

ISSN 0016-7525

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГЕОХИМИЯ

5

2 ж



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

1989

Рис. 1. Жидкостные хроматограммы ванадилпорфиринов из нефтей Западно-Сургутского (1), Усть-Балыкского (2) и Ляль-Микарского (3) месторождений

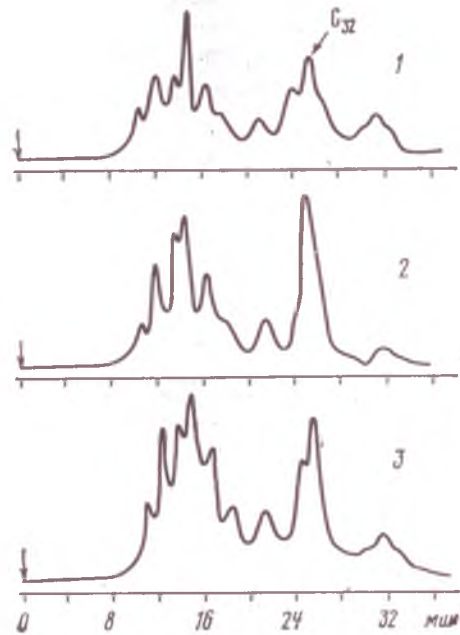


Рис. 1

Рис. 2. Структура ДФЭП

Стрелками показано усиление сигналов при насыщении сигнала протонов соответствующего заместителя в спектрах ЯЭО

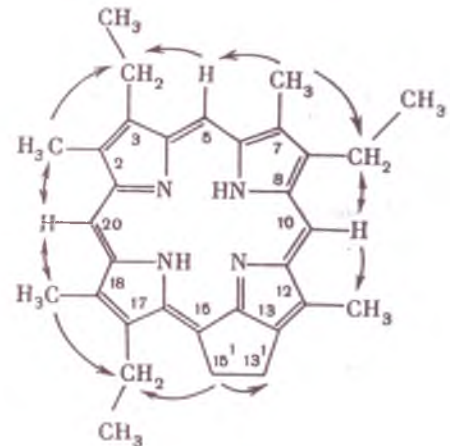


Рис. 2

Вопрос о происхождении ДФЭП в нефтях и других каустобиолитах не находит однозначного ответа, поскольку это соединение образуется при деградации различных хлорофиллов. К образованию ДФЭП приводит трансформация хлорофилла *a* и бактериохлорофилла *a*, протекающая по схеме Трайбса [3]. В случае хлорофилла *b* требуется дополнительная стадия восстановления формильного заместителя в положении 7 до метильного, в случае хлорофилла *c* — восстановление группы акриловой кислоты в положении 17 до пропионовой — реакций, вполне вероятных в восстановительных условиях преобразования осадка. Но несмотря на то что наличие ДФЭП в нефтях не может рассматриваться, как показатель вклада в образование нефтематеринского вещества определенных групп организмов, присутствие этого соединения является надежным свидетельством биогенной природы нефтяных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серебренникова О. В., Мозжелина Т. К., Шульга А. М. // *Геохимия*. 1987. № 10. С. 1494.
2. Мозжелина Т. К., Серебренникова О. В., Бейко О. А., Красовская Л. И. // *Нефтехимия*. 1985. Т. 25. № 5. С. 692.
3. Treibs A. // *Angew. Chem*. 1936. В. 49. № 12. Р. 682.

Институт химии нефти СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
3.VI.1987

УДК 552.32 : 553.81

СВЯЗЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА С ПАРАГЕНЕЗИСОМ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ АЛМАЗОВ В ПАРНЫХ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБКАХ

ГАЛИМОВ Э. М., КАМИНСКИЙ Ф. В., МАЛЬЦЕВ К. А.,
СОБОЛЕВ Н. В., БОТКУНОВ А. И.

В некоторых случаях кимберлитовые трубки образуют пару — главную трубку и трубку-сателлит. Для решения вопроса об общности источников углерода алмазов в парных трубках авторами настоящего сообщения был исследован изотопный состав углерода алмазов из пары подобных трубок в Центральной Якутии.

литах не
ется при
приводит
ощая по
ительная
7 до ме-
риловой
ятных в
ря на то
казатель
их групп
идетель-

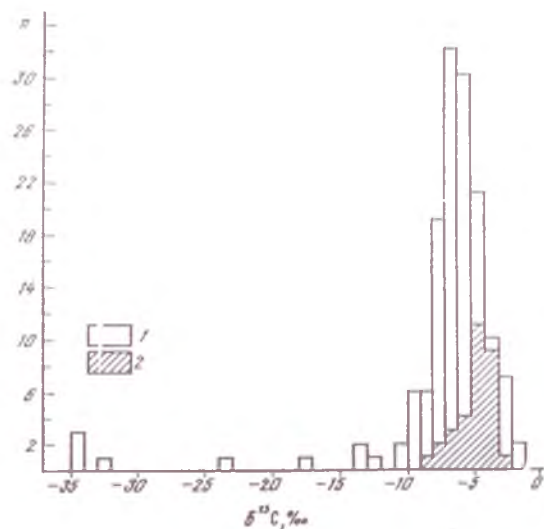


Рис. 1

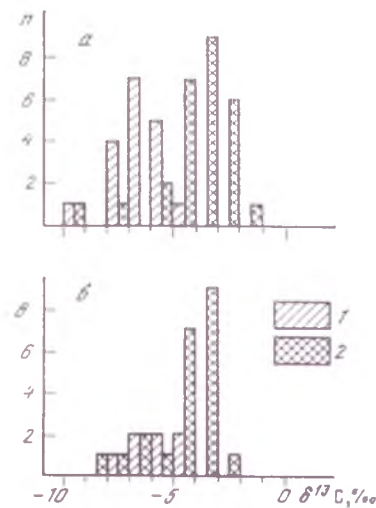


Рис. 2

Рис. 1. Гистограммы распределения изотопного состава алмазов в исследованных трубках

1 — главная трубка (включая ранее опубликованные данные [1]), 2 — сопутствующая

Рис. 2. Гистограммы распределения изотопного состава алмазов, содержащих минеральные включения эклогитового (1) и ультраосновного (2) парагенезисов

а — главная трубка, б — трубка-сателлит

Анализ изотопного состава углерода выполнен на масс-спектрометре VARIAN-MAT-230 с погрешностью определения величины $\delta^{13}\text{C} \pm 0,1\text{‰}$.

Результаты измерений представлены в таблице. На рис. 1 показаны гистограммы распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ алмазов для главной трубки и трубки-сателлита. При построении гистограммы для главной трубки использованы помимо результатов настоящей работы данные, полученные для этой трубки ранее [1]. На первый взгляд, распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ алмазов в исследованных трубках различно. В основной трубке максимум $\delta^{13}\text{C}$ приходится на интервал значений от -5 до -7‰ , тогда как в трубке-сателлите — от -3 до -5‰ . Однако более внимательный анализ показывает, что это различие обусловлено неравноценностью выборок. На рис. 2 показаны гистограммы распределения $\delta^{13}\text{C}$ алмазов для исследованных трубок с учетом типа парагенезиса. Прежде всего видно, что в каждой трубке распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ для алмазов эклогитового и ультраосновного парагенезисов значительно различаются. В работе [2] было впервые установлено, что во всех случаях, когда алмазы были аномально обогащены легким изотопом, состав минеральных включений в них относился к эклогитовому типу. Обобщение данных, выполненное в [1], позволило выявить, кроме того, существование статистического различия в изотопном составе алмазов эклогитового и ультраосновного парагенезиса, имеющих нормальный изотопный состав ($-10\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < 0\text{‰}$). Алмазы эклогитового парагенезиса в среднем на $1,5-2,5\text{‰}$ обогащены легким изотопом (группа α_3) по сравнению с алмазами ультраосновного парагенезиса (группы α_1 и α_2). Указанная закономерность отчетливо проявляется и в данном случае. Первое впечатление о различии изотопного распределения алмазов в главной трубке и трубке-сателлите обусловлено, очевидно, тем, что в первом случае алмазы эклогитового типа представлены относительно большим числом образцов. В действительности средние изотопные составы углерода алмазов, нормированные по числу образцов эклогитового и ультраосновного парагенезиса, для главной и сопутствующей трубки фактически совпадают.

Однако в характере распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ имеются некоторые различия. В главной трубке средние величины изотопного состава алмазов эклогитового ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} - 6,40\text{‰}$) и ультраосновного ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} - 3,95\text{‰}$)

Изотопный состав углерода в алмазах

№ образца	Характеристика кристалла ^{1*}	Тип включений ^{2*}	Минеральная ассоциация ^{3*}	δ ¹³ C, ‰
<i>Главная трубка</i>				
15к	О, бесцветный	Э	Гр + Омф	-6,1
16к	О, бесцветный	УО	Гр + Хр	-4,6
Мр-1	Борт, темно-серый	»	»	-4,1
Мр-3	Сросток О, бесцветный	»	»	-3,8
Мр-5	ОД, сфеновый	»	Илм	-4,9
Мр-8	Борт, бесцветный	»	Хр	-4,9
Мр-11	То же	»	»	-2,8
Мр-12	»	»	»	-3,8
Мр-13	»	»	»	-4,1
Мр-14	»	»	»	-4,0
Мр-15	»	»	Хр	-4,98
Мр-16	Борт, серый	»	»	-3,3
Мр-21	О, бесцветный	»	Ол + Ди	-5,80
Мр-369	О, светло-дымчатый	Э	Гр + Илм	-6,30
Мр-406	О, лимонно-желтый	»	Гр + Омф	-9,60
Мр-408	Сросток ОД, бесцветный	»	»	-5,52
Мр-421	О, бесцветный	»	Омф	-7,14
Мр-422	»	»	Гр + Омф	-6,20
Мр-425	О, светло-дымчатый	»	»	-6,50
Мр-426	К, серый	»	Гр	-5,60
Мр-618	О, бесцветный	УО	Ол + Хр	-4,97
Мр-629	»	»	Гр + Ол	-4,2
Мр-636	»	Э	Гр + Омф	-5,50
Мр-665	»	»	Гр	-7,00
Мр-666	»	»	»	-7,22
Мр-682	»	»	Гр + Омф	-7,73
Мр-706	»	УО	Гр + Хр	-4,2
Мр-707	О, коричневый	»	»	-3,1
Мр-708	О, бесцветный	»	Гр + Ол	-3,9
Мр-709	»	»	Гр + Ол + Эн	-6,0
Мр-711	»	»	Гр + Ол	-3,4
Мр-712	»	»	»	-2,9
Мр-713	»	»	Гр	-2,98
Мр-714	»	»	Гр + Ол	-1,3
Мр-717	»	»	»	-3,6
Мр-719	»	»	Гр	-2,0
Мр-722	»	»	»	-3,2
Мр-723	»	»	»	-3,9
Мр-724	»	»	Гр + Ол	-2,7
Мр-726	»	»	Гр	-3,7
Мр-728	»	»	»	-2,8
Мр-729	Сросток ОД, бесцветный	»	»	-3,3
Мр-737	О, бесцветный	Э	»	-4,26
Мр-738	»	»	»	-6,65
Мр-746	»	»	Гр + Омф	-6,03
Мр-747	О, светло-коричневый	»	»	-5,83
АВ-2	О, бесцветный	УО	Гр	-5,0
АВ-8	»	Э	Гр + Омф	-5,85
АВ-33	»	»	Гр	-6,17
АВ-79	»	УО	»	-7,90
АВ-81	»	»	Ди	-5,2

Трубка-сателлит

701	О, тонколаминарный, бесцветный	УО	Гр	-3,59
702	О, гладкогранный, бесцветный	»	Ол	-3,47
703	О, тонколаминарный, бесцветный	»	»	-4,27
704	То же	»	»	-3,55
705	Обломок ОД, тонколаминарный, бесцветный	»	»	-6,19
706	О, тонколаминарный, уплощенный, бесцветный	»	»	-3,80
707	О, гладкогранный, бесцветный	Э	Гр	-5,44
713	О, груболаминарный, бесцветный	УО	Ол + Хр	-4,50
714	То же	»	»	-3,87
715	»	»	(Гр + Эн + Хр) + Гр	-4,76

Таблица (продолжение)

$\delta^{13}\text{C}$, ‰	№ образца	Характеристика кристалла ^{1*}	Тип включений ^{2*}	Минеральная ассоциация ^{3*}	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
	<i>Трубка-сателлит</i>				
—6,1	716	О+К, сиреневый, бесцветный	Э	Омф+С	—4,40
—4,6	718	О (сросток), бесцветный	УО	Ол+С	—4,36
—4,1	719	О+К, бесцветный	Э	Фл	—4,61
—3,8	720	То же	УО	Ол+Эн+Хр	—3,82
—4,9	722	ОД, груболаминарный, бесцветный	»	Ол	—4,86
—4,9	724	О+К, бесцветный	»	»	—8,37
—2,8	725	О, груболаминарный, удлиненный, бесцветный	»	Ол+Илм+С	—4,16
—3,8	726	О, тонколаминарный, бесцветный	»	Ол+Хр	—2,78
—4,1	727	О+К, бесцветный	Э	(Омф+Фл)+Гр+С	—6,20/—6,04
—4,98	728	ОД, груболаминарный, бесцветный	УО	(Гр+Эн+Хр)+Гр+Эн	—5,46
—3,3	729	О+К, бесцветный	Э	Фл	—4,98
—5,80	730	То же	»	»	—5,12
—6,30	731	О, гладкогранный, бесцветный	»	Омф+С	—5,45
—9,60	732	О+К, бесцветный	»	Гр+С	—7,65
—5,52	733	О, груболаминарный (обломок), бесцветный	УО	Ол	—3,33
—7,14	735	О, тонколаминарный, бесцветный (двойник)	»	Ди+С	—7,38
—6,20	736	О, груболаминарный, бесцветный	»	Ол	—3,71
—6,50	737	ОД, груболаминарный (обломок), бесцветный	»	Ол+Гр	—4,56
—5,60	740	О, груболаминарный, бесцветный (двойник)	»	(Ди+Эн)+Ол+С	—6,10
—4,97	742	Сросток О, бесцветный	»	Ол+Гр	—3,75
—4,2	743	То же	Э	Гр+Омф+С	—4,83

^{1*} О — октаэдр, К — куб, Д — додекаэдр, ОД — комбинационный кристалл.

^{2*} УО — ультраосновной, Э — эклогитовый.

^{3*} Ол — оливин, Хр — хромит, Гр — гранат, Илм — ильменит, Эн — энстатит, Ди — диопсид, Омф — омфацил, Фл — флогопит, С — сульфид, Ка — кальцит, Кв — кварц по коэситу; в скобках указаны полиминеральные ассоциации включений.

парагенезисов смещены более заметно, чем в трубке-спутнике. В последней, хотя алмазы эклогитового парагенезиса ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$ — 5,66‰) обогащены легким изотопом по сравнению с алмазами ультраосновного парагенезиса ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$ — 4,57‰), распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ алмазов обоих парагенезисов заметно перекрываются. Отсюда следует, что при, вероятно, общем источнике углерода в сопутствующих трубках поведение изотопов при формировании алмазов ультраосновного и эклогитового парагенезисов было не одинаковым в процессах, ответственных за становление алмазности этих двух трубок.

В исследованной коллекции алмазов из трубки-сателлита не встречено алмазов, аномально обогащенных легким изотопом углерода. Интересно, что наиболее изотопно-легкий алмаз ($\delta^{13}\text{C}$ — 9,60‰) содержит кварц в ассоциации с другими минералами эклогитового парагенезиса. В трубке-сателлите было исследовано несколько алмазов, имевших включения флогопита. Все они представлены кубоктаэдрами. Три кристалла содержали флогопит в ассоциации с кальцитом. Они имеют близкий изотопный состав (—4,61, —4,98, —5,12‰), отвечающий медианному значению углерода мантии. В одном из кристаллов флогопит находится в эклогитовой ассоциации, вместе с омфацитом, гранатом и сульфидом. Этот кристалл несколько обогащен легким изотопом углерода (—6,20‰).

Анализ полученных данных показывает также, что имеется, как это уже отмечалось ранее [1], связь изотопного состава алмазов с их габитусом: алмазы кубического и кубоктаэдрического габитусов ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$ — 5,86‰) обогащены легким изотопом относительно октаэдров ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$ — 4,71‰).

Таким образом, исследованным трубкам, образующим пространственно связанную пару, свойственны некоторые различия в изотопном распределении алмазов и характере их связи с минеральными парагенезисами при близком (в среднем) изотопном составе углерода. Создается впечатление, что источник углерода в обеих трубках был одинаковым. Однако алмазообразование в каждом случае имело свою специфику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галимов Э. М. // *Геохимия*. 1984. № 8. С. 1091.
2. Соболев Н. В., Галимов Э. М., Ивановская И. Н., Ефимова Э. С. // *Докл. АН СССР*. 1979. Т. 249. № 5. С. 1217.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
5.IV.1988

УДК 550.8.014

ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ПЕРЕНОС ИОНОВ В ЗЕМЛЕ

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, И. С. ГОЛЬДБЕРГ, А. С. ДУХАНИН

Диффузионные потенциалы возникают в земле на границах горных пород разного состава, в одних и тех же породах при изменении химического состава вод и т. п. [1]. Они сосредоточиваются в тонком пограничном слое или распределяются в пределах определенного объема пограничных областей. Их образование связывают с различием в коэффициентах диффузии ионов, присутствующих в горных породах. Величина диффузионных потенциалов (ДП) в земле составляет десятки, а в некоторых случаях и сотни милливольт [1, 2].

Потоки ионов, перемещающихся в горных породах при существовании электрического поля, в частности ДП, описываются уравнением Нернста — Планка [3], учитывающем вклад в перенос компонентов градиента этого поля и градиентов их концентрации. Перенос ионов под действием градиента их концентрации подробно рассмотрен в геологической литературе [4]. Вклад градиентов электрического поля, в частности ДП, в перемещение компонентов обычно не оценивается. Нами проведены модельные исследования в этом направлении.

Процессы массопереноса ионов изучали в лабораторных условиях. Рассматривали одну из часто встречающихся геологических систем; контакт двух различных по составу сред. Моделью такой системы были два раствора различного состава и концентрации, разделенные целлофановой мембраной. Состав и концентрацию растворов подбирали таким образом, чтобы в системе создавались значения электрических полей, близкие по абсолютной величине природным. Для этого предварительно по уравнению Гендерсона [5] рассчитывали значения ДП, возникающие между растворами различного состава и концентрации. Расчетные значения ДП ~ 100 мВ получались на контакте сантимольярного раствора соли (фтористого калия) и одномолярной азотной кислоты. Эти растворы и были исходными в опытах. Раствор соли заливали в полиэтиленовый стакан, в центре которого размещали целлофановую капсулу с раствором кислоты. В ходе опытов изучали зависимости количеств компонентов, перемещающихся через мембрану от времени наблюдений. Для этого через заданное время капсулу извлекали из раствора соли, разрезали и растворы из нее и из стакана анализировали на все элементы, введенные в систему. В растворах определяли концентрацию ионов водорода (титрованием гидроокисью натрия с метилоранжем), нитрат-ионов (фотоколориметрическим методом с фенолдисульфокислотой),