другой стороны, следует учесть, что в отношении $Na/(Mn + Mg + Sr)$ участвуют как элементы, входящие в кристаллическую структуру карбоната кальция (магний, стронций, возможно, марганец), так и адсорбированные его поверхностью (натрий) (Rucker, Valentine, 1961a). В связи с этим необходимо иметь в виду, что геохимическое поведение натрия тесно связано с распределением хлора в осадочных образованиях.

Содержащийся в морской воде хлор в значительной степени (до 80%) эквивалентно связан ионами натрия, который естественно также участвует в процессах сорбции и десорбции на поверхности кристаллов биогенных карбонатов. Среди ионов основного солевого состава морских вод натрий и хлор характеризуются близкими и наиболее

высокими коэффициентами диффузии. По данным О. В. Шишкиной (1972), при изменении солености вод, контактирующих с морскими отложениями, диффузия ионов хлора и связанных с ними ионов натрия играет решающую роль в перераспределении этих элементов в осадках, направленном на выравнивание концентраций хлора и натрия.

Благодаря высокой подвижности хлора и натрия их концентрации в биогенных карбонатах могут сильно искажаться при изменении состава поровых вод в ходе диагенетических и эпигенетических процессов.

Таким образом, дальнейший поиск биогеохимических индикаторов палеосолености должен быть направлен на отыскание новых, более надежных, чем это имеет место в случае с хлором и натрием, корреляционных связей между вещественным составом биогенных карбонатов и уровнем минерализации вод обитания организмов с известковым скелетом.

Глава VI

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПАЛЕОБИОГЕОХИМИИ

Как уже отмечалось выше, палеобиогеохимия является молодой отраслью науки, методы исследования и теоретическая концепция которой пока еще находятся в стадии разработки. В нашей стране первые итоги палеобиогеохимических исследований были проведены в 1969 г. на I Всесоюзном совещании по палеобиогеохимии и палеоэкологии в г. Баку. В дальнейшем Т. В. Дроздовой и Б. С. Соколовым (1980) был очерчен круг проблем, разрабатываемых палеобиогеохимией. На данном этапе палеобиогеохимия еще далека от решения всех тех задач, которые стоят перед этой развивающейся наукой, с решением которых связано выполнение многих палеобиосферных, палеоклиматических, палеогеографических и палеобиономических реконструкций, а также многих проблем палеоэкологии древних организмов. Несмотря на молодость палеобиогеохимии как науки, уже сейчас можно отметить, что ее развитие движется по следующим направлениям.

1. **Фактографическое направление** или выяснение элементного и минералогического состава палеонтологических остатков и вмещающих пород. Результаты этих исследований составляют фундамент всех дальнейших палеобиогеохимических построений. Без накопления массового фактического материала о составе исследуемых окаменелостей говорить о каких-либо достоверных реконструкциях не приходится. От качества аналитических работ зависит достоверность дальнейших исследований. При этом немаловажная роль отводится правильному выбору метода изучения и применяемых частных методик. Именно в процессе этих исследований опробуются методы и выкристаллизуются частные методики изучения вещественного состава палеонтологических остатков.

2. **Тафономическое направление** охватывает цикл исследований, изучающих механизм преобразования вещественного состава останков организмов от момента их смерти до полной литификации, осуществляемого под воздействием как биотических, так и абиотических факторов среды. В настоящее время это направление представлено работами Ч. М. Колесникова (1970, 1971, 1974), С. Н. Голубева (1981, 1983) и ряда других исследователей (Султанов, Исаев, Оглоблин, 1978; и др). Значение этого направления определяется тем, что только на основе расшифровки диагенетических и эпигенетических преобразований первичного состава скелетного вещества может быть решен вопрос о его исходном составе. К сожалению, нередко этот вопрос остается вне поля зрения исследователей и, как следствие, рецентный состав скелетного вещества окаменелостей выдается за первичный, что глубоко ошибочно.

3. **Палеогеографическое направление.** Специфической задачей этих

исследований является реконструкция физико-химических условий среди отдельных палеогеографических подразделений. Этой задаче подчинено большинство палеобиогеохимических реконструкций, основанных на изучении изотопного состава кислорода и углерода, магnezияльности скелетного вещества, содержания бора, стронция, бария и других элементов в палеонтологических остатках и вмещающих породах. При этом все большее значение приобретает применение методов масс-спектрометрии, различных методов спектрального и рентгеноструктурного анализа. Широкое использование палеобиогеохимических данных, переход в перспективе от актуалистического метода к реконструкции физико-химических параметров среды на основе законов термодинамики и кинетики геохимических и биохимических процессов (применение которых в настоящее время невозможно из-за отсутствия необходимого банка данных) обеспечат новый более высокий уровень палеогеографических построений и значительно повысят их достоверность.

4. Палеоэкологическое направление, изучает влияние геохимической среды на развитие органического мира геологического прошлого. В биогеохимии аналогичное направление приобрело широкий размах в связи с развитием биомониторинга (Патин, Морозов, 1981) и решением многих экологических и сельскохозяйственных проблем (Ковальский, 1974). Для решения палеоэкологических проблем в палеобиогеохимии важными оказываются два аспекта: а) изучение воздействия геохимической среды и ее эволюции на формирование экосистем в геологическом прошлом, их изменения в связи с воздействием тех или иных факторов геохимической среды. Это направление, в частности, могло бы дать много ценной информации для решения вопросов антропогенного воздействия на экосистемы в позднем кайнозое; б) изменение требований к условиям окружающей среды в онтогенезе древних организмов и воздействие факторов геохимической среды на развитие отдельных таксонов (видов, родов). Этот аспект исследований важен для изучения эволюции таксонов.

5. Биосферное направление. С ним связана разработка глобальных реконструкций на основе палеобиогеохимических данных. В качестве объектов исследований здесь выступают отдельные уровни стратисферы со всеми остатками организмов и их вмещающими отложениями, а в качестве задачи исследования — реконструкция биогеохимического фона развития биосферы в отдельные отрезки геологического времени. Основоположителем этого направления исследований следует считать известного шведского ученого Сванте-Августа Аррениуса, впервые указавшего на возможные пути эволюции газового состава земной атмосферы. В настоящее время к этому направлению относятся работы, связанные с изучением эволюции атмосферы (Будыко, 1976; Будыко, Ронов, Яншин, 1986), солевого состава Мирового океана (Лисицын, 1980).

6. Палеобиохимическое направление охватывает цикл исследований состава биоорганических соединений — белков, аминокислот, углеводов и т. п. — древних организмов и эволюции этих соединений во времени. В отечественной литературе это направление представлено трудами Т. В. Дроздовой (1979), Ч. М. Колесникова (1970, 1971, 1974), И. С. Барскова (1973) и др. С этим направлением связаны исследования, посвященные изучению древнейших органических веществ, приуроченных к осадочным образованиям докембрия и направленные на решение проблемы происхождения жизни на Земле (Сергиенко и др., 1973, 1974), работы, в которых рассматривается структура органической матрицы скелета различных групп беспозвоночных (Барсков, 1973), а также работы, в которых отражена эволюция химического состава различных групп биоорганических соединений (Кальвин, 1971 и др.).

7. Минералогическое-литологическое направление объединяет исследования, основной задачей которых является решение вопросов генезиса минералов и горных пород, являющихся продуктами жизнедеятельности организмов. В одних случаях исследования такого рода связаны с изучением геологической деятельности микроорганизмов — формирование месторождений серы, железа, марганца и других минералов; в других случаях они связаны с изучением процессов анаэробного разложения и формирования различных групп каустобиолитов, в третьих — изучением окисления азотсодержащих органических веществ в условиях аридного климата и накопления на пониженных

участках рельефа продуктов разложения (различных видов селитры). Наконец, с этим направлением связано и изучение организмов как концентраторов различных элементов и продуцентов толщ осадочных пород — писчего мела, трепела, диатомита, радиоляритов; фораминиферовых и ракушечных известняков, также других пород биогенного происхождения. Это направление имеет особо важное значение для народного хозяйства.

Завершая эту главу, нельзя не остановиться на технических возможностях решения стоящих перед развивающейся наукой задач. Нам представляется, что постоянно растущий и совершенствующийся приборный парк уже позволяет говорить о больших перспективах в области изучения элементного и минералогического состава палеонтологических материалов. Существующие методы атомно-эмиссионной и атомно-сорбционной спектроскопии позволяют фиксировать присутствие микроэлементов в концентрациях до $1 \cdot 10^{-10}$. Вероятно, в ближайшие десятилетия эти два метода будут занимать ведущее место в аналитической палеобиогеохимии. Не менее важная роль будет отведена методам рентгеноструктурного анализа, данные которого необходимы для выявления форм нахождения элементов и решения вопроса об их сингенетичном либо эпигенетичном происхождении, без чего невыполнимы палеобиогеохимические построения. Как и ныне, одно из ведущих мест в палеобиогеохимии будет принадлежать методам масс-спектрометрии. Результаты изотопного анализа кислорода и углерода карбонатных скелетов водных беспозвоночных уже давно составляют основу палеотемпературных, палеосоленостных и палеоэкологических, вплоть до палеотрофологических, построений. Вне всякого сомнения, дальнейший рост уровня палеобиогеохимических исследований будет опираться как на совершенствование приборного парка и техники эксперимента, так и на разработку новых методов реконструкции параметров среды жизни геологического прошлого.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев Р. И., Коровин Ю. И.** Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа: М.: Атомиздат, 1972. 72 с.
- Али-заде Ак. А., Алиев С. А.** Изменение содержания химических элементов в связи с филогенетическим развитием белемнитов // Вопросы палеобиогеохимии. Баку, 1981. С. 13—17.
- Афонин В. П., Пискунов Л. Ф., Гуничева Т. Н., Ложкин В. И.** Теоретические поправки на матричные эффекты при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // Завод. лаб. 1976. Т. 42, № 6. С. 670—674.
- Афонин Г. Г., Воробьев Е. И.** и др. Рентгенометрическая характеристика кристаллов природного кальцита с различными элементами-примесями // Минерал. журн. 1985. Т. 7, № 6. С. 19—26.
- Ахманова М. В., Алёхина Л. Г.** Исследование изоморфизма в минералах методом ИК-спектроскопии // Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах. М.: Наука. 1971. 266 с.
- Бабко А. К., Пилипенко А. Т.** Фотометрический анализ: Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 387 с.
- Бабко А. К., Пилипенко А. Т.** Фотометрический анализ: Определение неметаллов. М.: Химия. 1974. 360 с.
- Байкулеску Б., Кошофреэ В.** Применение ионселективных мембранных электродов в органическом анализе. М.: Мир, 1980. 230 с.
- Балашов Ю. С., Леонович С. А.** Методы применения растровой электронной микроскопии в зоологии. Л.: Наука, 1984. 68 с.
- Барсков И. С.** Биоминерализация и эволюция // Палеонтол. журн. 1982. № 4. С. 5—13.
- Бархатова Н. Н., Берлин Т. С., Хабаков А. В.** Палеотемпературы, определенные по Са/Мг для среднеэоценовых морей Венгрии и Армении по раковинам крупных фораминифер // Геохимия. 1972. № 11. С. 1408—1412.
- Бархатова Н. Н., Берлин Т. С., Зернецкий Б. Ф., Хабаков А. В.** Определение кальций-магневым методом температур среды обитания некоторых современных фораминифер в тропической зоне Индо-Тихоокеанской области // Геол. журн. 1976. Т. 36, № 5. С. 130—133.
- Бархатова Н. Н., Берлин Т. С., Немков Г. И., Хабаков А. В.** Палеотемпературы эоценовых морей Северной нуммулитовой провинции, определенные кальций-магневым методом по раковинам крупных фораминифер // Геохимия. 1976. № 1. С. 139—143.
- Бахтияров А. В.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра. 1985. 144 с.
- Бахтияров А. В., Николаев В. П., Межевич А. Н.** Исследование применимости способа стандарта-фона при определении тяжелых элементов в легких средах рентгеноспектральным флуоресцентным методом // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1974. Вып. 13. С. 140—152.
- Бебешко Г. И., Розе В. П., Хализова В. А.** Прямое потенциометрическое определение фтора с фторселективным электродом в минеральном сырье различного состава // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 3. С. 507—510.
- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н., Агроскип Л. С.** и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М.: Недра, 1973. 221 с.
- Белянин В. Б., Кудряцева Т. В.** Состояние и перспективы приборостроения для атомно-абсорбционного анализа // Аналитические приборы и приборы для научных исследований. Сер. ТС-4. М., 1983. С. 53.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В.** Химико-аналитическое определение отношения кальция и магния в рострах белемнитов как метод оценки температур среды обитания в морях мелового периода СССР // Геохимия. 1966. № 11. С. 1359—1364.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В.** Результаты определения палеотемператур по белемнитам кальций-магневым методом // Бюл. МОИП. отд. геол. 1968. Т. 43, № 1. С. 17—30.
- Берлин Т. С., Найдин Д. П., Сакс В. Н., Тейс Р. В., Хабаков А. В.** Климаты в юрском и меловом периодах на Севере СССР по палеотемпературным определениям // Геология и геофизика. 1966. № 10. С. 17—31.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В.** О магnezиальности кальцитовых ростров белемнителлид как показателе среды обитания в морях мелового периода СССР. Л.: Недра, 1968. С. 71—77. (Тр. ВСЕГЕИ; Т. 143).
- Берлин Т. С., Хабаков А. В.** Магnezиальность раковин и географическая широта обитания

- некоторых четвертичных и современных морских моллюсков // Бюл. МИОП. Отд. геол. 1970а, Т. 45, № 4. С. 77—91.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В.** Результаты сравнения кальций-магневых отношений и температур по изотопам $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в ростках юрских и раннемеловых белемнитов // Геохимия. 1970б. № 8. С. 971—978.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В.** Кальций-магневые отношения, содержание хлора и минералогический состав современных пластинчатожабных моллюсков // Там же. 1973. № 8. С. 1253—1260.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В.** Результаты определений палеотемператур кальций-магниевого методом по карбонатным органическим остаткам и вмещающим породам // Там же. 1974. № 4. С. 594—601.
- Бетехтин А. Г.** Минералогия. М.: Госгеоллиздат, 1950. 956 с. Биохимическая характеристика беспозвоночных северо-западного шельфа Черного моря // Р. П. Кандюк, И. А. Степанюк, Т. А. Петкевич и др. Киев: Наук. думка, 1979. 178 с.
- Блюм И. А.** Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970, 219 с.
- Блюм И. А., Овчинникова Л. М., Степина Н. И.** Повышение воспроизводимости и сокращение трудоемкости массового фотометрического анализа // Завод. лаб., 1979. № 45. С. 788—794.
- Бойки Г. В., Порай-Кошиц М. А.** Рентгеноструктурный анализ. М.: Изд-во МГУ, 1964. 489 с.
- Большаков В. А.** Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод анализа почв. Методические указания. М.: Колос, 1978. 53 с.
- Борисенко Ю. А., Смыслов Г. А.** Биогеохимическая характеристика голоценовых раковин черноморских митилид, остренд, пектинид // Морфология, систематика, филогения и эволюция двустворчатых моллюсков: Тез. докл. М.: ПИН АН СССР, 1984. С. 14—15.
- Боуэн Р.** Палеотемпературный анализ. Л.: Недра, 1969. 207 с.
- Боуэн Д.** Четвертичная геология. М.: Мир, 1981. 272 с.
- Брицке М. Э.** Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 224 с.
- Будыко М. И.** Климат в прошлом и будущем. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 352 с.
- Будыко М. И., Ронов А. Б., Яншин А. Л.** История атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 208 с.
- Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х.** Фотометрия пламени. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 320 с.
- Валле Л.** Спектрометрия пламени // Анализ следов элементов. М.: Изд-во иностр. лит. 1955. С. 219—242.
- Васильев Е. К., Васильева Н. П.** Рентгенографический определитель карбонатитов. Новосибирск: Наука, 1980. 252 с.
- Васильев Е. К., Кашаев Г. М., Ушаковская З. Д.** Рентгенометрический определитель минералов. Новосибирск: Наука, 1979. 216 с.
- Веретенникова Т. Ю.** Инфракрасная спектроскопия как экспрессный метод количественного минералогического анализа карбонатных пород. Свердловск, 1978. 32 с.
- Вернадский В. И.** Биогеохимические очерки, 1922—1932. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 249 с.
- Векрадский В. И.** Биосфера. Избранные сочинения М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 5. 422 с.
- Вернадский В. И.** Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 320 с. (Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР; Т. 16).
- Виноградов А. П.** Геохимия живого вещества. Л.: Изд-во АН СССР, 1932. 67 с.
- Виноградов А. П.** Химический элементарный состав организмов моря // Тр. Биогеохим. лаб. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944. Т. 5. 274 с.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г.** Оптическая минералогия. М.: Изд-во иностр. лит. 1953. 561 с.
- Волынский А. В., Субботочев А. И., Сливаков Б. Я., Славный В. А., Золотов Ю. А.** Атомно-абсорбционное определение элементов с использованием многоканальной установки: Анализ металлического индия // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 1. С. 98—101.
- Вольф К. Х., Чиллинггар Дж. В., Билес Ф. У.** Элементный состав карбонатных органических остатков, минералов и осадков // Карбонатные породы. М.: Мир, 1971. Т. 2. С. 9—12.
- Воробьева Л. А., Глебова Л. И., Горшкова Е. И.** Физико-химические методы исследования почв. М.: Изд-во МГУ, 1980. 382 с.
- Галимов Э. М.** Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
- Галимов Э. М.** Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 247 с.
- Геккер Р. Ф.** Введение в палеоэкологию. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 96 с.
- Голубев С. Н.** Реальные кристаллы в скелетах кокколитофорид. М.: Наука, 1981. 162 с.
- Гольдштейн Е., Ньюсури Д., Эхмин П.** и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. М.: Мир, 1984. Т. 1. 303 с.; Т. 2. 351 с.
- Горбаренко С. А.** Изучение изменений изотопного состава кислорода карбонатных осадков замкнутых и полузакмнутых бассейнов на примере Каспийского и Черного морей // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. Новосибирск: Наука, 1980. С. 46—55.
- Горбаренко С. А., Зайко В. А., Киселев В. И.** Изучение влияния термической обработки органических карбонатов на изотопный состав кислорода и углерода // Сб. IX Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1982. Т. 2. С. 489—499.
- Горбаренко С. А., Игнатьев А. В.** Изменения с глубиной изотопного состава кислорода и температурного роста раковин двустворчатых моллюсков Японского моря // Биология шельфа: Тез. докл. Владивосток, 1975. С. 32—33.

- Гордеев В. В., Лисицын А. П. Микроэлементы // Океанология: Химия океана. Химия вод океана. М.: Наука, 1979. Т. 1. С. 337—375.
- Горомосова С. А. Физиолого-биохимическая характеристика жизненного цикла черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* и некоторые стороны углеводного обмена в условиях гипоксии // Моллюски: Пути, методы и итоги их изучения. Т. 4. Л.: Недра, 1971. С. 53—54.
- Грунт Т. А. Систематика брахиопод отряда *Athyridida*. М.: Наука, 1986. 200 с. (Тр. ПИН АН СССР; Т. 125).
- Гутенева Е. И., Дорофеева Л. А., Кузнецова Л. Г. Определение минерального состава биогенных карбонатов методом ИК-спектроскопии // Морфология, систематика, филогения и экогенез двустворчатых моллюсков: Тез. докл. М.: ПИН АН СССР, 1984. С. 21—23.
- Давыдов В. И., Дорофеева Л. А., Кашик Д. С. Температурные условия и характер изменения ассоциаций фузулиид в морском палеобассейне Дарваза на рубеже карбона и перми // Палеонтология и эволюция биосферы. Л.: Наука, 1983. С. 111—116.
- Діас Л. О. Залежність стінок черепашок аглютинуючих форамініфер від механічного та речовинного складу осаdkів // Матеріали до палеонтології кайнозою України. Київ: Наук. думка, 1977. С. 80—85.
- Добровольский В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Наука, 1983. 267 с.
- Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.
- Домберидзе Л. Д., Камкавидзе Д. К., Джалиашивили А. Г. Ионметрическое определение микроколичеств бора в минеральном сырье // Сб. тр. посвящ. 100-летию со дня рождения А. А. Твалчрелидзе. Тбилиси: Мецниереба, 1982. С. 260—267.
- Дорофеева Л. А. Методика определения температур морских палеобассейнов по Са/Mg отношениям биогенных карбонатов // Современные проблемы палеоклиматологии и литологии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985а. С. 18—48.
- Дорофеева Л. А. Некоторые вопросы методики палеотермометрии а примере изучения Са/Mg отношений раковинного вещества позднемеловых моллюсков Прикаспия // Биония позднемеловых морей востока Прикаспия. М.: Наука, 1985б. С. 37—54.
- Дорофеева Л. А., Давыдов В. И., Кашик Д. С. Характер изменения палеотемператур в позднемезозойском морском бассейне юго-западного Дарваза // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263, № 4. С. 952—956.
- Дорофеева Л. А., Хабиков А. В. Определение температур среды обитания современных и позднечетвертичных устриц кальций-магнийевым методом // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1980. Т. 55. № 4. С. 106—113.
- Дроздова Т. В. Геохимия аминокислот. М.: Наука, 1977. 124 с.
- Дроздова Т. В., Соколов Б. С. Палеобиогеохимия // Современные задачи и проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1979. С. 37—45. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17).
- Друщиц В. В., Догужаева Л. А., Михайлова И. А. Необычные облекающие слои аммонитов // Палеонтол. журн. 1978. № 2. С. 36—44.
- Друщиц В. В., Догужаева Л. А. Аммониты под электронным микроскопом. М.: Изд-во МГУ, 1981. 238 с.
- Дюллесси Ж. К. Изотопные исследования // Изменения климата. Л.: Гидрометеоздат, 1980. С. 70—101.
- Есиков А. Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. М.: Наука, 1980. 203 с.
- Есиков А. Д., Ерохин В. Е., Лебедев В. С., Черникова Н. С. Методические указания по прецизионному масс-спектрометрическому методу определения изотопного состава водорода и углерода. М.: ВНИИЯГГ. 115 с.
- Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., Наука, 1965. 322 с.
- Зайдель А. Н., Камитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.; Л.: Физматгиз, 1960. 668 с.
- Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Г. Ю. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
- Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я. Таблицы спектральных линий. М.: Физматгиз, 1962. 607 с.
- Зайко В. А. О применении масс-спектрометрии для изучения термогалинных условий // Проблемы рационального использования и охраны естественных ресурсов Дальнего Востока. Владивосток, 1977. С. 178—179.
- Зайко В. А., Романенко И. М. Микрондовый анализ раковин моллюсков, обитающих в условиях различной солености // Биология моря. 1981. № 5. С. 74—75.
- Зайко Н. Н., Краснов Е. В., Недова О. И. Об определении солености древних морских водоемов по химическому составу раковины моллюсков // Там же. 1976. № 6. С. 61—63.
- Захаров Ю. Д., Найдин Д. П., Тейс Р. В. Изотопный состав кислорода раковин раннетриасовых головоногих Арктической Сибири и соленость бореальных бассейнов в начале мезозоя // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. № 4. С. 101—111.
- Захаров В. А., Радостев И. Н. Соленость вод раннемелового моря на севере Средней Сибири по палеобиогеохимическим данным // Геология и геофизика. 1975. № 2.
- Золотарев В. Н. Магний и стронций в кальците раковин некоторых современных двустворчатых моллюсков // Геохимия. 1974. № 3. С. 463—471.
- Золотарев В. Н. Строение раковин моллюсков и палеотемпературный анализ // Палеобиология донных беспозвоночных прибрежных зон моря. Владивосток, 1975. С. 114—140.
- Золотарев В. Н. Ранние диагенетические изменения химического состава раковин двустворчатых моллюсков // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 3. С. 20—29.

- Золотарев В. Н., Поляков Д. М., Синьков Н. А.** Сравнение химического состава раковин некоторых современных и субфоссильных моллюсков Японского моря // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. Новосибирск: Наука, 1980. С. 61—72.
- Зубаков В. А., Борзенкова И. И.** Палеоклиматы позднего кайнозоя. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 216 с.
- Зуев Г. В., Махлин В. З.** Гидростатика и вертикальное распространение головоногих моллюсков в ходе их эволюции: (На основе анализа эколого-морфологических особенностей строения раковин) // Планктон и органический мир пелагиали в истории Земли. Л.: Наука, 1979. С. 136—145.
- Иванов Н. П.** Аппаратурные основы атомно-абсорбционного спектрального анализа // Методы химического анализа минерального сырья. М.: Недра, 1977. С. 17—91.
- Игнатьев А. В.** Закономерности формирования изотопного и химического состава карбоната раковин морских моллюсков: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Москва: ГЕОХИ АН СССР, 1979. 24 с.
- Игнатьев А. В., Евсеев Г. А.** Температура роста морских моллюсков и их географическое расселение // Всесоюз. конф. по мор. биологии: Тез. докл. Владивосток, 1977. С. 57—58.
- Игнатьев А. В., Горбаренко С. А., Киселев В. И.** К методике исследования температур роста морских организмов изотопно-кислородным методом // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. Новосибирск: Наука, 1980. С. 118—123.
- Игнатьев А. В., Романенко И. М.** Соотношение магnezиальности раковины мидий с их минералогическим составом, структурами и температурами роста // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. Новосибирск: Наука, 1980. С. 85—91.
- Игнатьев А. В., Стрижов В. П., Устинов В. И., Барвинский А. Д.** Методика одновременного измерения величины ^{18}O и ^{13}C на изотопном масс-спектрометре // Завод. лаб. 1982. № 1. С. 33—34.
- Игнатьев А. В., Явнов С. В.** Изотопный состав кислорода раковин и некоторые закономерности роста морских моллюсков в связи с проблемой их воспроизводства в заливе Петра Великого // Проблемы рационального использования и охраны естественных ресурсов Дальнего Востока. Владивосток, 1977. С. 177—178.
- Игнатьев А. В., Кияшко С. И.** Изотопный состав кислорода и углерода карбоната скелета беспозвоночных из дальневосточных морей // Тез. докл. IX Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1982. С. 406—408.
- Ильина Л. Б., Невеская Л. А., Парамонова Н. П.** Закономерности развития моллюсков в окраинных бассейнах неогена Евразии: М.: Наука, 1976. 288 с.
- Калинин С. К., Замятина Г. М., Перевертун В. М., Терехович С. Л.** Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962. 103 с.
- Кальвин М.** Химическая эволюция. М.: Мир, 1971. 296 с.
- Камман К.** Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
- Карбонатные породы: Физико-химическая характеристика и методы исследования** // Под ред. Дж. Чилингера, Г. Биссела, Р. Файрбриджа. М.: Мир, 1971. Т. 1. 266 с.: Т. 2. 294 с.
- Карякин А. В., Грибовская И. Ф.** Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 207 с.
- Кац Ю. И., Попов А. М., Тхоржевский Э. С.** Новое в методике изучения внутреннего строения и микроструктуры раковины брахиопод // Палеонтол. журн. 1973. № 4. С. 108—116.
- Кац Ю. И., Смыслов Г. А.** Новые данные о стратиграфии и условиях формирования плейстоценовых отложений Керченского полуострова // Вестн. Харьк. ун-та. геология и география. 1976. Вып. 7, № 136. С. 13—19.
- Кацков Д. А.** Анализ химических процессов на поверхности термических атомизаторов при атомно-абсорбционных измерениях // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30, № 4. С. 612—621.
- Кендалл Д.** Прикладная инфракрасная спектроскопия. М.: Мир, 1970. 276 с.
- Кесслер М.** Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964. 291 с.
- Кияшко С. И.** Биологическое фракционирование стабильных изотопов кислорода и углерода в раковинах морских двусторчатых моллюсков // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 3. С. 712—714.
- Кияшко С. И., Горбаренко С. А.** Изотопно-кислородная палеотемпературная шкала, полученная экспериментально для одного вида двусторчатых моллюсков // Геохимия. 1985. № 3. С. 275—280.
- Кияшко С. И., Попов А. М.** Формирование изотопного состава и особенности роста раковин некоторых современных брахиопод северо-западной части Японского моря // Вопросы палеобиогеохимии. Баку: Азерб. ун-т, 1983. С. 46—54.
- Рентгенотехника** // Ред. В. В. Ключева. М.: Машиностроение, 1980. Т. 1. С. 31—128.
- Ковальский В. В.** Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 281 с.
- Ковальский В. В., Летунова С. В.** Экология порогового действия химических элементов на микроорганизмы почв и илов в условиях биогеохимических провинций // Биогеохимические провинции и проблемы геохимической экологии организмов. М.: Наука, 1976. С. 3—19. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 14).
- Козлова Л. Е., Краснов Е. В., Глебовская Е. А.** и др. Сравнительное изучение скелетного вещества ископаемых и современных кораллов // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. Новосибирск: Наука, 1980. С. 3—23.

- Кокунько В. К.** Особенности концентрирования микроэлементов в раковине краниид (беззамковые брахиоподы) в течение жизненного цикла // *Вестн. Харьк. ун-та. Геология и география*. 1976а. № 136, Вып. 7. С. 27—30.
- Кокунько В. К.** К выяснению особенностей концентрирования микроэлементов в раковинном веществе датских теребратулд: (замковые брахиоподы) // Там же. С. 30—34.
- Колесников Ч. М.** О палеобиохимическом изучении ископаемых организмов на примере мезозойских пресноводных моллюсков // *Палеонтол. журн.* 1970. № 1. С. 48—57.
- Колесников Ч. М.** Палеобиохимические и микроструктурные исследования в палеонтологии. Л.: Наука, 1974. 161 с.
- Колесников Ч. М.** Биогеохимическое изучение гидрохимии и термики меловых лимнических водоемов Монголии // *Мезозойские озерные бассейны Монголии*. Л.: Наука, 1982. С. 101—125.
- Колесников Ч. М., Мартинсон Г. Г.** Микроструктура и химические особенности раковин мелового рода *Sainshandia* // *Палеонтол. журн.* 1971. № 3. С. 39—49.
- Колесова В. А.** Спектроскопический критерий координации в анионных каркасах // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1962, № 11. С. 21—24.
- Костов И.** Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
- Краснов Е. В., Позднякова Л. А.** Кальций-магний метод в морской биологии. М.: Наука, 1982. 107 с.
- Кросс А.** Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 214 с.
- Куба Я., Кучера Л., Дворжак М., Мраз Я.** Таблицы совпадения по атомной спектроскопии. Прага, 1964. 1136 с.
- Кузьмичева Е. И., Смылова Л. И.** Химический элементный состав скелета некоторых склерактиний и октокораллов и его изменения в процессе роста // *Ископаемая фауна и флора Украины*. Киев: Наук. думка, 1983. С. 88—92.
- Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н.** Введение в геологическую микробиологию. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 239 с.
- Кузнецова Л. Г.** Применение ИК-спектроскопии для определения степени упорядоченности К—Na полевых шпатов // *Минерал.* сб. Львов, 1970—1971. № 25, вып. 1/2. С. 116—121.
- Кузнецова Л. Г., Москалева В. Н.** Инфракрасные спектры поглощения пироксенов ряда диопсид-жадеит // *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1968. Вып. 6. ч. 97. С. 715—721.
- Кузнецова Л. Г., Липатова Э. А.** Инфракрасные спектры поглощения основных породообразующих минералов: Метод указания. Л.: ВСЕГЕИ, 1973. 71 с.
- Кузнецова Л. Г., Порошин Е. Е., Орлов Д. М.** Титан в структуре клинопироксенов и его петрогенетическое значение // *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*. 1978. Вып. 6. ч. 115. С. 728—734.
- Кустанович И. М.** Спектральный анализ М.: Высш. шк., 1972. 351 с.
- Лазарев А. Н.** Колебательные спектры и их применение в минералогии // *Методы петрографических исследований и геологическая интерпретация их результатов*. Л.: Недра, 1966. С. 97—106.
- Лазарев А. Н.** Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука 1968. 128 с.
- Лапчинская Л. В.** К вопросу о биогеохимических исследованиях раковин позднемеловых брахиопод // *Вестн. Харьк. ун-та. Геология и география*, 1970. Вып. 1. С. 62—76.
- Лапчинська Л. В.** Біогеохімічні дослідження черепашок пізньокрейдових *Chlidonophora* (*Brachiopoda*) // *Вісн. Харк. ун-ту*. 1972. № 55, вип. 2. С. 41—48.
- Лапчинская Л. В.** К вопросу об элементарном составе раковин маастрихтских брахиопод // *Природные и трудовые ресурсы Левобережной Украины: Геология и полезные ископаемые*. М.: Недра, 1973. Т. 12, ч. 1. С. 66—69.
- Лансберг Г. С.** Оптика. М.: Наука, 1976. 926 с.
- Леконт Ж.** Инфракрасное излучение. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 316 с.
- Летунова С. В.** Проблемы геохимической экологии микроорганизмов. // *Современные задачи и проблемы биогеохимии*. М.: Наука, 1979. С. 101—109 (Тр. Биогеохим. лаб. Т. 17).
- Летунова С. В., Ковальский В. В.** Геохимическая экология микроорганизмов. М.: Наука, 1978. 148 с.
- Линсон Г., Ступл Г.** Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.
- Лисицын А. П.** Основные понятия биогеохимии океана // *Биогеохимия океана*. М.: Наука, 1983. С. 9—32.
- Лихарев Б. К.** Брахиоподы: Общая часть // *Основы палеонтологии*. М.: Изд-во АН СССР. 1960. С. 115—172.
- Лябанов Ф. И.** Применение экстракционного рентгенофлуоресцентного анализа для определения микроэлементов // *Рентгеновские и эмиссионные спектральные методы анализа*. М.: Химия, 1975. С. 34—41.
- Лосев Н. Ф., Смалунова А. Н.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 207 с.
- Лоуэнштам Х.** Процессы и продукты биоминерализации и эволюция биоминерализации // *Док. сов. геол. XXVII Межд. геол. конгр. Палеонтология и стратиграфия*. М., 1984. Т. 2, секц. С. 02. С. 51—56.
- Луппа Х.** Основы гистохимии. М.: Мир, 1980. 343 с.
- Львов Б. В.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 242 с.
- Львов Б. В., Пелиева Л. А.** Атомно-абсорбционное определение породообразующих элементов в графитовой печи, футерованной танталовой фольгой // *Завод. лаб.* 1978. Т. 44, № 8. С. 173—176.
- Ляликов Ю. С.** Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1974. 536 с.

- Мандельштам С. А.* Введение в спектральный анализ. М.: Гостехиздат, 1946. 206 с.
- Методика палеонтологических исследований // Под ред. Б. Каммел, Д. Рауп. М.: Мир, 1973. 392 с.
- Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов // Под ред. Г. В. Остроумовой. М.: Недра, 1979. 400 с.
- Методы минералогических исследований/Под ред. А. И. Гинзбург. М. Недра, 1985. 480 с.
- Мидгли Д., Торренс К.* Потенциометрический анализ воды. М: Мир, 1980. 516 с.
- Мильнер Г. Б.* Петрография осадочных пород. М.: Недра, 1968. Т. 1. 500 с.
- Музгин В. Н., Хамзин Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я.* Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981. 216 с.
- Мутвей Х.* Методы растровой электронной микроскопии // Палентол. журн. 1984. № 1. С. 87—92.
- Найдин Д. П.* Морфология и палеобиология верхнемеловых белемнитов. М.: Изд-во МГУ, 1969. 302 с.
- Найдин Д. П., Тейс Р. В., Чулахин М. С.* Определение климатических условий некоторых районов СССР в верхнемеловую эпоху методом изотопной палеотермометрии // Геохимия. 1956. № 8. С. 23—34.
- Найдин Д. П., Тейс Р. В.* К вопросу об изотопном составе кислорода юрских (тоар—аален) морей Евразии // Там же. 1976. № 12. С. 1857—1861.
- Найдин Д. П., Тейс Р. В.* Изотопный состав кислорода воды мезозойских морей Евразии // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1977. Т. 52, вып. 3. С. 5—11.
- Найдин Д. П., Козлов Л. Е., Беликова А. Р.* и др. О составе ростров белемнитов из юрских и меловых отложений Севера СССР // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. Новосибирск: Наука, 1980. С. 38—45.
- Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 314 с.
- Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
- Невесская Л. А.* Позднечетвертичные двустворчатые моллюски Черного моря, их систематика и экология. М.: Наука, 1965, 391 с. (Тр. ПИН АН СССР; Т. 105).
- Немодрук А. А., Каралова З. К.* Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 283 с.
- Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионселективные электроды. М.: Химия, 1980. 238 с.
- Ожигова Н. В.* О химическом составе экзоскелетов некоторых позднемеловых устриц // Морфология, систематика, филогения и экогенез двустворчатых моллюсков: Тез. докл. М.: ПИН АН СССР, 1984. С. 74—76.
- Ожигова Н. В.* О вещественном составе раковины позднемеловых устриц // Палеонтол. журн. 1985. № 3. С. 27—34.
- Оникиенко С. К.* Методика исследования порообразующих минералов в прозрачных шлифах. М.: Недра, 1971. 126 с.
- Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье // А. Б. Крошкина, И. А. Столярова, Н. Ю. Бунакова и др. М.: Недра, 1983. 184 с.
- Патин С. А., Морозов Н. П.* Микроэлементы в морских организмах и экосистемах. М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1981. 153 с.
- Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 184 с.
- Плюснина И. И., Малеев М. Н., Ефимов Г. А.* Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1970. № 9. С. 81—87.
- Полуэктов Н. С.* Методы анализа фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 307 с.
- Поляков Д. М., Краснов Е. В.* Определение скорости роста и возраста кораллов *Porites* по содержанию стронция и натрия в их скелете // Биология моря, 1976. № 6. С. 55—60.
- Попов С. В.* Микроструктура раковины и систематика каридий. М.: Наука, 1977. 104 с. (Тр. ПИН АН СССР; Т. 153).
- Попов С. В.* Строение раковины некоторых гетеродонтных моллюсков // Докл. сов. геол. на XXVII МКГ. Палеонтология и стратиграфия. 27 межд. геол. конгресс. М., 1984. Т. 1, секция С. 02. С. 298—299.
- Попов Н. П., Столярова И. А.* Химический анализ горных пород и минералов. М.: Недра, 1974. 248 с.
- Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 363 с.
- Предтеченский Н. Н.* Задачи и правила изучения и описания опорных стратиграфических разрезов. Л.: ВСЕГЕИ, 1983. 32 с.
- Пришибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 580 с.
- Пятова В. Н., Воронкова М. А., Иванов Н. П., Константинова М. Г., Бугкина П. А.* Атомно-абсорбционное определение меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, сурьмы, кобальта, никеля в горных породах и рудах // Химический анализ горных пород и минералов. М.: Недра, 1977. С. 96—109.
- Райхбаум Я. Д.* Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.
- Рекомендации по метрологической оценке результатов определений // Журн. аналит. химии, 1978. Т. 33, вып. 3. С. 607—609.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. 538 с.
- Рентгенографический анализ минерального сырья. М.: ВИМС, 1982. 194 с.
- Румишинский Л. З.* Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.
- Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
- Савилов А. И.* Рост и его изменчивость у беспозвоночных Белого моря // Биологические исследования моря (бентос). М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 198—258. (Тр. Ин-та океанологии АН СССР; Т. 7).
- Савинова Е. Н., Карякин А. В.* Спектральный

- метод определения фтора в горных породах // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25, вып. 7. С. 1379—1383.
- Савинова Е. Н., Карякин А. В., Андреева Т. П.** Определение легко летучих анионов фосфора, серы, фтора, а также бериллия и бора в лунном regolite методом эмиссионного спектрального анализа // Лунный грунт из моря Изобилия. М.: Наука, 1974. С. 344—347.
- Саидходжаев Ш. Г., Цейхмestрюк А. К.** Определение солёности палеогенового Ферганского моря залива по данным геохимических исследований // Литология, фации и геохимия нефтегазоносных осадочных формаций Узбекистана. Ташкент: Фан, 1974. Вып. 2. С. 218—222.
- Савинова Е. Н., Аникина Г. А., Киприкова Е. Л., Полякова И. Д.** Магний и стронций в рострах белемнитов-индикаторы температур воды древних морских бассейнов // Геология и геофизика, 1972, № 12. С. 103—110.
- Сахарова М. С., Черкасов Ю. А.** Иммерсионный метод минералогических исследований. М.: Изд.-во МГУ, 1970. 88 с.
- Сергеева Н. Е.** Введение в электронную микроскопию минералов. М.: Изд.-во МГУ, 1977. 144 с.
- Скворцов Г. Е., Панов В. А., Поляков Н. И., Федин Л. А.** Микроскопы. Л.: Наука, 1969. 182 с.
- Славин В. И., Ясаманов Н. А.** Методы палеогеографических исследований. М.: Недра, 1982. 255 с.
- Славин У.** Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия, 1971. 296 с.
- Смирнова Т. Н.** Раннемеловые брахиоподы М.: Наука, 1984. 199 с.
- Соболев В. С.** Федоровский метод. М.: Недра, 1964. 285 с.
- Соботович Э. В., Бартницкий Е. Н., Цюнь О. В.** Справочник по изотопной геохимии. М.: Энергия, 1982. 240 с.
- Соколов Б. С.** Успехи палеонтологии в новых направлениях исследований // Новые направления исследований в палеонтологии. Л.: Наука, 1976. С. 3—8.
- Столярова И. А., Филатова М. П.** Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья. Л.: Недра, 1981. 152 с.
- Султанов К. М., Исаев С. А.** Палеобиогеохимическое исследование моллюсков верхнего плиоцена Восточного Азербайджана и современного Каспия. Баку: Азерб. гос. изд.-во, 1971. 151 с.
- Султанов К. М., Исаев С. А.** Палеобиогеохимия моллюсков Азербайджана. Баку: Элм, 1982. 180 с.
- Султанов К. М., Исаев С. А., Оглоблин К. Ф.** К исследованию биоэлементного состава органической компоненты раковин моллюсков // Учен. зап. Азерб. ун-та, 1977. № 5. С. 48—62.
- Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения.** Л.: ЛНПО «Буревестник», 1978. 114 с.
- Татарский В. Б.** Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965. 306 с.
- Тейс Р. В., Киселевский М. А., Найдин Д. П.** Изотопный состав кислорода и углерода органических карбонатов и конкреций позднего мела Северо-Западной Сибири // Геохимия. 1978. № 11. С. 111—118.
- Тейс Р. В., Найдин Д. П.** Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов. М.: Наука, 1973. 255 с.
- Терёк Т., Мика И., Гегуш Э.** Эмиссионный спектральный анализ. М.: Мир, 1982. Т. 1. 286 с.; Т. 2. 464 с.
- Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества** // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, вып. 10, С. 2058—2063.
- Трёгер В. Е.** Оптическое определение порообразующих минералов. М.: Недра, 1980. 207 с.
- Уикли Б.** Электронная микроскопия для начинающих. М.: Мир, 1975. 174 с.
- Устинов В. И.** Методические аспекты геохимии изотопов легких элементов // Методы изотопной геологии: Тез. докл. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1983. С. 7—9.
- Устинов В. И., Грищенко В. А.** Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М.: Наука. 1965. 96 с.
- Федин Л. А., Барский И. Я.** Микрофотография. Л.: Наука, 1971. 220 с.
- Федоров А. А., Черняховская Ф. В., Вернидуб А. С., Ананьевская М. П., Замараев В. П.** Аналитическая химия фосфора. М.: Наука, 1974. 220 с.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого.** Л.: Недра, 1975. 399 с.
- Хальцбехер Э., Дивизи Л., Крал М., Шука Л., Вачил Ф.** Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1977. 751 с.
- Харламов И. П.** Спектрофотометрический анализ в черной металлургии. М.: Металлургия, 1980. 208 с.
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С.** Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.
- Хёфс Й.** Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 198 с.
- Химический анализ горных пород и минералов.** М.: Недра, 1974. 248 с.
- Хириш П., Хови А., Николсон Р., Пэйшли Д., Уэлан М.** Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
- Хитров В. Г.** Оптический атомный спектральный анализ // Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Недра, 1979. С. 227—274.
- Хокс П.** Электронная оптика и электронная микроскопия. М.: Мир, 1974. 320 с.
- Хорн Р.** Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с.
- Хохлов В. В.** Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа СТЭ-1. Л.: Недра, 1968. 126 с.
- Худсон Д.** Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
- Чельцова Н. А.** Значение микроструктуры рако-

- вины меловых устриц для их систематики. М.: Наука, 1969. 87 с.
- Чемоданов А. В., Максимович В. Н.** Внутренняя структура раковин *Mutilus edulis* L. в губе Чула как отражение периодичности их роста // Моллюски, их систематика, экология и закономерности распространения: Тез. докл. Л.: Наука, 1983. С. 178—180.
- Четвериков С. Д.** Методика кристаллооптических исследований шифов. М.: Госгеолитздат, 1949. 154 с.
- Шишкина О. В.** Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
- Эмиссионный спектральный анализ в геохимии** // Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова, А. И. Кузнецова и др. Новосибирск: Наука, 1976. 279.
- Юхневич Г. В.** Успехи в применении Икс-спекроскопии для характеристики ОН-связей // Успехи химии, 1963. Т. 32, вып. 11. С. 112—121.
- Ясаманов Н. А.** Стронций в раковинах современных пресноводных моллюсков и возможность определения температурных условий по кальций-стронциевым отношениям // Геохимия. 1977. № 11. С. 1683—1690.
- Ясаманов Н. А.** Ландшафтно-климатические условия юры, мела и палеогена юга СССР. М.: Недра, 1978. 224 с.
- Ясаманов Н. А.** Некоторые данные о температуре водных бассейнов четвертичного периода европейской части СССР // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257, № 2. С. 455—457.
- Ясаманов Н. А.** Древние климаты Земли. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 287 с.
- Abdel Aal A. A., Frihy O. E.** Concentration of Mg and Sr in the internal and external shell layers of the recent pelecypod *Pictada radiata* (Leach) / Neues Jb. Geol. und Paläontol. Monatsh. 1984. N 8. S. 449—454.
- Adler H. H., Kerr P. F.** Infrared study of aragonite and calcite // Amer. Miner. 1962. Vol. 47. P. 31—37.
- Aharon P.** $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio variations over the last 10^5 yr in a New Guinea coral-reef environment: Implications for the fertility shifts of the tropical ocean // Cycling of carbon, nitrogen, sulfur and phosphorus in terrestrial and aquatic ecosystems. B., 1982. P. 119—132.
- Alexandersson T.** Intragranular growth of marine aragonite and Mg-calcite: evidence of precipitation from supersaturation of sea water // J. Sediment. Petrol. 1972. N 2. P. 114—118.
- Anderman G., Kemp I.** Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy // Anal. Chem. 1958. Vol. 30, № 8. P. 1306—1309.
- Andersson T. F.** Self-diffusion of carbon and oxygen in calcite by isotopy exchange with carbon dioxide // J. Geophys. Res. 1969. Vol. 74, N 15. P. 3918—3932.
- Arthur M. A., Williams D. F., Jones D. S.** Seasonal salinity changes and thermocline development in the Mid-Atlantic bight as recorded by the isotopic composition of bivalves // Geology. Vol. 11, N 11, P. 655—659.
- Bandel K.** Morphology and formation of the early ontogenetic shells of conchifera molluscs // Facies. P., 1982. P. 198.
- Bano F. J.** The determination of trace elements of barium in calcium carbonate by atomic absorption spectrophotometry // Analyst. 1973. Vol. 98, N 1170. P. 656—658.
- Batten R. L.** Shell structure of the Galapagos rift limpet *Neomphalus fretterae* McLean, 1981, with notes on muscle scars and insertions // Amer. Mus. Novit. 1984. Vol. 2776. P. 1—13.
- Berger W. H.** Oxygen and carbon isotopes in foraminifera: an introduction // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 1981a. Vol. 33, N 1/3. P. 3—7.
- Berger W. H.** Palaeoceanography: the deep sea record // The sea. N. Y.: Wiley, 1981b. Vol. 7. P. 1437—1519.
- Bianucci G., Longinelli A.** Biological behaviour and accretion rates of *Patella coerulea* L. as indicated by oxygen isotope measurement // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 1982. Vol. 37, N 2/4. P. 313—318.
- Blanc P. L., Duplessy J. C.** The deep-water circulation during Neogene and the impact of the Messinia salinity crisis // Deep-Sea Res. 1982. Vol. 29, N 124a. P. 1391—1414.
- Boyle E. A., Keigwin L. D.** Deep circulation of the North Atlantic over the last 200 000 years: geochemical evidence // Science. 1980. Vol. 218, N 4574. P. 784—787.
- Brand U.** Mineralogy and chemistry of the lower Pennsylvanian Kendrick fauna, eastern Kentucky, US. 3. Diagenetic and paleoenvironmental analysis // Chem. Geol. 1983. Vol. 40, N 1/2. P. 167—181.
- Bushardt B.** Oxygen isotope ratios from shell material from the Danish Middle Paleocene (Selandion) deposits and their interpretation as paleotemperature indicators // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 1977. Vol. 22, N 3. P. 209—230.
- Buchardt B.** Oxygen isotope paleotemperatures from the Tertiary period in North Sea area // Nature. 1978. Vol. 275, N 5676. P. 121—123.
- Buchardt B., Fritz P.** Strontium uptake in shell aragonite from the freshwater gastropod *Limnaea stagnalis* // Science. 1978. Vol. 199, N 4326. P. 291—292.
- Carter J. G.** Environmental and biological controls of bivalve shell mineralogy and microstructure // Skeletal growth of aqualic organisms. N. Y.: L., 1980. P. 69—113.
- Chave K. E.** Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms // J. Geol. 1954. Vol. 62. P. 266—283.
- Cheetham A. H., Rucker J. B., Carver R. E.** Wall structure and mineralogy of cheilostome bryozoan *Metrarabdotos* // J. Paleontol. 1969. Vol. 43, N 1. P. 129—135.
- Chisholm B. S., Nelson D. E., Schwarz H. P.** Stable carbon isotope ratios as a measure of marine versus terrestrial protein in ancient diets // Science. 1982. Vol. 216, N 4550. P. 1131—1132.

- Clarck G. R., Lutz R. A. Pyritization in the shells of living bivalves // *Geology*. 1980. Vol. 8, N 6. P. 268—271.
- Cochran J. K., Rye D. M., Landman N. H. Growth rate and habitat of *Nautilus pompilius* inferred from radioactive and stable isotope studies // *Paleobiology*. Vol. 7, N 4. P. 469—480.
- Coplin T. B., Kendall C., Hopple J. Comparison of stable isotope reference sample // *Nature*. 1983. Vol. 302, N 5905. P. 236—238.
- Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1953. Vol. 3. P. 53—92.
- Craig H. The natural distribution of radiocarbon and the exchange of carbon dioxide between atmosphere and sea // *Tellus*. 1957. N 9. P. 1—17.
- Craig H. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures // Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Spoleto, 1965. P. 161—182.
- Crick P. E., Mann K. O., Ward P. D. Sr, Mg, and Ca chemistry of skeleton in *Nautilus* // *Geology*. 1984. Vol. 12, N 2, P. 99—102.
- Cuif J. P., Dauphin Y., Lefevre R., Venec-Peyre M. T. Microanalyse ionique de quelques biomineralisation carbonates // *J. microsc., spectrosc., electron*. 1977. Vol. 2. P. 313—317.
- Davies T. T., Hooper P. R. The determination of the calcite: aragonite ratio in mollusc shells by X-ray diffraction // *Miner. Mag.* 1963. Vol. 33. P. 608—612.
- Dodd J. R. Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus* // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1965. Vol. 29, N 5. P. 385—398.
- Dodd J. R. Process of conversion of aragonite to calcite with examples from the Cretaceous of Texas // *J. Sediment. Petrol.* 1966a. Vol. 36, N 3. P. 733—741.
- Dodd J. R. The influence of salinity on mollusc shell mineralogy // *J. Geol.* 1966b. Vol. 74. P. 85—89.
- Dodd J. R. Diagenetic stability of temperature-sensitive skeletal properties in *Mytilus* from the Pleistocene of California // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1966c. Vol. 77, N 11. P. 1213—1224.
- Dodd J. R. Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review // *J. Paleontol.* 1967. Vol. 41, N 6. P. 1313—1329.
- Dodd J. R., Stanton R. J. (Jr.). Paleosalinities within a Pliocene bay, Kettleman Hills, California: a study of the resolving power of isotopic and faunal techniques // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1975. Vol. 86, N 1. P. 51—64.
- Dodge R. E., Vainis R. Skeletal growth chronologies of recent and fossil corals // Skeletal growth of aquatic organisms. N. Y.; L., 1980. P. 493—519.
- Doguzhaeva L., Mutvei H. Functional interpretation of inner shell layers in Triassic ceratid ammonites // *Lethaia*. 1986. Vol. 19. P. 195—209.
- Dragone D., Duval F., Garreau J. et al. Genese experimentale et naturelle des carbonates de calcium: Mise au point sur les connaissances actuelles // *Ann. sréol.* 1975. Vol. 30, N 4. P. 629—641.
- Dunbar R. B., Wefer G. Stable isotope fractionation in benthic foraminifera from the Peruvian continental margin // *Mar. Geol.* 1984. Vol. 59, N 1/4. P. 215—225.
- Dunbar R. B., Wellington G. M. Stable isotopes in a branching coral monitor seasonal temperature variation // *Nature*. 1981. Vol. 293, N 5832. P. 453—455.
- Duplessy J. C., Lalou C., Vinot A. C. Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures reassessed // *Science*. 1970. Vol. 168, N 3928. P. 250—251.
- Dvorak J., Rubeska I., Rezac Z. Flame photometry: Laboratory practice. L., 1970. 325 p.
- Elwell W. T., Gidley J. A. F. Atomic absorption spectrophotometry. Oxford, 1966. 138 p.
- Emiliani C. Pleistocene temperatures // *J. Geol.* 1955. Vol. 63. P. 538—576.
- Emiliani C., Edwards G. Tertiary ocean-bottom temperatures // *Nature*. 1953. Vol. 171, P. 878—888.
- Emrich K., Erhardt D. H., Vogel J. C. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1970. Vol. 8, N 5. P. 363—371.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. G. Carbonate-water isotopic temperature scale // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1951. Vol. 62, N 4. P. 417—426.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale // *Ibid.* 1953. Vol. 64, N 12. P. 1315—1326.
- Epstein S., Lowenstam H. A. Temperature-shell-growth relations of recent and interglacial Pleistocene shoal-water biota from Bermuda // *J. Geol.* 1953. Vol. 61, N 5. P. 424—438.
- Epstein S., Mayeda T. Variations of ^{18}O content of waters from natural sources // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1953. Vol. 4, N 5. P. 213—224.
- Erez J., Luz B. Experimental paleotemperature equation for planctonic foraminifera // *Ibid.* 1983. Vol. 47, N 6. P. 1025—1031.
- Ericson J. E., Sullivan C. H., Boaz H. T. Diet of Pliocene mammals from Omo, Ethiopia, deduced from carbon isotopic ratios in tooth apatite // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1981. Vol. 36, N 1/2. P. 69—73.
- Farmer V. C. The infrared spectra of minerals. L., 1974. 237 p.
- Faure G., Crocket I. H., Hurley M. P. Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in the Hudson Bay and Great Lakes // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1967. Vol. 31, N 3. P. 451—461.
- Forester R. A., Sandberg Ph. A., Anderson Th. F. Isotopic variability of cheilostome bryozoan skeletons // *J. Paleontol.* 1975. Vol. 49, N 4. P. 79—94.
- Friedman G. M. Identification of carbonate minerals by staining methods // *J. Sediment. Petrol.* 1959. Vol. 29, N 1. P. 87—97.
- Friedman I., O'Neil J. R. Compilation of stable

- isotope fractionation factors of geochemical interest // Geol. Surv. Prof. Pap. 1977. N 440-KK.
- Fritz P., Poplawski S.* ^{18}O and ^{13}C in the shells of fresh-water molluscs and their environments // Earth and Planet. Sci. Lett. 1974. Vol. 24, N 1. P. 91—98.
- Fuller C. W.* Electrothermal atomisation for atomic absorption spectrometry. L., 1977. 216 p.
- Gainey L. F., Wise S. W.* Archaeogastropod (Mollusca) shell: functional morphology of the oblique prismatic layer // Trans. Amer. Microsc. Soc. 1975. Vol. 94. P. 411—413.
- Ganssen G.* Isotopic analysis of foraminifera shells: interference from chemical treatment // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 1981. Vol. 33, N 1/3. P. 271—276.
- Gerlach W., Schweitzer E.* Die chemische Emission Spectroanalyse. B.: Springer, 1930. T. 1. 326 S.
- Goto M.* Some mineralogical-chemical problems concerning calcite and aragonite, with special reference to the genesis of aragonite // J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. 1961. N 1. P. 571—640.
- Grossman E., Ku T. L.* Aragonite-water isotopic paleotemperature scale based on the benthic foraminifera *Hoeglundina elegans* // Geol. Soc. Amer. Annu. Meet. Abstr. Progr. 1981. Vol. 13. P. 464.
- Haas W.* Formation of calcareous hardparts in primitive molluscs with respect on evolution // Докл. к 27 сесс. МГК. Сер. Палеонтол. и стратигр. Секц. С. 02. М.: Наука, 1982. Т. 1. С. 265.
- Hafner S., Laves F.* Ordnung / Unordnung und Ultrarotabsorption. 2. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten: Zur Struktur von Ortoklas und Adular // Ztschr. Kristallogr. 1953. N. 3. S. 18—22.
- Hall A., Kennedy W. J.* Aragonite in fossils // Proc. Roy. Soc. London B. 1967. Vol. 168, N 1013. P. 377—412.
- Hallam A., Price N. B.* Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule* // Geochim. et cosmochim. acta. 1968. Vol. 32, N 3. P. 319—328.
- Harnly J. M., Miller-Ihli N. J., O'Haver Th. C.* Simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomisation // Spectrochim. acta. 1984. Vol. 39, N 2/3. P. 305—320.
- Hudson J. D.* Stable isotopes and limestone lification // J. Geol. Soc. 1977. Vol. 133, N 6. P. 637—660.
- Hunt J. M., Wisherd M. P., Bonham L. C.* Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds // Ann. Chem. 1950. N 10. P. 14—128.
- Jones D. S., Williams D. F., Arthur M. A.* Growth history and ecology of atlantic surf clam *Spisula solidissima* (Dillwyn) as revealed by stable isotopes and annual shell increments // J. Exp. Mar. Biol. and Ecol. 1983. Vol. 73, N 3. P. 225—242.
- Kammer Th.* Palaeosalinity, paleotemperature and isotopic fractionation, DSDP Site 173 and the centressill Biche section, California // Micropaleontology. 1979. N 4. P. 45—60.
- Keith M. L., Andreson G. M., Eichler R.* Carbon and oxygen isotopic composition of molluscs shells from marine and fresh water environments // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 11. P. 1757—1786.
- Killingley J. S., Berger W. H.* Stable isotopes in a mollusc shell: detection of upwelling events // Science. 1979. Vol. 205, N 4402. P. 186—188.
- Killingley J. S., Newman W. A.* ^{18}O fractionation in barnacle calcite: a barnacle paleotemperature equation // J. Mar. Res. 1982. Vol. 40, N 3. P. 893—902.
- Kinsman D. J. J., Holland H. D.* The CO₂ precipitation of cations with CaCO₃. IV. The precipitation of Sr₂₊ with aragonite between 16 and 96° C // Geochim. et cosmochim. acta. 1969. Vol. 33, N 1. P. 1—17.
- Kolodny Y., Luz B., Navon O.* Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites. 1. Fish bone apatite — rechecking the rules of the game // Earth and Planet. Sci. Lett. 1983. Vol. 64, N 3. P. 398—404.
- Kroopnick P. M.* The distribution of ^{13}C of CO₂ in the world oceans // Deep-Sea Res. 1985. Vol. 32, N 1A. P. 57—84.
- Labeyrie L. D.* New approach to surface seawater paleotemperatures using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in silica of diatom frustules // Nature. 1974. Vol. 248, N 5443. P. 40—42.
- Labeyrie L. D., Juillet A.* Oxygen isotope exchangeability of diatom valve silica: interpretation and consequences for paleoclimatic studies // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46, N 6. P. 967—975.
- Laubenfels H. W.* Porifera // Treatise on invertebrate paleontology. Lawrence (Kans.), 1958. Pt E. P. E-21-122.
- Lerman A.* Strontium and magnesium in water and in *Crassostrea calcite* // Science. 1965. Vol. 150, N 3697. P. 745—751.
- Longinelli A.* Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: A new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48, N 2. P. 385—390.
- Longinelli A., Nutti S.* Revised phosphate-water isotopic temperature scale // Earth and Planet. Sci. Lett. 1973. Vol. 19, N 3. P. 373—376.
- Lorens R. B.* Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. Vol. 45, N 4. P. 553—561.
- Lorens R. B., Bender M. L.* The impact of solution chemistry on *Mytilus edulis* calcite and aragonite // Ibid. 1980. Vol. 44, N 6. P. 1265—1278.
- Lowenstam H. A.* Status of invertebrate paleontology. XI. Systematic, paleoecologic and evolutionary aspects of skeletal building materials // Bull. Mus. Comp. Zool. Harvard Univ. 1954. Vol. 112. P. 287—317.

- Lowenstam H. A.** Mineralogy, O^{18}/O^{16} ratios and strontium and magnesium contents recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans // *J. Geol.* 1961. Vol. 69, N 3. P. 241—260.
- Lowenstam H. A.** Minerals formed by organisms // *Science.* 1981. Vol. 221, N 4487. P. 1126—1131.
- Luz B., Kolodny Y., Kovach J.** Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites. III. Conodonts // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1984. Vol. 69, N 2. P. 255—262.
- McCrea J. M.** On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale // *J. Chem. Phys.* 1950. Vol. 18, N 6. P. 849.
- Mateu G.** Contribution à la connaissance de la ultrastructure de la carapace des foraminifères planctoniques et benthoniques: Étude faite au microscope de balayage // *Bol. Soc. hist. natur. Baleares.* 1976. Vol. 21. P. 146—153.
- McKinney C. R., McCrea J. M., Epstein S.** et al. Improvements in mass-spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios // *Rev. Sci. Instrum.* 1950. Vol. 21. P. 724—730.
- Milliman J. D.** Recent sedimentary carbonates. B.: Springer, 1974. Pt 1: Marine carbonates. 375 p.
- Moberly R. J.** Composition of magnesium calcites of algae and pelecypods by electron microscope analysis // *J. Sediment. Petrol.* 1968. Vol. 11, N 2. P. 61—82.
- Moenke H.** *Mineralspectre.* B. Bd. 1. 1962. 357 S.; Bd. 2. 1966. 402 S.
- Mook W. G.** Paleotemperatures and chlorinities from stable carbon and oxygen isotopes in shell carbonate // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1971. Vol. 9, N 4. P. 245.
- Mook W. G., Vogel J. C.** Isotopic equilibrium between shells and their environment // *Science.* 1968. Vol. 159, N 3817. P. 874—875.
- Müller G.** Strontium uptake in steli aragonite from a freshwater gastropods in tank experiments and in natural environment (Lake Constance) // *Naturwissenschaften.* 1978. Bd. 65, N 8. S. 434.
- Mutvei H.** Ortoconic cephalopods from the Pennsylvanian Buckhorn asphalt. Pt 2 // *Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala. N. S.* 1972. Vol. 3. P. 265—272.
- Mutvei H.** On the internal structures of the nautilus tablets in molluscan shells // *Scanning electron microscopy symp. Illinois.* 1979. Vol. 1. P. 457—462.
- Nelson D. J.** The strontium and calcium relationships in Clinch and Tennessee River molluscs // *Radioecology.* N. Y.: Reinhold, 1961. P. 203—211.
- Nelson D. J.** Deposition of strontium in relation to morphology of clam (Unionidae) shells // *Verh. Intern. Ver. theor. und angew. Limnol.* 1964. Bd. 15. S. 893—902.
- Nelson D. J.** Microchemical constituents in contemporary and pre-Columbian clam shell // *Quaternary paleoecology: (Proc. VII congr. of the Intern. Assoc. for Quatern. Res.).* New Haven (Conn.), 1967. P. 185—204.
- Northfelt D. W., De Niro M. J., Epstein S.** Hydrogen and carbon isotopic ratios of the cellulose nitrate and saponifiable lipid fractions prepared from annual growth rings of California redwood // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1981. Vol. 45, N 10. P. 1895—1898.
- Odum H. T.** Strontium in natural waters // *J. Tex. Univ. Inst. Mar. Sci.* 1957a. Vol. 4, N 2. P. 22—37.
- Odum H. T.** Biogeochemical deposition of strontium // *Inst. Mar. Sci. Publ.* 1957b. Vol. 4, N 2. P. 38—114.
- O'Neil J. R., Clayton R. N., Mayeda T.** Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, N 12. P. 5547—5558.
- Pilkey O. H., Goodell H. S.** Trace elements in recent mollusc shells // *Limnol. and Oceanogr.* 1963. Vol. 8, N 2. P. 137—148.
- Pilkey O. H., Hower J.** The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in Dendraster // *J. Geol.* 1960. Vol. 68, N 2. P. 203—216.
- Roads D., Lutz R.** Skeletal growth of aquatic organisms. N. Y.; L., 1980. 750 p.
- Rosenberg G. D.** On ontogenetic approach to the environmental significance of Bivalve shell chemistry // *Skeletal growth of aquatic organisms.* N. Y.; L., 1980. P. 133—167.
- Rubaska I., Moldan B.** Atomic absorption spectrophotometry. Prague, 1967. 188 p.
- Rucker J. B., Valentine J. W.** Salinity response of trace element concentration in *Crassostrea virginica* // *Nature.* 1961a. Vol. 190, N 4781. P. 1099—1100.
- Rucker J. B., Valentine J. W.** Paleosalinity prediction using trace-element concentration on oyster shells // *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1961b. Vol. 68. P. 121—129.
- Rye D. M., Sommer M. A.** Reconstructing paleotemperature and salinity with oxygen isotopes // *Skeletal growth of aquatic organisms.* N. Y.; L., 1980. P. 169—202.
- Saito T., Van Donk J.** Oxygen and carbon isotope measurements of Late Cretaceous and Early Tertiary foraminifera // *Micro-paleontology.* 1974. Vol. 20, N 2. P. 152—156.
- Savin E. M., Epstein S.** The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shells // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1970. Vol. 34, N 1. P. 43—63.
- Shackleton N. G.** Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic shanges in the ocean during last glacial // *Colloq. nat. CNRS.* 1974. N 219. P. 203—209.
- Shackleton N. J., Kennet J. P.** Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glatiation: oxygen and carbon isotope analysis in DSDP Sites 277, 279, 281 // *Init. Rep. DSDP.* 1975. Vol. 29. P. 743—755.
- Shackleton N. J., Opdyke N. D.** Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28—238: oxygen isotope

- temperatures and ice volumes on a 10^5 year and 10^6 year scale // *Quatern. Res.* 1973. Vol. 3, N 1. P. 39—55.
- Sharma T., Clayton R. N.* Measurement of O^{18}/O^{16} ratios of total oxygen of carbonates//*Geochim. et cosmochim. acta.* 1965. Vol. 29, N12. P. 1347—1352.
- Shibata M.* On the function of tubules in the arccoid shell//*Proc. 3rd Intern. biochem. symp.* Tokyo, 1980. P. 49—56.
- Schidlowski M.* Antiquity of photosynthesis: possible constraints from archaean carbon isotope record//*Biogeochemistry of anient and modern environ. B.*, 1980. P. 47—54.
- Schidlowski M.* Stable isotopes and evolution of life: an overview//*Stable isotopes: Proc. 4th Intern. conf.* Amsterdam. 1982. P. 95—101.
- Schifano G.* Environmental, biological and mineralogical controls on strontium incorporation into skeletal carbonates in some intertidal gastropod species//*Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1984. Vol. 46, N 4. P. 303—312.
- Schoeninger M. J.* Nitrogen and carbon isotopic composition of bone collagen from marine and terrestrial animals//*Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48, N 4. P. 625—639.
- Schoeninger M. J., De Niro M. J.* Carbon isotope ratios of apatite from fossil bone cannot be used to reconstruct diets animals//*Nature.* 1982. N 5867. P. 577—578.
- Smith S. V., Buddemeier R. W., Redalje R. C., Houck J. E.* Strontium-calcium thermometry in coral skeletons//*Science.* 1979. Vol. 204, N 4391. P. 404—407.
- Sofer Z.* Preparation of carbon dioxide for stable carbon isotope analysis of petroleum fractions//*Anal. Chem.* 1980. Vol. 52, N 8. P. 1389—3191.
- Spinar Z.* Porifera//*Zaklady paleontologie bezobratlych. Pr.*, 1960. S. 85—125.
- Stanton R. J., Dodd J. R.* Paleocologic technique — comparisons of faunal and geochemical analysis of Pliocene paleoenvironments, Kettleman Hills, California//*J. Paleontol.* 1970. Vol. 44, N 6. P. 1092—1121.
- Sundstrom B.* Histological decalcifications using aqueous solutions of basic chromium sulfate//*Odont. Rev.* 1968. Vol. 19. P. 3—19.
- Swan E. F.* The meaning of strontium-calcium ratios//*Deep-Sea Res.* 1956. Vol. 4, N 1. P. 71.
- Swart P. K., Coleman M. L.* Isotopic data for scleractinian corals explain their palaeotemperature uncertainties//*Nature.* 1980. Vol. 283, N 5747. P. 557—559.
- Taylor B. E., Ward P. D.* Stable isotope studies of *Nautilus pompilius macromphalus* Sowerby (New Caledonia) and *Nautilus pompilius L.* (Fiji)//*Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1983. Vol. 41, N 1/2. P. 1—16.
- Taylor J. D., Kennedy N. J., Hall A.* The shell structure and mineralogy of the Bivalvia: Introduction: Nuculacea-Trigoniacea//*Bull. Brit. Mus. (Natur. Hist.). Zool.* 1969. Suppl. P. 1—125.
- Taylor J. D., Kennedy N. J., Hall A.* The shell structure and mineralogy of the Bivalvia//*Ibid.* 1973. Vol. 22, suppl. P. 251—294.
- Urey H. C.* The thermodynamic properties of isotopic substances//*J. Chem. Soc.* 1947. Vol. 6. P. 562—581.
- Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S., McKinney C. R.* Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the south-eastern United States//*Bull. Geol. Soc. Amer.* 1951. Vol. 62, N 4. P. 399—416.
- Vandermerwe N. J., Rooseol A. C., Vogel J. C.* Isotopic evidence for prehistoric subsistence change at Parmana, Venezuela//*Nature.* 1981. Vol. 292, N 5823. P. 536—538.
- Veizer J., Hoefs J.* The nature of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ secular trends in sedimentary carbonate rocks//*Geochim. et cosmochim. acta.* 1976. Vol. 40, N 11. P. 1387—1395.
- Veizer J., Wendt J.* Mineralogy and chemical composition of recent and fossil skeletons of calcareous sponges//*J. Archaeol. Sci.* 1979. Vol. 22, N 3. P. 558—572.
- Walters R. J. (Jr.), Claypoole G. E., Chogvette R. W.* Reaction rates and ^{18}O variations for the carbonate-phosphoric acid preparation method // *Ibid.* 1972. Vol. 36, N 1. P. 129—140.
- Waskowiak R.* Geochemische Untersuchungen an rezenten Molluskenschalen mariner Herkunft//*Freiberg. Forschungsch.* 1962. Bd. 136. S. 1—155.
- Weber J. N.* Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate//*Geochim. et cosmochim. acta.* 1973a. Vol. 37, № 9. P. 2173—2190.
- Weber J. N.* Temperature dependence of magnesium in echinoid and asteroid skeletal calcite: a reinterpretation of its significance//*J. Geol.* 1973b. Vol. 81, N 5. P. 543—555.
- Wefer G., Killingley J. S.* Growth histories of strombid snails from Bermuda recorded in their (O^{18}) and (C^{13}) profiles//*Mar. Biol.* 1980. Vol. 60, N 2/3. P. 129—135.
- Weiner S., Traub W., Lowenstam H. A.* Biomineralization and biological metal accumulation. B., 1983. 224 p.
- Woodruff F., Savin S. M., Douglass R. G.* Biological fractionation of oxygen and carbon isotopes by recent benthic foraminifera//*Mar. Micropaleontol.* Vol. 5, N 1. P. 3—11.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
ЧАСТЬ I	
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА СКЕЛЕТНЫХ ОСТАТКОВ	7
<i>Глава I.</i> Краткие сведения о метрологии аналитических работ	7
<i>Раздел I</i>	
Методы изучения элементного состава скелетных остатков	12
<i>Глава I.</i> Атомно-эмиссионная спектрометрия	12
<i>Глава II.</i> Атомно-абсорбционная спектрометрия	28
<i>Глава III.</i> Эмиссионная пламенная спектрометрия	43
<i>Глава IV.</i> Спектрофотометрия	51
<i>Глава V.</i> Ионметрический метод анализа	64
<i>Глава VI.</i> Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ	70
<i>Раздел II</i>	
Методы изучения изотопного состава скелетного вещества	78
<i>Глава I.</i> Масс-спектрометрия изотопов	78
<i>Раздел III</i>	
Методы изучения минерального состава скелетного вещества	91
<i>Глава I.</i> Оптическая микроскопия	91
<i>Глава II.</i> Инфракрасная спектроскопия	99
<i>Глава III.</i> Рентгеноструктурный анализ	105
<i>Раздел IV</i>	
Методы изучения морфологии, микро- и ультраструктуры скелета	115
<i>Глава I.</i> Сканирующая электронная микроскопия	115
ЧАСТЬ II	
ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ СКЕЛЕТНОГО ВЕЩЕСТВА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РЕКОНСТРУКЦИИ СРЕДЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОШЛОГО	124
<i>Глава I.</i> Роль и задачи палеобиогеохимических исследований в палеонтологии	124
<i>Глава II.</i> Методы изотопной масс-спектрометрии и реконструкции палеосреды	138
<i>Глава III.</i> Анализ кальций-магневых отношений в карбонате скелетного вещества и палеотермометрия	146
<i>Глава IV.</i> Анализ кальций-стронциевых отношений в карбонате скелетного вещества и палеотермометрия	163
<i>Глава V.</i> Методы оценки солености вод морских палеобассейнов (современное состояние вопроса)	168
<i>Глава VI.</i> Основные направления и перспективы развития палеобиогеохимии	174
Литература	177

Научное издание

**ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ПАЛЕОНТОЛОГИИ**

Труды Палеонтологического института
АН СССР
Т. 230

*Утверждено к печати
Палеонтологическим институтом
Академии наук СССР*

Редактор издательства *В. С. Ванин*
Художественный редактор *В. В. Алексеев*
Технический редактор *В. В. Лебедева*
Корректор *С. В. Дельвиц*

ИБ. № 37004

Подписано к печати 05.04.88. Т – 00072
Формат 70 × 100 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Литературная (фотонабор)
Печать офсетная
Усл.печ.л. 15,6. Усл.кр.-отт. 15,8. Уч.-изд.л. 17,4
Тираж 750 экз. Тип. зак. 969
Цена 3р. 50 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

2-я типография издательства "Наука"
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6

3 р. 50 к.

ISSN 0376—1444. Физические и химические методы исследования в палеонтологии:
Тр. ПИН. 1988. Т. 230. 1—189