

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В КАРБОНАТНЫХ СПЕЛЕОТЕМАХ¹

© 2011 г. С. А. Садыков, С. С. Потапов

Институт минералогии УрО РАН

456317, Челябинская обл., г. Миасс

E-mail: sadykov@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 19.02.2009 г.

Выщелачивание карбонатов на дневной поверхности и образование вторичного кальцита представляет собой процесс, заслуживающий серьезного внимания с точки зрения геохимии изотопов углерода. Поверхностные физико-химические условия более сложны, чем существующие в обстановке высоких температур и давлений. Изучение отношения стабильных изотопов углерода является одним из важных способов выяснения источников вещества при формировании природных натечных форм или спелеотем. Для техногенных объектов данный вопрос практически не изучен. Карбонаты изученных спелеотем, образовавшихся в гипергенных условиях, но при разных физико-химических параметрах демонстрируют два различных тренда, зафиксированных в изотопном составе углерода. Спелеотемы, образовавшиеся в условиях карста, имеют изотопный состав углерода, близкий к рассчитанному среднему (-7‰ , PDB). В техногенном сталагмите наблюдается тенденция по значительному обогащению легким изотопом ^{12}C (-30‰ , PDB). И в том, и в другом случаях присутствие углерода из угольной кислоты атмосферы представляется несомненным. Основные различия заключаются в химических реакциях и исходных продуктах.

Ключевые слова: *спелеотемы, сталактит, сталагмит, изотопы углерода, гипергенез, техногенез.*

ВВЕДЕНИЕ

Около 86% поверхности суши покрыто корой выветривания, представляющей продукт взаимодействия горных пород и свежих осадков с атмосферой, гидросферой и биосферой [18]. В 20-е годы XX в. А.Е. Ферсман предложил термин “гипергенный” для экзогенных, “лежащих выше, чем гипогенные”, образований, генетически связанных с процессами выветривания, т. е. сформировавшихся в обстановке низких температур ($+25^\circ\text{C}$) и давлений (1 атм.) при активном участии воды, насыщенной атмосферными газами, прежде всего кислородом. Для всех видов гипергенеза характерны окислительно-восстановительные (коррозионные) и коррозионно-гидролизные механизмы деструкции минералов, осуществляющиеся в “ферсмановских” P - T параметрах среды. Границы между ними приходятся на сравнительно незначительные изменения этих параметров, в основном связанных с типами исходной минерализации (полупроводники и диэлектрики), фазовыми превращениями воды (жидкость–лед), более заметной ролью климатической сезонности протекания процессов, а также с влиянием на среду техногенных факторов. Во всех

случаях массообмен ассоциируется с гидролизом, окислительными и восстановительными реакциями, экстракцией и сорбцией вещества, растворением, обменом и осаждением минеральных новообразований. Гипергенные процессы имеют глобальное распространение, они эволюционируют во времени. Сложность и разнообразие явлений при выветривании обусловлены следующими процессами: деятельностью организмов и микроорганизмов, интенсивностью сорбционных процессов в коллоидах и тонкодисперсных минеральных частицах и обычным проявлением метастабильных состояний в равновесиях, характерных для низких температур. В общем, поверхностные физико-химические условия даже более сложны, чем глубинные, в обстановке высоких температур и давлений.

Выщелачивание карбонатов на дневной поверхности и образование вторичного кальцита представляет собой процесс, заслуживающий серьезного внимания с точки зрения геохимии изотопов углерода. Изотопный анализ углерода может оказаться полезным при изучении связанных с поверхностным выщелачиванием явлений эпигенетического минерало- и рудообразования, формирования карста [4]. Различные натечные формы, или спеле-

¹ Спелеотем (англ. – speleothem; нем. – Hohlensmuck) – вторичные минеральные отложения, образующиеся в пещерах в результате действия воды [16, 19].

отемы – сталактиты, сталагмиты, коры и т. д. наблюдаются не только в природных объектах (в пещерах), но и на (или в) искусственных сооружениях из бетона или цементированных строительных материалов: в потернах плотин, на мостах, стенах сооружений, различных технологических полостях – воздуховодах, системах канализации и водостока, бункерах и т. д. [5, 7]. Изучение отношения стабильных изотопов углерода является одним из важных методов для выяснения источников вещества при формировании природных натечных форм. Для техногенных объектов этот вопрос практически не изучен [15]. Данная работа посвящена выяснению источников вещества не только природных, но и техногенных спелеотем.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА

Изотопный состав углерода исследовался на масс-спектрометре Delta^{plus} Advantage, Институт минералогии УрО РАН. При измерении изотопных отношений использовались стандарты МАГАТЭ NBS19 и NBS18. Для определения влияния внешних факторов на воспроизводимость результатов использовался внутренний стандарт, в качестве которого был взят образец, отобранный из одного из крупных блоков известняка Дальнегорского рудного района. Контрольные измерения изотопного отношения внутреннего стандарта производились в каждой серии опытов. Среднеквадратичное отклонение измерений внутреннего стандарта равно 0.3‰, PDB. Материал для анализа отбирался высверливанием алмазным сверлом, диаметр сверла равен 3.5 мм. Каждое из приведенных в работе значений изотопного отношения является средним из 3-х измерений. Для исследований использовался элементный анализатор EA Flash1112, метод – on line.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА СТАЛАКТИТА ИЗ ПЕЩЕРЫ ЧУДЕСНИЦА, ПЕРМСКИЙ КРАЙ

Пещера Чудесница открыта в 1974 г. лысьвенским спелеологом Владимиром Сыропятовым. В октябре 1976 г. Чудесница была обследована спелеологами А.А. Ярославцевым, А.А. Баглаевым, В.А. Сыропятовым, Л.М. Нечаевым. Они раскопали основной ход пещеры, где нашли кости и черепа пещерных медведей, затекшие кальцитом. Впоследствии Чудесница была обследована группой лысьвенских туристов городского спелеоклуба “Адонис”. Многочисленные натечные образования всевозможных форм, особенно занавеси из полых внутри сталактитов, позволили Чудеснице снискать славу Дивьей пещеры в миниатюре. В конце августа 2006 г. экспедиционный отряд группы минералогии техногенеза Института минерало-

гии УрО РАН обследовал пещеру Чудесница и ее окрестности в пределах карстово-известнякового массива горы Кладовой. Пещера Чудесница административно расположена на территории Чусовского района Пермского края. Ближайший населенный пункт поселок Усть-Койва находится в 7 км от пещеры. Пещера расположена на левом берегу р. Поныш (левый приток р. Чусовая) в известняках горы раннекаменноугольного возраста (C_1v_2-s) [12] горы Кладовой. Пещера горизонтальная, протяженность ее 512 м [8–11].

Асимметричный зональный кальцитовый сталактит с центральным каналом из пещеры Чудес-

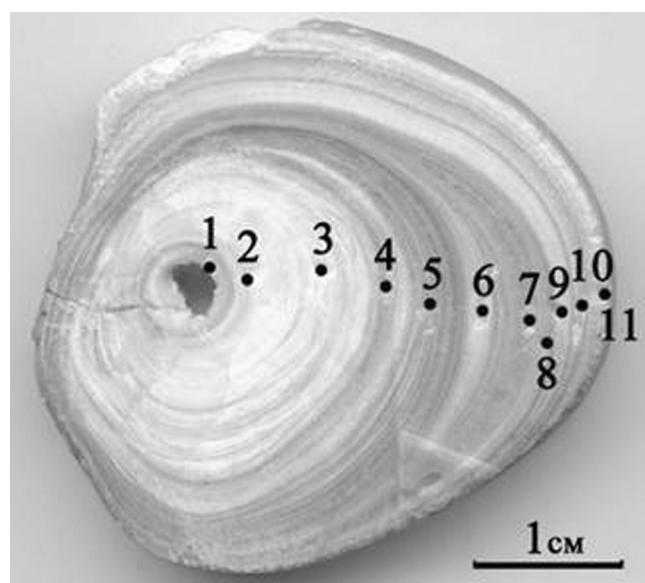


Рис. 1. Поперечный разрез сталактита из пещеры Чудесница.

Цифрами обозначены места отбора проб. Фото С.С. Потапова.

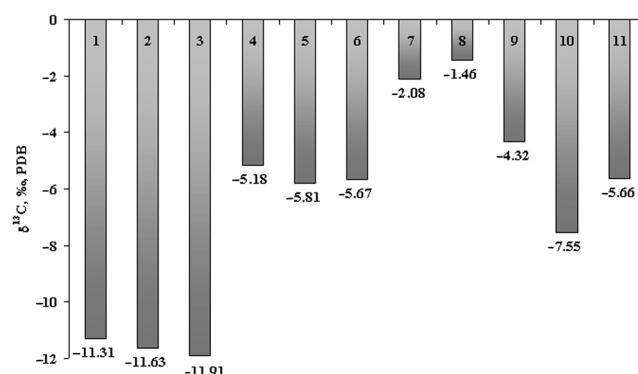


Рис. 2. Гистограмма значений изотопного состава углерода кальцитового сталактита из пещеры Чудесница.

Нумерация соответствует рис. 1.

ница (рис. 1), дает следующее распределение изотопов в поперечном срезе от центра к периферии (рис. 2). Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ по всему образцу составляет -6.60‰ , PDB. Центральная часть сталактита сложена белым кристаллически-зернистым кальцитом, для которого характерен легкий изотопный состав. Внешняя зона сталактита имеет четкое концентрически-зональное строение, обусловленное чередованием более светлых (кремовых) и темных (коричневых) полос. Распределение изотопов в этой части сталактита неоднородное. Условно, по содержанию изотопов, в этой части образца можно выделить три зоны: внутреннюю, среднюю и внешнюю. Внешняя зона сталактита стремится к сред-

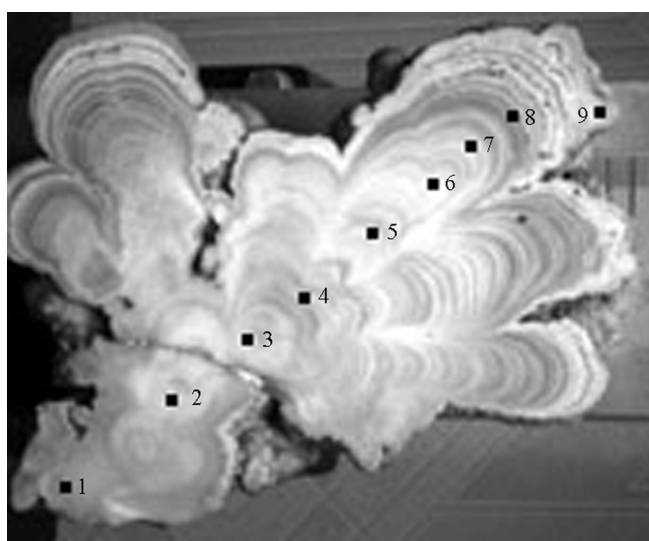


Рис. 3. Образец зонального кальцитового агрегата натечной формы.

Цифрами обозначены места отбора проб.

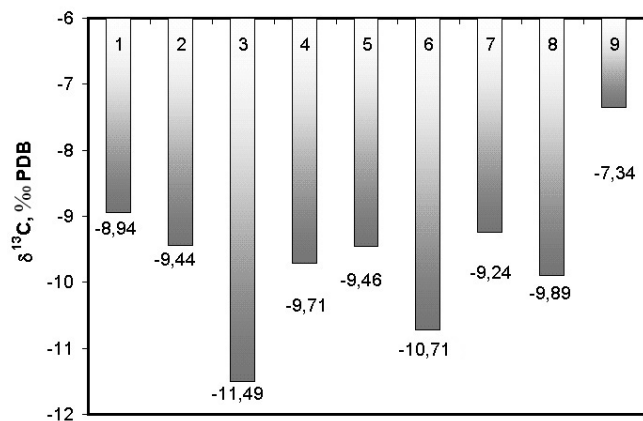


Рис. 4. Гистограмма значений $\delta^{13}\text{C}$ в образце зонального кальцита.

Нумерация соответствует рис. 3.

нековому изотопному составу. Изотопный состав средней зоны (точки 7 и 8 на рис. 1) наиболее близок составу морских карбонатных пород, для которых $\delta^{13}\text{C}$ близко к 0‰ , PDB [17]. Так, например, для сравнения содержание $\delta^{13}\text{C}$ для черного органического известняка из сифона Сыропятова района пещеры Чудесница составляет -1.084‰ , PDB. А в пробе “горного или лунного молока” – пастообразной пластичной водонасыщенной кальцитовой массы, покрывающей стены и кровлю пещеры Чудесница, отношение стабильных изотопов углерода равно -5.96‰ , PDB. В целом, кристаллически-зернистая и концентрически-зональная зоны сталактита контрастны по содержанию изотопов, что, наряду с различием их структурно-текстурных особенностей, может свидетельствовать о разной генетической (фациальной) природе.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА СТАЛАКТИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ “БОР” (ПРИМОРЬЕ)

Сталактит обнаружен в карстовой пещере в известняках на датолитовом месторождении “Бор”. Месторождение расположено в Дальнегорском рудном районе, Приморский край [14]. На сегодняшний день, в связи с отработкой месторождения, этой пещеры уже нет. Сталактит имеет концентрически-зональное строение, обусловленное чередованием более светлых (кремовых) и темных (коричневых) полос.

Распределение изотопов в сталактите неоднородное. В данном случае кальцит отлагался из подземных вод, насыщенных карбонатом кальция. На рис. 3 показан поперечный разрез сталактита, в котором видна его ростовая анатомия. Размеры образца 13×10 см. На рис. 4 приведена гистограмма распределения отношения изотопов углерода в разных зонах образца. Среднее расстояние между точками отбора проб равно 1 см. Среднее значение изотопного состава углерода по образцу равно -9.84‰ , PDB. Цифрами 2 и 3 обозначены ранние зоны роста кальцита. Точки 1 и 9 соответствуют внешним слоям образца. Максимальная разность между зонами достигает 4.15‰ , PDB. Размеры проб заметно превышают ширину зон роста. Поэтому максимальные значения $\delta^{13}\text{C}$ могут быть занижены, а минимальные завышены. Тем не менее, полученное распределение показывает, что величина $\delta^{13}\text{C}$ в процессе роста сталактита периодически менялась. Минимальное значение $\delta^{13}\text{C}$, равное -11.49‰ , PDB, связано с участием в процессе образования сталактита почвенных вод, содержащих биогенный углерод; максимальное, равное -7.34‰ , PDB, связано с содержанием тяжелого изотопа в воде, насыщенной атмосферной углекислотой. Наиболее легкий изотопный состав обусловлен морфологией образца, т. е. центральная часть сталактита является заросшим каналом, по которому поступала вода с растворенным карбонатом каль-

ция. Изотопный состав карбонат-ионов в этой воде обусловлен повышенным содержанием почвенного углерода. Содержание растворенного карбоната в этой воде повышенное. В природных условиях довольно редко наблюдается равновесное осаждение карбонатов. Образование кальцита происходило в динамическом режиме, этим можно объяснить более легкий изотопный состав углерода. Внешняя зона сталактита находится в равновесии с углекислотой воздуха. Поэтому изотопные отношения углерода приблизительно равны составу воздушной CO_2 . С другой стороны, изменение отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ связано с влиянием почвенно-климатических условий. В соответствии с этим, летние слои должны иметь более легкий изотопный состав. А так как скорость образования слоев относительно невелика (1–2 мм/год) и пробы отбирались сверлом диаметром 3.5 мм, то в пробу попадало несколько слоев. Такой отбор проб привел к усреднению значений изотопных отношений стабильных изотопов углерода.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В ТЕХНОГЕННОМ СТАЛАГМИТЕ

В сентябре 2006 г. при инспектировании школ Кунгурского района Пермского края на предмет карстоопасности сотрудниками Кунгурской лаборатории-стационара Горного института УрО РАН в подвале школы пос. Шадейка были обнаружены современные натечные карбонатные формы – сталактиты и сталагмиты. Образовались они при протекании воды из расположенного над подвалом бассейна. Бассейн был построен в 1991 г. и пущен в эксплуатацию в 1992 г. Протечки начались в 1997 г., – через пять лет эксплуатации бассейна. Образование сталактитов и сталагмитов началось тремя годами позже, в 2000 г., а к 2006 г. они приобрели внушительные размеры. Так, конические кальцитовые сталактиты, образовавшиеся всего за 6 лет, достигают длины 40 см, а сталактиты-соломинки – 50 см. Массивные кальцитовые сталагмиты имеют высоту до 18 см при толщине до 8 см. Образование сталактитов преимущественно происходило на стыках железобетонных перекрытий, где были максимальные протечки воды. Ввиду того, что в подвале проходят трубы отопительной системы, там всегда положительная температура [12].

Бассейн наполняют водой из центрального водопровода пос. Шадейка; водозабор находится на р. Бабка. Воду полностью меняют два раза в год – в летние и зимние каникулы. В остальное время ее просто доливают. Основным и единственным методом обработки и обеззараживания воды является хлорирование с использованием гипохлорида натрия. Микробиологические и санитарно-гигиенические исследования воды в бассейне проводит аккредитованная испытательная лаборатория Филиала центра гигиены и эпидемиологии в г. Кунгуре. На период марта–апреля 2007 г. вода бас-



Рис. 5. Сталагмит с двумя концентрами из подвала под бассейном, школа пос. Шадейка.

сейна не соответствует СанПиН 2.1.2.118803 “Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды. Контроль качества по наличию колифагов” и по низкому содержанию остаточного свободного хлора, содержание которого составляет 0.09 ± 0.03 мг/л при норме не менее 0.3 и не более 0.5 мг/л. Содержание хлоридов составляет 64.4 ± 9.7 мг/л при норме не более 700.0 мг/л.

Детально изучался один образец антропогенного сталагмита Шадейки (рис. 5). В целом, он состоит из чистого кальцита. На рентгенограмме (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α -излучение) вещества сталагмита кальциту соответствуют основные линии: 3.033 (100), 2.495 (44), 2.285 (30), 2.095 (44), 1.875 (21). Отражения для эталонного кальцита (по [1, карта 9]) следующие: 3.036 (10), 2.497 (4), 2.287 (6), 2.095 (5), 1.877 (8). На “юбке” сталагмита обнаружены скопления мелких шелковистых прозрачных кристаллов, рентгенографически диагностированных как смесь натрона – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, троны – $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гейлюсита – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Образование карбонатов натрия можно объяснить взаимодействием просачивающегося раствора гипохлорида натрия с диоксидом углерода воздушной среды на испарительном барьере.

В процессе исследования выявлено, что средний изотопный состав углерода в кальците сталагмита $\delta^{13}\text{C}$ составляет -30.18‰ , PDB. Фиксируются незначительные незакономерные вариации $\delta^{13}\text{C}$ от минимального значения -31.86‰ , PDB до максимального, равного -28.79‰ , PDB. Содержание изотопов углерода в воздухе $\delta^{13}\text{C} = \text{от } -7 \text{ до } -10\text{‰}$, PDB

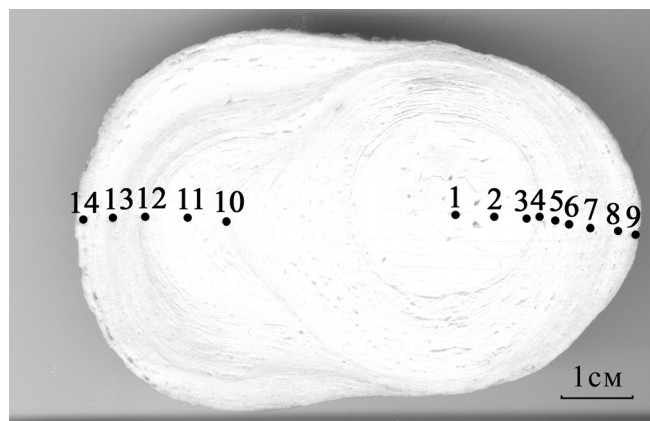


Рис. 6. Поперечный спил сталагмита из подвала школы в пос. Шадейка.

[3, 6], то есть, при образовании сталагмита происходит значительное облегчение изотопного состава углерода.

Бимодальность изотопного состава объясняется неодинаковыми внешними условиями разных частей сталагмита, в частности, разным притоком воздуха. Пространственные вариации изотопного состава углерода на поперечном срезе кальцитового сталагмита (рис. 6) иллюстрирует гистограмма (рис. 7), на которой отчетливо проявлено различие изотопного состава левой и правой части образца, — левая часть сталагмита имеет несколько “облегченный” изотопный состав. Морфологические особенности сталагмита, а именно, наличие двух центров его образования, обусловленное близрасположенными источниками питания (сближенные точки протечки воды на потолке подвала), определяют четкую бимодальность в составе изотопов левой и правой части образца. На основании бимо-

дального распределения изотопов можно предположить, что левый край сталагмита был на фронте тока воздуха, а правый — “в зоне воздушной тени”. Об этом же свидетельствует и анатомия сталагмита, — на поздних стадиях роста сталагмит стал моноцентрическим (рис. 5). Периферические же зоны сталагмита имеют близкий изотопный состав. Так, для правого края (точка анализа 9) $\delta^{13}\text{C}$ составляет -29.657‰ , PDB; а для левого края (точка анализа 14) $\delta^{13}\text{C}$ равно -29.977‰ , PDB. Обычно содержание карбонатов в воде невелико (несколько десятков мг/л). Поскольку водозабор для бассейна производится из местной р. Бабка, соответственно, основным источником углерода является углекислота воздуха.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ С УГЛЕКИСЛОТОЙ АТМОСФЕРЫ

В природных условиях образование карбонатов достаточно часто происходит при взаимодействии оксидов и гидроксидов металлов с насыщенными углекислотой подземными водами и с атмосферной CO_2 . Оксиды металлов образуются при окислении сульфидов и разложении оксидных соединений. Чтобы оценить фракционирование изотопов углерода в этих процессах, нами изучено взаимодействие гидроксида кальция с углекислотой воздуха:



Гидроксид кальция был получен путем прокаливания природного известняка и химически чистого карбоната кальция при температуре 1000°C и последующего взаимодействия полученного при прокаливании CaO с избытком H_2O . Потеря массы CaCO_3 при прокаливании составляла 42–43%, при теоретическом значении 44%.

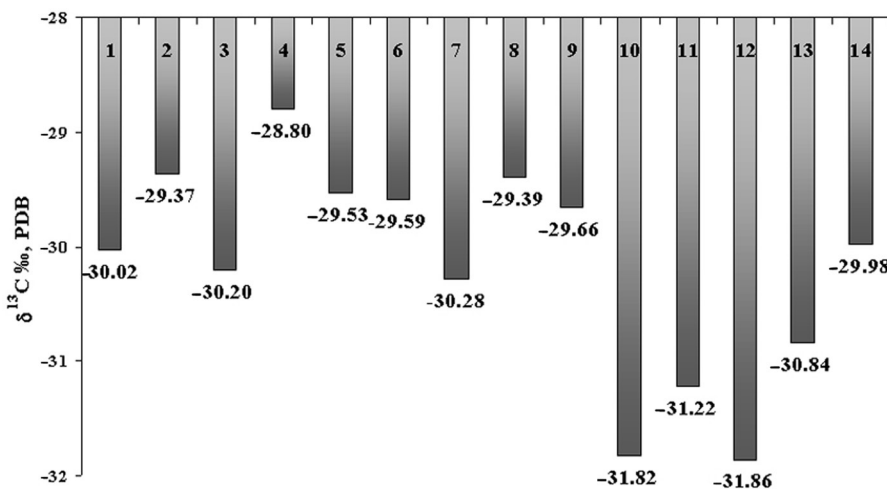


Рис. 7. Гистограмма отношения изотопов углерода в образце техногенного сталагмита в соответствующих точках отбора, обозначенных цифрами.

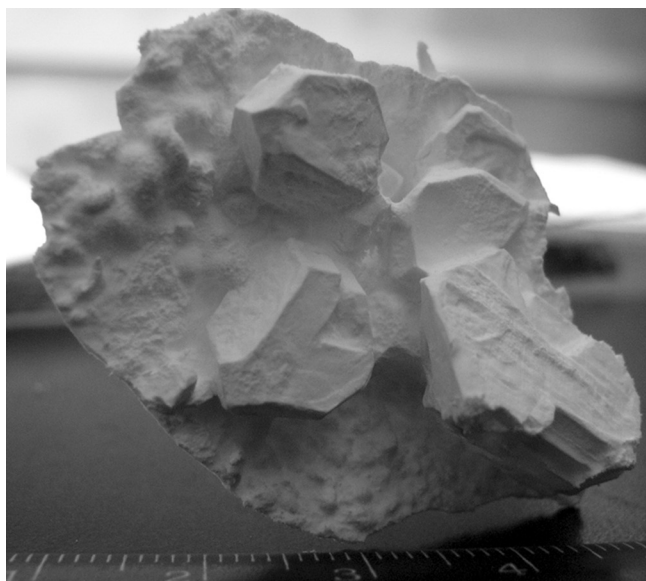


Рис. 8. Крупные кристаллы Na_2CO_3 , которые образовались на дне кристаллизатора.

Суспензия гидроксида кальция наносилась тонким слоем на стеклянную пластинку, и пластинка в течение 500–700 часов выдерживалась на воздухе. Исходными материалами для получения гидроксида кальция были три образца – химически чистый кальций углекислый, кристалл кальцита и известняк. Использование данных исходных веществ было связано с попыткой выяснить влияние примесей на изотопный состав новообразованного кальцита.

При определении изотопного состава образованного кальцита получены следующие значения для первого образца (исходное вещество – ХЧ CaCO_3) –29.020‰, PDB. Второй образец – –26.928‰, PDB (исходное вещество – кристалл кальцита месторождения “Бор”, Приморский край) и третий образец – –26.923‰, PDB (исходное вещество – известняк из Дальнегорска). Эти вариации значений изотопных отношений вызваны разной степенью завершения реакции взаимодействия Ca(OH)_2 с CO_2 , которая зависит от времени выдержки пластинок на воздухе.

В следующей серии опытов исследован процесс обмена изотопами углерода между раствором карбоната натрия и уголекислотой воздуха. Для этого был приготовлен насыщенный раствор Na_2CO_3 (квалификации ХЧ) и в течение года путем испарения воды были выращены крупные кристаллы соды (рис. 8). В исходном карбонате натрия содержание изотопов углерода равно –26.19‰, PDB. В пробе кристаллов, отобранной на высоте 10 см от дна кристаллизатора, изотопное отношение равно –16.11‰, PDB. Во второй пробе, отобранной с высоты 6 см от дна, содержание изотопов равно –15.780‰, PDB, в третьей – с высоты 3.5 см от дна сосуда, содержание равно –16.52‰, PDB. На дне кристаллизатора образовались крупные кристал-

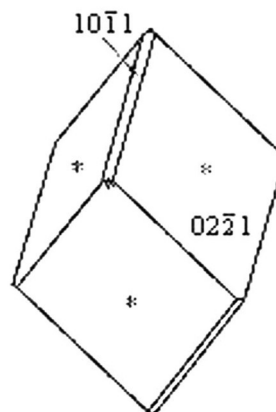


Рис. 9. Кристалл кальцита: слева – идеальная форма, справа – фото.

Звездочками отмечены места отбора проб.

лы, в которых изотопный состав оказался равным –16.87‰, PDB.

При кристаллизации карбоната натрия происходил обмен изотопами углерода между карбонат-ионами и CO_2 воздуха. Обогащение тяжелым изотопом ^{13}C достигает 40%, изотопный сдвиг равен 10‰. При образовании осадочных карбонатов в природных условиях изотопный сдвиг равен 7–8‰.

Таким образом, опыты с гидроксидом кальция показали, что процесс образования кальцита из оксида кальция сопровождается интенсивным фракционированием изотопов углерода, и кальцит, образованный при взаимодействии оксида с уголекислотой воздуха, оказывается сильно обеднен изотопом ^{13}C . При переотложении карбоната натрия в открытой системе происходит изменение изотопного состава углерода и его приближение к изотопному составу воздуха.

Хорошей иллюстрацией образования кальцита в реакции (1) является образец природного кальцита с месторождения “Бор”. Образец по изотопному составу углерода можно отнести к гипергенным. Он отобран в одной из “продушин” месторождения “Бор” и представляет собой друзу кристаллов кальцита, большинство из которых имеют форму ромбоэдра. Был исследован развитый ромбоэдр $\{02\bar{2}1\}$ с матовой поверхностью и узкими гранями спайного ромбоэдра (рис. 9). Ребра ромбоэдра имеют длину 1 см, основание кристалла неровное. Пробы были взяты с вершины ромбоэдра, из центра основания и с граней. Среднее значение отношения

изотопов углерода равно -34.33‰ , PDB. Величина $\delta^{13}\text{C}$ на разных гранях имеет следующие значения: вершина ромбоэдра -34.41 , основание кристалла -31.91 , грани ромбоэдра -33.53 , -26.6 , -33.76‰ , PDB. На одной из граней зарегистрировано сильное обогащение изотопом ^{13}C . Такой изотопный состав углерода исследованного образца может быть связан с тем, что при образовании кальцита источником углерода являлся атмосферный углекислый газ, и происходило его взаимодействие с гидроксидом кальция [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе разделения изотопов при образовании карбонатов лежит равновесная система: углекислый газ–растворенный углекислый газ–карбонат-ионы раствора–карбонат-ионы осадка. Эта система характеризуется определенными коэффициентами фракционирования, связанными с переходом вещества из одного состояния в другое. В модельных представлениях и экспериментах обязательным условием является протекание реакции в закрытых условиях (закрытой системе). При равновесии системы изотопный состав углеродно-кислородных соединений в продуктах реакции будет отличаться друг от друга в соответствии с коэффициентом разделения при данной температуре.

Фракционирование изотопов углерода происходит практически во всех химических реакциях. Степень изменения изотопного состава зависит от многих факторов и условий. В природе, в отличие от научных экспериментов, основная проблема – это проблема *открытости* системы. Дополнительно к этой проблеме еще существует вопрос об источниках углерода. Если источник углерода находится *in situ*, сразу возникает вопрос, а что явилось причиной изменения изотопного состава?

Изотопный состав углерода карбонатов, осаждаемых из водных растворов, определяется следующими факторами [17]: значением $\delta^{13}\text{C}$ газообразной CO_2 , находящейся в равновесии с карбонатными и бикарбонатными ионами в растворе; фракционированием изотопов углерода между газообразной CO_2 , карбонатными и бикарбонатными ионами в растворе и твердым карбонатом; температурой, при которой устанавливается равновесие; pH и другими химическими свойствами системы.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатных пород морского происхождения обычно близки к 0‰ , PDB. Поскольку изотопный состав углерода известняков в случаях пещеры Чудесница и Дальнегорска практически остается постоянным, изменения отношения изотопов углерода в растворе могло быть вызвано только соответствующими добавками почвенной углекислоты. Облегчение изотопного состава углерода во вторичном кальците за счет влияния биоген-

ной углекислоты является типоморфным признаком экзогенных (гипергенных) процессов в карбонатах [2].

В карстовом процессе растворение карбоната происходит с неперменным участием свободной углекислоты. Вода, насыщенная углекислотой, растворяет известняк благодаря переводу карбонат-иона в бикарбонат. В поверхностном выщелачивании известняков принимают участие метеорные, талые, конденсационные и почвенные воды, но их роль в этом процессе различна. Основной вклад в изменение изотопного состава углерода вносят медленно фильтрующиеся почвенные воды. Остальная часть этих вод, недонасыщенная карбонатом кальция, уходит в глубь массива. Медленно фильтрующиеся почвенные воды находятся в длительном контакте с поверхностью известняка, при этом, по мере растворения известняка они дополнительно насыщаются почвенной углекислотой. Как правило, на каждый бикарбонат-ион органического происхождения приходится один бикарбонат-ион растворяемого известняка [4].

При кристаллизации кальцита и образовании исследованных спелеотем концентрически-зональное строение сталактитов позволяет объяснить изменения изотопного состава углерода. В подводящих каналах происходит образование вторичного кальцита быстрее, чем на внешней части. Количество растворенного карбоната зависит от парциального давления углекислоты, находящейся в равновесии с раствором. Система кальцит–растворенная углекислота, находящаяся в канале, изолирована от источника CO_2 . В этой системе изотопный состав определяется смешением двух источников углерода – известняка и биогенной углекислоты. При этом не происходит дополнительного привноса воздушной углекислоты. При выходе раствора из канала сталактита не сильно, но меняются внешние условия, что приводит к быстрой кристаллизации кальцита. Вода в канале пересыщена карбонатом кальция, что неблагоприятно влияет на достижение изотопно-обменного равновесия в системе бикарбонат–осадок. Согласно данным Фогеля [20], грунтовые воды содержат бикарбонат с изотопным составом углерода от -12.9 до -17.6‰ , PDB. Осаждающийся вторичный кальцит наследует изотопный состав, соответствующий смеси известняка и растворяющей углекислоты, т. е. добавка “известняковой составляющей” утяжеляет смесь, поэтому в исследованных сталактитах изотопный состав равен нижней границе, определенной Фогелем.

Внешние слои образуются за счет испарения воды. При этом происходит концентрирование тяжелого изотопа углерода в растворе, так как изотопный состав стремится к равновесию с газообразной CO_2 воздуха. Соответственно, внешние слои обогащаются тяжелым изотопом углерода. Поэтому изотопный состав внешних слоев в исследован-

ных природных спелеотемах имеет значение отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ такое же как CO_2 атмосферы (от -7 до -10‰ , PDB). Процесс уравнивания изотопного состава хорошо иллюстрирует эксперимент по выращиванию кристаллов соды, при котором в результате изотопно-обменных реакций произошло утяжеление состава на 10‰ .

В случае формирования техногенного сталагмита возникает несколько вопросов. Что явилось источником кальция? Бассейн представляет собой бетонную конструкцию. В состав бетона входит цемент. Цемент представляет собой смесь твердых растворов алкита Ca_3SiO_5 ($45\text{--}65\%$), белита Ca_2SiO_4 ($15\text{--}30\%$), алюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($3\text{--}14\%$), алюмоферрата кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($10\text{--}18\%$). При взаимодействии с водой получается смесь, состоящая из карбонатов и силикатов. Т. е. кальций выносится из бетона. Если кальций выносится в процессе растворения (выщелачивания) минералов, из которых состоит бетон, тогда на их месте образуются пустоты, которые неизбежно в какое-то время приведут к разрушению конструкции бассейна.

Аномальный изотопный состав углерода поднимает вопрос о его источнике. Эксперименты по образованию кальцита в реакции взаимодействия гидроксида кальция показывают, что единственным источником углерода является уголекислота воздуха. В новообразованном кальците обогащение легким изотопом углерода ^{12}C достигает 20‰ . Таким образом, если спелеотема образуется в гипергенных условиях, а если быть точным, в поверхностных условиях на дневной поверхности и в ее формировании участвует только атмосферный уголекислый газ, тогда изотопный состав углерода позволяет точно указать этот источник. Значение $\delta^{13}\text{C}$ принимает значения от -26 до -32‰ , PDB.

Таким образом, карбонаты из спелеотем, образовавшихся в гипергенных условиях, различных по физико-химическим параметрам среды, демонстрируют два разных тренда, зафиксированных в изотопном составе углерода. Спелеотемы, образовавшиеся в условиях карста, имеют изотопный состав, близкий к рассчитанному среднекоровому (-7‰ , PDB) [17]. В техногенном сталагмите наблюдается тенденция по значительному обогащению легким изотопом ^{12}C (-30‰ , PDB). И в том, и в другом случае, присутствие углерода из уголекислоты атмосферы, несомненно. Основные различия заключаются в химических реакциях и исходных продуктах. В техногенном образце образование кальцита происходило в реакции взаимодействия гидроксида кальция с атмосферной уголекислотой. В природных сталактитах исходные продукты имеют более сложный вещественный состав. Углерод в них имеет происхождение из нескольких источников, таких как известняк, почвенный органогенный, атмосферный уголекислый газ. В растворе он представлен в виде карбонат-ионов, бикарбонат-ионов, раство-

ренного уголекислого газа, органических комплексов. Такой сложный набор исходных продуктов делает образование кальцита многостадийной реакцией, идущей в динамическом режиме. Изменение внешних параметров, таких как давление, температура, объем водного потока может затормаживать или менять реакцию образования на реакцию растворения. При этом идут реакции по изотопному обмену углерода между исходными продуктами. Реакции по изотопному обмену направлены в сторону уравнивания изотопного состава, поэтому мы получаем на внешних слоях природных спелеотем изотопный состав, близкий и среднекоровому, и отношению $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в уголекислоте атмосферы. Имея объекты, одинаковые по внешним признакам, но контрастно различающиеся по изотопному составу углерода, мы можем достаточно достоверно восстановить их историю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
2. Галимов Э.М. Отношение изотопов углерода в кальците как типоморфный признак экзогенных процессов в известняках // Изв. вузов. Геология и разведка. 1965. № 7. С. 46–51.
3. Галимов Э.М. Изотопный состав углерода почвенной CO_2 // Геохимия. 1966. № 9. С. 1106–1109.
4. Гриненко В.А., Галимов Э.М. Геохимия изотопов углерода в коре выветривания известняков // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 286–297.
5. Каздым А.А. Природные и техногенные образования кальцита – натёки и спелеотемы: генезис, морфология, микростроение // Минералогия техногенеза-2007. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. С. 269–287.
6. Кулешов В.Н. Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов. М.: Наука, 1986. 128 с.
7. Потапов С.С., Паршина Н.В., Максимович Н.Г., Наумов В.А. Техногенные спелеотемы // Минералогия техногенеза-2005. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 12–22.
8. Потапов С.С., Паршина Н.В., Потапов Д.С. Пещера Чудесница и другие карстовые объекты массива горы Кладовой (Пермский край) // VII Всерос. научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. С. 94–104.
9. Потапов С.С., Паршина Н.В., Потапов Д.С. Пещера Чудесница и другие карстовые объекты массива горы Кладовой (Пермский край) // Пещеры. Пермь: ПГУ, 2008. С. 167–177.
10. Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Пещера Чудесница и другие карстовые объекты массива горы Кладовой. Карстово-спелеологические и изотопно-геохимические исследования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. 56 с.
11. Потапов С.С., Садыков С.А., Кадебская О.И. Минералогия антропогенного сталагмита // Минералогия техногенеза-2007. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. С. 6–11.

12. *Потапов С.С., Садыков С.А., Паршина Н. В.* Особенности изотопного состава углерода геогенных и антропогенных спелеотемов // XVIII симпозиум по геохимии изотопов. М.: ГЕОХИ, 2007. С. 205–206.
13. *Садыков С.А.* Изотопное фракционирование углерода: модели и реальность // Минералогия Урала-2007, V Всеросс. совещ. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2007, мат-лы: С. 300–304.
14. *Садыков С.А., Попов В.А., Анфилов В.Н., Нишанбаев Т.П.* Зональное распределение изотопов углерода в кристаллах гипергенного кальцита месторождений Дальнегогорска, Приморский край // Докл. АН. 2007. Т. 412, № 2. С. 250–252.
15. *Силаев В.И., Чайковский И.И., Митюшова Т.П., Хазов А.Ф.* Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 68 с.
16. *Тимофеев П.П., Алексеев М.Н., Софиано Т.А.* Англо-русский геологический словарь. М.: Русский язык, 1988. 540 с.
17. *Фоп Г.* Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 592 с.
18. *Яхонтова Л.К., Зверева В.П.* Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.
19. *Hill C.A., Forti P.* Cave minerals of the world. Huntsville: National Speleological Society, 1986. 238 p.
20. *Vogel C.V.* Isotopenturfactoren der Kohlen – stoff im Gleichgewichtssystem Kohlen-Dioxid-Bikarbonat-Karbonat. Heidelberg: Ruprecht-Karls Universitet, 1959. S. 56–67.

Рецензент А.Т. Расулов

Carbon isotope composition of speleothemes

S. A. Sadykov, S. S. Potapov

Institute of Mineralogy, Urals Branch of RAS

Leaching of carbonates on the Earth surface and formation of secondary calcite is interesting from the point of view of carbon isotopes geochemistry. Superficial physical and chemical conditions are more complex than ones in high temperature and pressure. Study of stable carbon isotopes ratio is one of the important methods for finding-out of matter sources at formation of natural incrustated forms. This question was poorly studied for technogenic objects. Carbonates of investigated speleothemes formed in supergenic conditions, but in different physical and chemical parameters which are shown by two various trends fixed in isotope carbon composition. Speleothems, formed in karst conditions, have isotopic composition close to calculated average crust value (–7‰, PDB). In technogenic stalagmite the tendency to significant enrichment by a light isotope of ^{12}C (–30‰, PDB) is observed. In both cases the presence of carbon from carbonic acid of atmosphere is undoubtedly. The basic distinctions are in chemical reactions and initial products.

Key words: *speleothemes, stalactite, stalagmite, isotopes of carbon, supergenesis, technogenesis.*