

ИЗОТОПНЫЙ ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) АНАЛИЗ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КАРБОНАТОВ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ CF IRMS

© 2023 г. Е. О. Дубинина^а*, Ю. Н. Чижова^а, С. А. Коссова^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 22.05.2023 г.

Проведено экспериментальное изучение основных факторов, влияющих на точность изотопного анализа кислорода и углерода карбонатов, диспергированных в силикатном матриксе. Искусственные 1, 2, 5 и 10%-ные смеси кварца с разными по изотопным параметрам карбонатами (КН-2, Ко, МСА-8) анализировались методом изотопной масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF IRMS). Установлено, что помимо влияния приборной нелинейности анализа малых количеств газа образца, на результаты влияют два фактора — следовые количества CO_2 , постоянно присутствующие в системе (эффект бланка) и присутствие химически нейтральных частиц силиката (эффект матрикса). Эффект бланка зависит от изотопных параметров образца и практически не влияет на оценку содержания карбоната в породе. Эффект матрикса, напротив, сильно сказывается на оценке содержания карбоната в породе, а изотопный сдвиг, им вызываемый, всегда направлен в сторону обеднения образца тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O . Показано, что данный эффект связан с процессами, протекающими в зоне интерфейса “ CO_2 —кислота—поверхность кварца”, которые сопровождаются кинетическим фракционированием изотопов углерода и кислорода. Оба эффекта зависят от количества силикатного матрикса в системе и должны проявляться при анализе пород, бедных карбонатами. При содержании карбонатов в породе около 1–2%, отклонения от истинных значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ могут достигать первых промилле, а оценки содержаний карбоната в породе, проведенные методом калибровки хроматографического пика, могут быть занижены на 20–40%.

Ключевые слова: рассеянные карбонаты, изотопный состав кислорода, изотопный состав углерода, масс-спектрометрический анализ в постоянном потоке гелия, силикатная матрица

DOI: 10.31857/S0016752523110031, **EDN:** VWUUCI

ВЕДЕНИЕ

Изотопный анализ углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) карбонатов с помощью разложения в ортофосфорной кислоте является классическим в изотопной геохимии, и известен уже более 70 лет (McGee, 1950). Тем не менее, до сих пор слабо изучены проблемы, связанные с анализом карбонатов, диспергированных в силикатных породах. Такой вид анализа актуален при изучении магматических пород, например, если в их истории присутствует контаминация осадочным веществом (Zhao et al., 2001; Дубинина и др., 2010), продуктов метаморфизма с участием углекислоты и пород, испытавших воздействие водно-карбонатного флюида, например, при рудообразовании (Zheng et al., 2003, 2000; Дубинина и др., 2019). Необходимость анализа силикат-карбонатного материала возникает при изучении кимберлитов (Giuliani et al., 2014; Galimov 1991 и другие работы), а также серпентинизированных ультра-

основных пород океанской коры (Alt, Shanks III, 2006). Содержание карбонатов в таких породах может варьировать от первых процентов до их сотых долей, т.е. требуется анализировать материал, в котором карбонаты окружены большим количеством силикатного матрикса. Несмотря на столь широкий круг задач для применения метода, специальных исследований его ограничений почти не проводилось, если не считать работ, посвященных селективному кислотному разложению карбонатов (Walters et al., 1972; Spotl, Wennemann, 2003; Rosenbaum, Sheppard, 1986; Liu et al., 2018; Du, Song, 2020; Sreenivasan et al., 2023 и другие работы).

Изотопный анализ малых содержаний карбонатов доступен современным методом масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF IRMS), которые позволяют работать с очень небольшим количеством вещества (Brand, 1996, 2004; Breitenbach, Bernasconi, 2011; Paul, Skrzypek, 2007; Skrzypek, Paul, 2006; Nelson, 2000; Revesz, Landwehr, 2002; Wer-

ner, Band, 2001). Применение стандартной опции GasBenchII (Thermo, Германия) обеспечивает проведение изотопного анализа углерода и кислорода карбонатов из навесок от 100 до 250 мкг в пересчете на чистый карбонат кальция (Finnigan, 2004), а в усовершенствованном виде — менее 50 мкг (Fiebig et al., 2005; Velivetskaya et al., 2009). Дополнительным достоинством применения метода CF IRMS является возможность оценки количества анализируемого газа (Zha et al., 2010).

Анализ силикатных пород, содержащих следовые количества карбоната, проводят в валовой пробе, растертой до тонкой пудры. Чтобы обеспечить необходимое количество карбонатного вещества, навеска увеличивается в десятки и даже сотни раз. В результате, в зоне реакции карбоната с кислотой находится большое количество частиц силикатного матрикса, что может влиять на точность как изотопного анализа, так и определения содержания карбонатов в образце. Очевидно, что в этом случае на результаты анализа должны влиять нескольких факторов, роль каждого из которых изучена в разной степени. Прежде всего, это легко контролируемая инструментальная нелинейность измерений хроматографических пиков разной площади и высоты (Spotl, Vennemann, 2003). Менее изучено влияние бланка — остаточных количеств CO_2 и воды, адсорбированных на поверхности виал и образца (Zha et al., 2010; Nelson, 2000), и практически совсем неизученным остается влияние самого силикатного матрикса, присутствующего непосредственно в зоне реакции карбоната с ортофосфорной кислотой (Zha et al., 2017; Sreenivasan et al., 2023). Силикатный матрикс инертен по отношению к ортофосфорной кислоте, но из-за того, что он является высокодисперсной системой с большой площадью поверхности, он может играть особую и весьма заметную роль. Кроме очевидного факта, что большое количество матрикса должно приводить к возрастанию роли бланка, матрикс сам по себе может проявлять специфические эффекты. И, если эффект бланка может рассматриваться как присутствие следовых количеств примеси постоянного газа CO_2 в анализируемой пробе, то о роли химически нейтрального матрикса в системе “силикат– CO_2 –ортофосфорная кислота” почти ничего неизвестно.

Детальное изучение искусственных силикат-карбонатных смесей (Zha et al., 2010) показало, что в присутствии значительного количества силикатов падает точность определения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и наблюдается их закономерное отклонение от истинного значения. Этот вывод был основан на анализе смесей, приготовленных из одного и того же карбонатного стандарта с кварцем (Zha et al., 2010). Авторы установили критический размер навески (≈ 70 мкг чистого CaCO_3), ниже

которого происходило искажение величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, которое ими было отнесено к влиянию следовых количеств CO_2 и влаги, адсорбированных на поверхности образца.

Несмотря на многочисленные свидетельства эффекта частиц матрикса при изучении многокомпонентных карбонатных и силикат-карбонатных смесей (Walters et al., 1972; Liu et al., 2018; Zha et al., 2017; Al-Aasm et al., 1990), специально этот фактор не изучался. Эксперименты, проведенные на искусственных карбонат-силикатных смесях (Zha et al., 2010), не обнаружили этот эффект в чистом виде, поскольку смеси были приготовлены на основе одного и того же карбоната, что не позволяет отличить эффект бланка (примесей остаточного CO_2) от эффекта матрикса (присутствия в аналитическом пространстве “нейтральных” частиц силикатного или карбонатного вещества).

Цель данной работы состоит в оценке каждого из эффектов, влияющих на результаты анализа карбонатов в силикатном матриксе, для чего мы провели изучение силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе карбонатов с разными величинами $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Очевидно, что эффект бланка должен проявляться в изотопном сдвиге, направленном в сторону конкретных значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, и это по-разному отразится на карбонатах с разными изотопными параметрами. Эффект матрикса, будучи по природе кинетическим, не должен зависеть от изотопных параметров смесей. Таким образом, можно различить эффект бланка и эффект матрикса. Независимым от изотопных параметров должен быть и эффект инструментальной нелинейности, связанный с измерением малых количеств анализируемого газа, но этот эффект может быть надежно прокалиброван и учтен.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА КАРБОНАТ-СИЛИКАТНЫХ СМЕСЕЙ

Экспериментальные смеси

В качестве силикатного матрикса для приготовления экспериментальных смесей был использован лабораторный стандарт кварца (Polaris, $\delta^{18}\text{O} = 13.0\text{‰}$). Карбонаты представлены тремя образцами, которые ранее часто использовались в качестве референтных веществ: известняк КН-2 и кальциты — Ко и МСА-8. Их изотопные характеристики приведены в табл. 1. Все смеси были составлены на четырех уровнях содержаний карбоната — 1, 2, 5 и 10 вес. %. Смеси гомогенизировались истиранием под слоем спирта в полированной агатовой ступке до фракции тонкой пудры. После истирания смеси были просушены в сушильном шкафу при 105°C и хранились в эксикаторе. Перед измерениями выполнялся допол-

Таблица 1. Изотопный состав кислорода и углерода стартовых материалов для приготовления смесей*

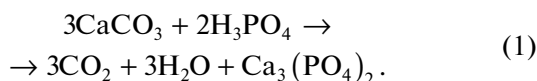
Наименование	Тип материала	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB}) \pm 1\sigma, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}) \pm 1\sigma, \text{‰}$
КН-2	Известняк	1.93 ± 0.05	27.67 ± 0.09
K ₀	Кальцит	-8.50 ± 0.05	19.45 ± 0.09
МСА-8	Кальцит	-31.39 ± 0.04	16.25 ± 0.10
Polaris	Кварц	...	13.05 ± 0.05

* Среднее по 10 определениям для карбонатов и по 50 определениям для кварца.

нительный прогрев (105°C , 2 ч) подготовленных навесок непосредственно в пробирках (виалах) из боросиликатного стекла, предназначенных для выполнения анализа. Горячие виалы герметично закрывали стандартными крышками с резиновой септой и помещали в измерительный блок автосэмплера PAL, после чего проводили стандартный изотопный анализ карбонатов в режиме постоянного потока гелия в опции GasBenchII. В каждой измерительной серии силикат-карбонатных смесей анализировались навески чистого карбоната, на основе которого готовились смеси. Диапазон навесок чистых карбонатов соответствовал (насколько это возможно) ожидаемому диапазону количества CO_2 , выделяемого из силикат-карбонатных смесей. Данные, полученные для чистых карбонатов, были использованы для калибровки площади хроматографических пиков, чтобы рассчитать количество анализируемого газа CO_2 , поступающего из образцов смесей. Характеристики смесей и результаты их анализа приведены в табл. 2.

Алгоритм изотопных измерений

Нами применялся комплекс оборудования (Thermo, Германия), в котором устройство GasBenchII с автосэмплером PAL, соединено с масс-спектрометром Delta V+ через газовый коммутатор ConFlo IV. В основе изотопного анализа кислорода и углерода карбонатов методом CF IRMS лежит их химическое разложение с помощью ортофосфорной кислоты:



Отличием от классических методик, основанных на вакуумной очистке веществ и реакционных объемов, в методах, эксплуатирующих постоянный поток гелия, используется продувка аналитических объемов газом-носителем (Paul, Skrzypek, 2006). Мы осуществляли продувку гелием высокой чистоты (марка 6.0) со скоростью потока 180 мл/мин в течение 360 с, после чего в виалы вводились специально подготовленная 105% ортофосфорная кислота, предварительно вакуумированная в течении 48 ч (Burman et al., 2005). Кислоту вводили вручную по стенке виалы, избегая вертикального падения капли и распыления про-

бы. Количество кислоты обеспечивало полное покрытие образца. В чистые карбонаты добавляли 0.05 мл, в навески смесей массой до 3 мг — 0.1 мл, в навески свыше 3 мг — 0.2 мл кислоты. Время реакции составляло 2 ч при 70°C . В процессе реакции выделяющийся газ CO_2 поступает через границу раздела кислота-газ в свободное пространство виалы, заполненное гелием. По окончании реакции порция гелия, в котором содержится выделенный из образца CO_2 , отбирается специальной измерительной иглой (Thermo) и подается в систему для удаления влаги (Nafion trap), а затем — в хроматографическую колонку (PoraPlot Q), прогретую до 70°C . После хроматографической очистки порция анализируемого CO_2 поступает с потоком гелия через газовый коммутатор ConFlo IV в измерительную систему масс-спектрометра Delta V+.

Метод измерения включал регистрацию фоновых интенсивностей, настройку на центр пика, трехкратный напуск рабочего эталона CO_2 и трехкратные импульсы порций анализируемого газа. Погрешность многократных измерений гомогенных карбонатных стандартов (NBS 19, NBS 18) данным методом составила ± 0.05 и $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ) для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно. Калибровка результатов в международную шкалу V-SMOW (для величин $\delta^{18}\text{O}$) и V-PDB (для величин $\delta^{13}\text{C}$) проводилась путем трехточечной нормализации (Paul et al., 2007) по международным стандартам NBS-18, NBS-19 и внутреннему стандарту ATC (многократно аттестованный гомогенный природный кальцит) в каждой измерительной серии.

Нами применялся трехступенчатый контроль бланка, охватывающий качество подготовки виал, эффективность продувки гелием, чистоту кислоты и силикатного матрикса в отношении CO_2 . Контроль первой ступени осуществлялся путем анализа пустых виал со стандартной порцией кислоты в начале и конце каждой измерительной серии. Контроль второй ступени — проверка чистоты кислоты — измерение пустых виал с разным количеством (0.2–1 мл) кислоты. Контроль третьей ступени — анализ навесок (от 1 до 5 мг) силикатного матрикса (кварца), в которые была добавлена кислота в соответствующем количестве. На каждой ступени наблюдалось отсутствие хроматографических пиков CO_2 .

Таблица 2. Результаты анализа искусственных силикат-карбонатных смесей

Содержание карбоната в смеси, мас. %	Аналитическая навеска, мг	Ожидаемое количество CO ₂ , мкмоль	S, площадь хроматографического пика, Vs	Количество CO ₂ мкмоль, определенное по площади 4-го пика	Потери CO ₂ , мкмоль	Относительные потери CO ₂ , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$10^3\text{Ln}\alpha(^{13}\text{C})$	$10^3\text{Ln}\alpha(^{18}\text{O})$
Смеси на основе карбоната КН-2										
1	1.01	0.10	1.2	0.08	0.03	25.1	-1.67	24.66	-3.68	-2.99
1	2.02	0.20	2.7	0.16	0.04	19.5	0.41	26.00	-1.59	-1.68
1	3.03	0.30	4.0	0.24	0.06	20.3	0.89	26.31	-1.11	-1.38
1	5.03	0.50	6.5	0.39	0.12	23.0	1.21	26.57	-0.80	-1.13
2	1.00	0.20	2.4	0.15	0.05	26.5	0.28	25.76	-1.72	-1.91
2	2.03	0.41	4.7	0.28	0.12	30.2	0.99	26.41	-1.01	-1.28
2	3.01	0.60	7.5	0.44	0.16	26.7	1.41	26.77	-0.60	-0.93
2	5.00	1.00	12.3	0.72	0.28	27.7	1.42	26.77	-0.59	-0.93
5	1.03	0.52	8.1	0.48	0.04	7.4	1.50	26.86	-0.50	-0.85
5	2.04	1.02	15.8	0.93	0.09	8.5	1.46	26.94	-0.54	-0.76
5	3.04	1.52	23.2	1.36	0.16	10.4	1.73	27.37	-0.28	-0.34
5	5.02	2.51	39.0	2.29	0.22	8.9	1.77	27.54	-0.23	-0.19
10	1.00	1.00	15.3	0.90	0.10	10.2	1.57	27.25	-0.43	-0.46
10	2.04	2.04	31.8	1.87	0.17	8.5	1.82	27.50	-0.18	-0.22
10	3.01	3.01	48.1	2.82	0.20	6.6	1.81	27.55	-0.19	-0.17
Смеси на основе карбоната Ко										
1	1.00	0.10	1.8	0.06	0.04	43.6	-8.85	18.71	-0.35	-0.76
1	2.00	0.20	3.5	0.14	0.06	30.9	-8.68	19.05	-0.18	-0.42
1	3.00	0.30	4.8	0.20	0.10	32.7	-8.64	18.90	-0.14	-0.57
1	5.00	0.50	8.8	0.40	0.10	19.9	-8.71	19.13	-0.21	-0.35
2	1.00	0.20	3.6	0.14	0.06	28.7	-8.66	18.96	-0.16	-0.51
2	2.00	0.40	6.6	0.29	0.11	26.5	-8.60	19.10	-0.10	-0.38
2	3.00	0.60	10.3	0.47	0.13	21.1	-8.62	19.15	-0.12	-0.33
2	5.00	1.00	17.9	0.85	0.15	15.0	-8.53	19.19	-0.03	-0.28
5	1.00	0.50	8.8	0.40	0.10	19.8	-8.63	19.02	-0.13	-0.45
5	2.00	1.00	17.3	0.82	0.18	17.8	-8.60	19.15	-0.10	-0.33
5	3.00	1.50	27.0	1.30	0.20	13.2	-8.54	19.31	-0.04	-0.17
5	5.00	2.50	45.3	2.21	0.29	11.7	-8.51	19.42	-0.01	-0.06
10	1.00	1.00	17.2	0.82	0.18	18.2	-8.58	19.17	-0.08	-0.30
10	2.00	2.00	34.2	1.66	0.34	17.2	-8.56	19.26	-0.06	-0.21
10	3.00	3.00	51.2	2.50	0.50	16.7	-8.48	19.51	0.02	0.03
Смеси на основе карбоната МСА-8										
1	1.00	0.10	2.1	0.07	0.03	33.5	-30.58	15.98	0.95	-0.51
1	2.00	0.20	4.1	0.16	0.04	20.9	-30.82	15.96	0.70	-0.53
1	3.00	0.30	6.1	0.25	0.05	16.8	-30.95	15.90	0.56	-0.59
1	5.00	0.50	10.2	0.44	0.06	12.4	-31.11	15.97	0.40	-0.52
2	1.00	0.20	3.6	0.14	0.06	30.6	-30.54	15.75	0.99	-0.74
2	2.00	0.40	7.1	0.30	0.10	25.8	-31.14	15.93	0.37	-0.56
2	3.00	0.60	10.4	0.45	0.15	25.1	-31.26	15.76	0.25	-0.73
2	5.00	1.00	17.5	0.77	0.23	22.8	-31.21	15.92	0.30	-0.58
5	1.00	0.50	9.0	0.38	0.12	23.3	-31.33	15.82	0.18	-0.67
5	2.00	1.00	18.0	0.79	0.21	20.6	-31.37	15.91	0.13	-0.58
5	3.00	1.50	24.2	1.08	0.42	28.0	-31.41	16.02	0.10	-0.47
5	5.00	2.50	45.3	2.05	0.45	18.2	-31.37	16.15	0.13	-0.34
10	1.00	1.00	19.5	0.87	0.13	13.5	-31.38	15.83	0.12	-0.66
10	2.00	2.00	38.9	1.75	0.25	12.4	-31.41	16.05	0.09	-0.44
10	3.00	3.00	58.0	2.62	0.38	12.5	-31.37	16.23	0.13	-0.27

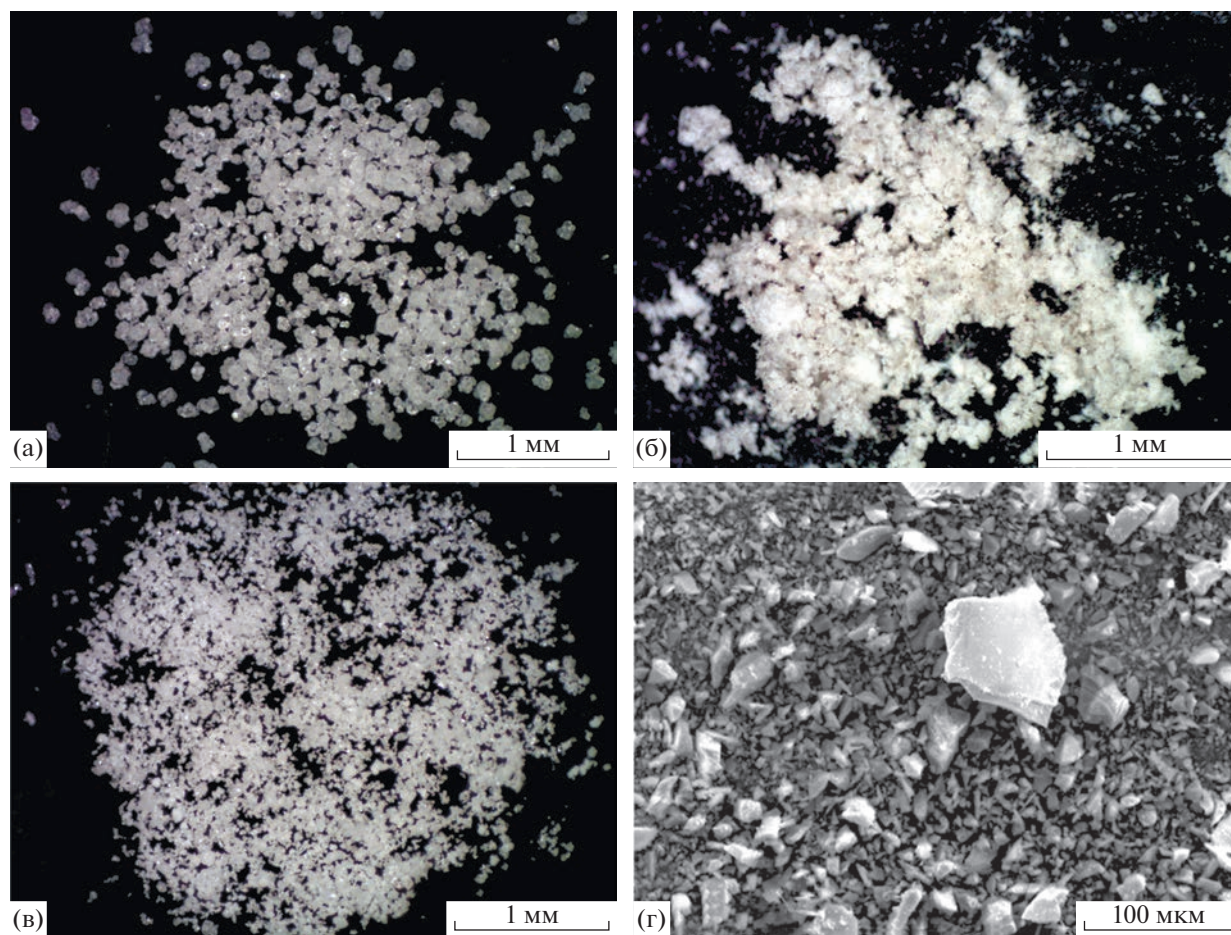


Рис. 1. Фотографии стартовых материалов: (а) — кальцит МСА-8, (б) — известняк КН-2, (в) — кальцит Ко, (г) — кварц Polaris.

Карбонаты КН-2, Ко и МСА-8 были проверены на однородность в отношении изотопного состава углерода и кислорода в специальной калибровочной серии, где анализировались по 10 навесок (250 мкг) каждого из них (табл. 1). В отношении изотопного состава углерода все три карбоната являются однородными в пределах $0.04\text{--}0.05\text{‰}$ (1σ), в отношении изотопного состава кислорода их однородность несколько ниже — около 0.1‰ (1σ). По результатам других измерительных серий наблюдалась меньшая однородность изотопного состава кислорода кальцита МСА-8 и известняка КН-2 и углерода кальцита МСА-8, но эти вариации были случайными и находились на уровне $0.0n\text{‰}$. Можно отметить, что внешний вид данных карбонатов согласуется с различием в гомогенности их изотопного состава кислорода и углерода. Для кальцита МСА-8 характерен наибольший размер зерен (рис. 1а), а для известняка КН-2 неоднородность может быть связана как с присутствием посторонних примесей, так и с неравномерной зернистостью образца (рис. 1б). Кальцит Ко (рис. 1в), оказавшийся наиболее од-

нородным по изотопным параметрам, характеризуется однородностью размеров зерен, имеющих существенно меньший размер, чем зерна кальцита МСА-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оценка содержания карбонатов в силикат-карбонатных смесях по площади хроматографического пика

Для оценки содержания карбонатов в смеси используется площадь одного из хроматографических пиков образца. Нами в качестве опорного был выбран четвертый пик хроматограммы, соответствующий первому импульсу образца, поступающему из виалы. В отличие от калибровки по интенсивности ионного тока, создаваемого массой 44 (Zha et al., 2017), мы использовали общую суммарную площадь пика (Area All в программном обеспечении Isodat 3.0). Калибровка соответствия площадей пиков определенному количеству CO_2 в анализируемом газе проводилась путем анализа разных навесок чистых карбонатов

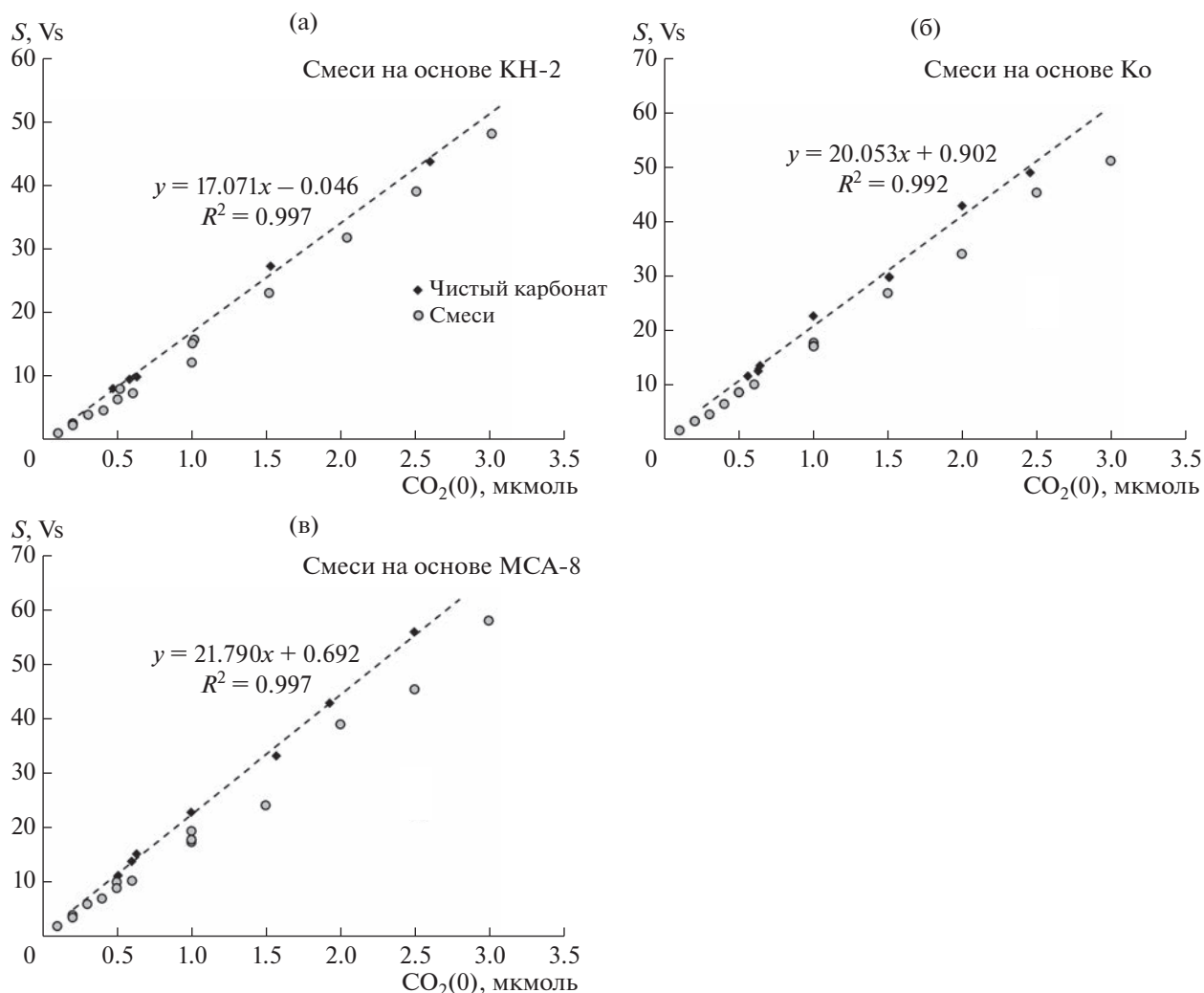


Рис. 2. Площадь 4-го хроматографического пика образца (S, V_s^1) и ожидаемое количество анализируемого газа $CO_2(0)$, мкмоль для смеси на основе КН-2 (а), Ко (б) и МСА-8 (в). Линии тренда, построенные для 4-го пика образцов чистых карбонатов, использованы для расчета CO_2^* в образцах силикат-карбонатных смесей.

КН-2, Ко и МСА-8. Минимальная навеска чистых карбонатов составляла ≈ 50 мкг, что является техническим пределом при ручном взвешивании и загрузке образца в вialу. Таким образом, нижняя граница калибровочных линий, которые использовались для расчета содержания карбонатов, находилась на уровне 0.5 мкмоль CO_2 (табл. 2, рис. 2а–2в).

Для всех изученных смесей наблюдается закономерное различие между ожидаемым количеством CO_2 и количеством, рассчитанным по площади пика с помощью калибровочной линии. В целом, дефицит анализируемого газа составил от 0.03 до 0.5 мкмоль. Потерю анализируемого га-

за в процентном отношении к массе ожидаемого количества CO_2 мы рассчитывали по формуле:

$$\Delta CO_2, \% = 100 \left(CO_2(0) - CO_2^* \right) / CO_2(0), \quad (2)$$

где $CO_2(0)$ и CO_2^* — ожидаемое и реальное количество анализируемого газа соответственно. Величина ΔCO_2 возрастает по мере снижения содержания карбонатов в смесях (табл. 2). Максимальные потери газа отмечаются для 1 и 2%-ных смесей (12–43.6%), для смесей с содержанием карбоната от 2 до 10% величины ΔCO_2 варьируют в меньших пределах (7–28%, рис. 3). Предварительные тесты, проведенные для силикат-карбонатных смесей с более высоким содержанием карбонатов (25 и 50%), показали, что относительные потери CO_2 в них не являются значимыми.

¹ V_s — Вольт · секунда, размерность, принятая для выражения площади хроматографического пика в программном обеспечении Isodat (Thermo).

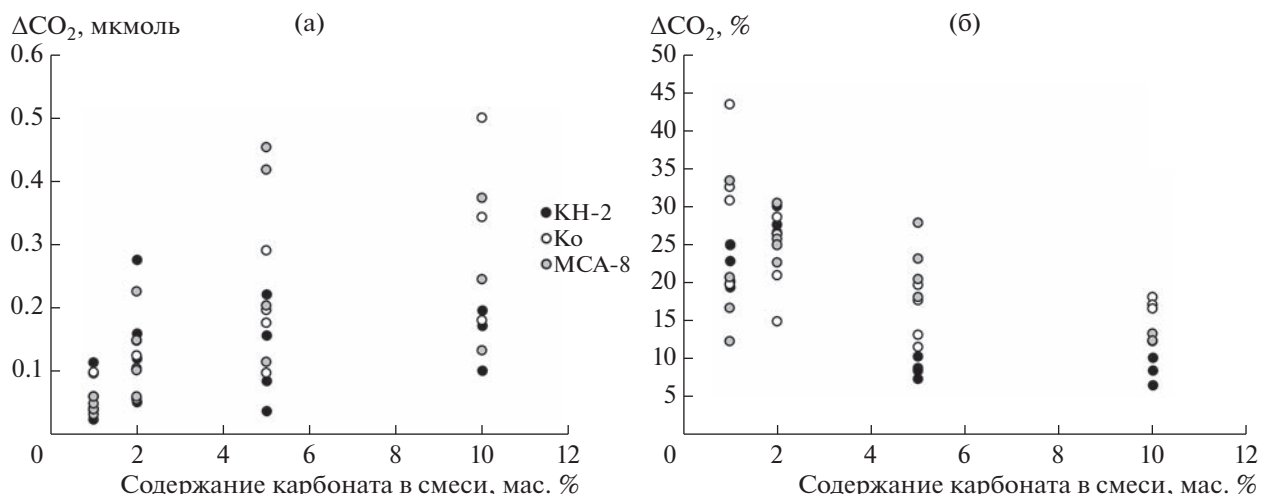


Рис. 3. Абсолютные (а) и относительные (б) потери анализируемого газа CO_2 в зависимости от содержания карбоната в силикат-карбонатных смесях. Относительные потери рассчитаны по уравнению (2).

Изотопный состав кислорода и углерода силикат-карбонатных смесей

Как и ожидалось, величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ искажаются по мере уменьшения количества анализируемого газа CO_2 . Изотопное облегчение углерода наблюдается для смесей, приготовленных на основе КН-2 и Ко, для смесей на основе МСА-8, напротив, наблюдается изотопное утяжеление углерода. Отклонения в изотопном составе кислорода для всех смесей направлены в одну сторону — снижения величин $\delta^{18}\text{O}$, которое достигает 3.6‰ (табл. 2). Небольшие отклонения в изотопном составе (до ≈ 0.7 ‰) наблюдались и при анализе маленьких навесок чистых карбонатов (≈ 50 мкг). Величину отклонений в изотопном составе образца относительно его исходного состава можно выразить по аналогии с коэффициентом изотопного фракционирования, α : $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{C}-\text{C}^0)$ ($\approx \delta^{13}\text{C}$ (измеренное) — $\delta^{13}\text{C}$ (исходное)) и $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$ ($\approx \delta^{18}\text{O}$ (измеренное) — $\delta^{18}\text{O}$ (исходное)), где С, О и С⁰, О⁰ — изотопный состав углерода и кислорода карбоната в смеси и исходного чистого карбоната соответственно (табл. 2). На рис. 4 величины $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{C}-\text{C}^0)$ и $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$ приведены относительно количества измеряемого газа (CO_2^*), при этом не имеет значения, каким образом понижается величина CO_2^* — за счет уменьшения навески или уменьшения концентрации карбоната в смеси — все экспериментальные точки, полученные для смесей с одним и тем же карбонатом, образуют общие тренды.

Сопоставление отклонений изотопных параметров показывает, что в области низких величин CO_2^* на них влияет общий для всех смесей источник CO_2 , имеющий примерно постоянный изо-

топный состав углерода и кислорода. Величины $\delta^{13}\text{C}$ в этом источнике (бланке) значительно выше, чем в карбонате МСА-8 (-31.30 ‰) и ниже, чем в карбонате КН-2 ($+2.0$ ‰). Поскольку минимальные изотопные сдвиги углерода в области низких количеств CO_2^* наблюдаются для смесей на основе Ко, можно заключить, что величина $\delta^{13}\text{C}$ бланка близка к $\delta^{13}\text{C}(\text{Ко}) = -8.5$ ‰. Что касается изотопного состава кислорода, для которого изотопные сдвиги для всех смесей направлены в сторону уменьшения величин $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$, но проявлены в разной степени, можно предположить, что величина $\delta^{18}\text{O}$ общего компонента бланка близка к величинам $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов МСА-8 и Ко (19.48 и 16.50‰), но существенно отличается от изотопного состава кислорода карбоната КН-2 (27.73‰) (рис. 4б).

Полученные данные можно сравнить с экспериментами (Zha et al., 2010), для чего вместо величин CO_2^* мы используем пересчет на абсолютное количество CaCO_3 (мг), содержащегося в навеске образца. Это необходимо, поскольку в цитируемой работе не приводятся данные по площадям хроматографических пиков, а приблизительная калибровка количества газа проведена по интенсивности ионного тока, создаваемого массой 44. Тем не менее, полученные нами отклонения по изотопным параметрам $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в зависимости от абсолютного количества карбоната, помещенного в виалу, являются аналогичными по величине (рис. 5а, 5б). В случае данных (Zha et al., 2010) отклонение измеренных величин от истинного значения происходит только в одну сторону, поскольку при эксперименте использовался один и тот же карбонат с постоянными изотопными параметрами ($\delta^{13}\text{C} = +1.61$ ‰ и $\delta^{18}\text{O} = +18.96$ ‰). К составу этого карбоната близки величины $\delta^{13}\text{C}$

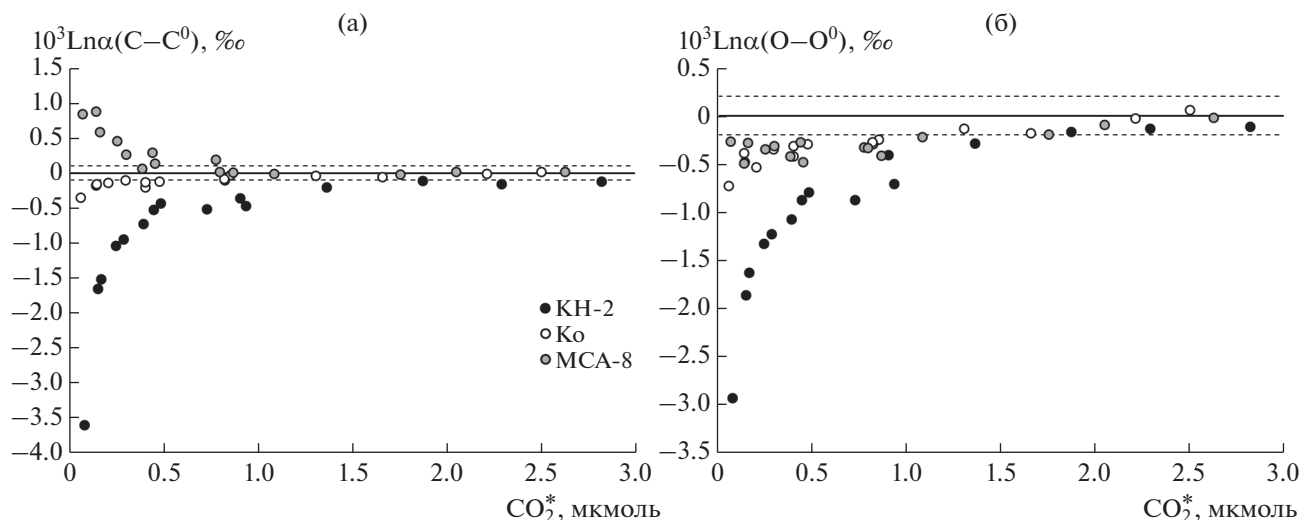


Рис. 4. Отклонение от истинных значений величин $\delta^{13}\text{C}$ (а) и $\delta^{18}\text{O}$ (б), полученных при анализе силикат-карбонатных смесей в зависимости от количества анализируемого газа. Пунктир — доверительный интервал (2σ).

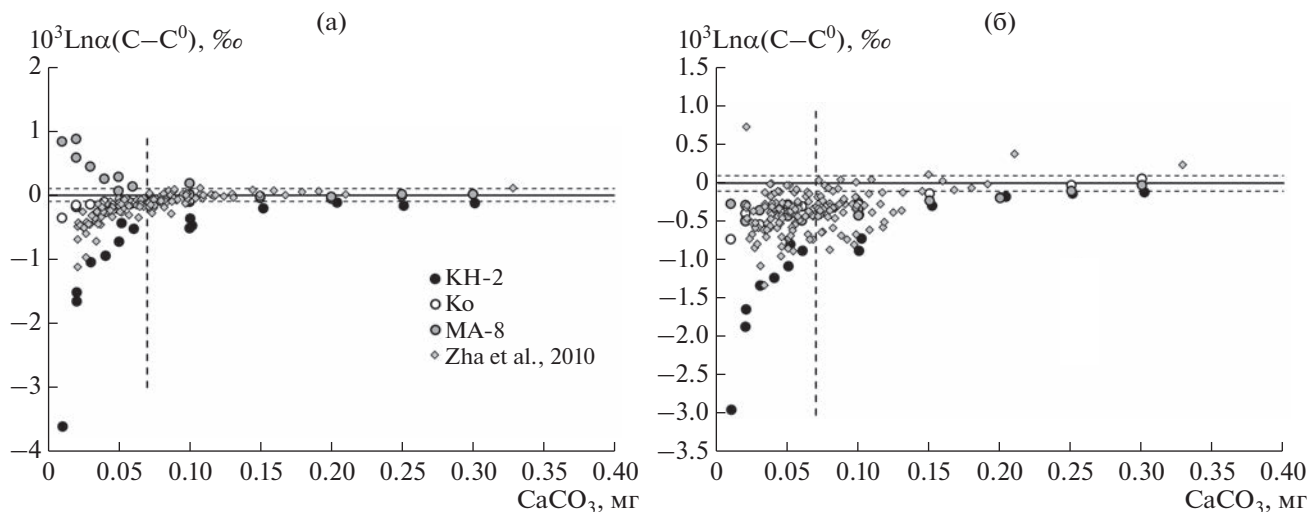


Рис. 5. Отклонение от истинных значений величин $\delta^{13}\text{C}$ (а) и $\delta^{18}\text{O}$ (б), полученных при анализе силикат-карбонатных смесей в зависимости от абсолютного содержания CaCO_3 в навеске силикат-карбонатных смесей. Приведены данные настоящей работы и результаты экспериментов (Zha et al., 2010). Вертикальный пунктир — количество CaCO_3 (70 мкг), рекомендованное (Zha et al., 2010) в качестве порогового при изотопном анализе силикат-карбонатных смесей.

в карбонате КН-2 и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонате Ко. Отклонения, приведенные по данным (Zha et al., 2010) на рис. 5 направлены в ту же сторону и близки к отклонениям, полученным для данных смесей. Использование карбонатов с другими изотопными параметрами приводит к более или менее сильным отклонениям, которые могут даже поменять знак, в зависимости от того, каковы изотопные параметры бланка. При увеличении количества анализируемого газа роль бланка постепенно нивелируется: от его сильного влияния при $\text{CO}_2^* < 0.5$ мкмоль, к почти полному отсутствию при $\text{CO}_2^* < 1.5$ мкмоль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учет нелинейности измерений, связанной с количеством анализируемого газа

Этот параметр может быть минимизирован настройками источника ионов масс-спектрометра и оценен путем измерений порций одного и того же газа CO_2 , различающихся по площади пиков. Тестовые измерения были проведены путем “длинного” опыта, в котором измерялись изотопные отношения в 43-х порциях газа, извлекаемого из одной и той же вials, заполненной 0.3%-ной смесью Не с CO_2 . Поскольку количество входящего в вial CO_2 постепенно исчерпыва-

ется, пики образца имеют все меньшую площадь и достигают в конце теста уровня фона. На рис. 6 результаты такого теста для величин $\delta^{13}\text{C}$ показаны в сравнении с данными, полученными при измерении силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе КН-2 и МСА-8. Видно, что эффект нелинейности измерений при используемых настройках прибора приводит к слабому завышению измеряемых величин $\delta^{13}\text{C}$ на 0.2–0.4‰ в области низких площадей пиков, и что этот эффект невелик по сравнению с вариациями, полученными при анализе силикат-карбонатных смесей. Аналогичные результаты получены и при тестировании величин $\delta^{18}\text{O}$, но их завышение немного сильнее — до 0.6–0.7‰ в области экстремально низких площадей пиков. Эффект инструментальной нелинейности проявлен единообразно для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и не зависит от изотопных параметров измеряемого газа, что позволяет его учитывать. В нашем случае эффект нелинейности проявлен в области площадей пиков, составляющих первые V_s , и поправка на него для всех карбонатных смесей составляет в среднем 0.2–0.4‰, что крайне мало по сравнению с эффектами, вызванными другими факторами.

Влияние бланка

Этот фактор отчетливо проявляется при снижении абсолютного количества анализируемого газа, CO_2^* , когда начинают наблюдаться различия в знаках и абсолютных значениях величин $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{C}-\text{C}^0)$ и $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$ (табл. 2, рис. 4). Данные, приведенные на рисунке 4, позволяют заключить, что влияние бланка на величину $\delta^{13}\text{C}$ проявляется при количествах $\text{CO}_2^* < 1.0$ мкмоль, а на величину $\delta^{18}\text{O}$ — при $\text{CO}_2^* < 2$ мкмоль, что в пересчете на навеску чистого карбоната соответствует 100 и 200 мкг. В случае углерода наши оценки близки к пороговой величине 70 мкг, установленной (Zha et al., 2010). В случае кислорода пороговое количество, на наш взгляд, должно быть увеличено до 200 мкг, если используется стандартная опция GasBenchII. То, что изотопная система кислорода оказывается более чувствительной к влиянию бланка, чем изотопная система углерода, объяснялось присутствием следовых количеств воды (Zha et al., 2010), в том числе, конденсированной на стенках виалы над поверхностью кислоты (Wachter, Hayes, 1985). В остальном, за эффект бланка отвечают частицы углекислого газа, адсорбированные стенками виалы и поверхностью образца. Считая, что влиянием адсорбции на стенках виалы можно пренебречь, поскольку это постоянная величина для всех экспериментов, можно принять, что вклад бланка должен

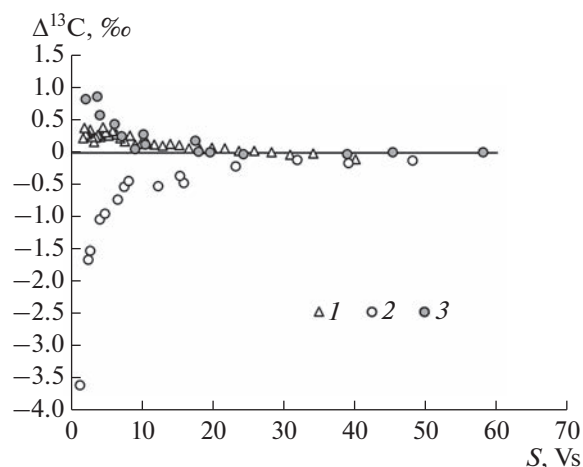


Рис. 6. Отклонения величин $\delta^{13}\text{C}$ от истинного значения в зависимости от площади пика: 1 — инструментальная нелинейность, определенная методом “длинного опыта”; 2 и 3 — данные для силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе КН-2 и МСА-8 соответственно.

быть пропорционален массе твердого образца, находящегося в виале:

$$\text{CO}_2(\text{blank}) \sim \gamma(b)M, \quad (3)$$

где $\gamma(b)$ — постоянный коэффициент, равный содержанию адсорбированного газа CO_2 в 1 мг смеси, а M — масса образца смеси.

Несмотря на продувку гелием высокой чистоты, высокое качество подготовки виал и стартовых материалов (Paul, Skrzypek, 2006; Nelson, 2000) CO_2 бланка крайне трудно удалить из сферы реакции. По нашим оценкам, вклад бланка может составлять около 1–3% от общего количества анализируемого газа, что соответствует величине $\gamma(b) \approx 0.005$ мкмоль CO_2 . При ультранизких (менее 1%) содержаниях карбоната измеряемые изотопные параметры образца могут быть существенно искажены, поскольку повышение массы навески, согласно соотношению (3), поднимает вклад бланка.

Анализируя разные по изотопным параметрам карбонат-силикатные смеси, мы провели оценку изотопных параметров бланка, которые оказались близкими к составу карбоната Ko , отклоняясь от него в сторону облегчения примерно на 0.5‰ как по изотопному составу углерода, так и кислорода (рис. 4). В первом приближении, величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ бланка составляют около $-9 \pm 1\text{‰}$ и $+16 \pm 1\text{‰}$ соответственно. Изотопный состав углерода бланка близок к величинам $\delta^{13}\text{C}$ атмосферной углекислоты (Gruber et al., 1999; NOAA ESRL GMD). Величина $\delta^{18}\text{O}$ бланка CO_2 , вероятно, в какой-то мере контролируется равновесием с атмосферной влагой, однако точно это устано-

вить нельзя, поскольку состав влаги может существенно варьировать в приземной атмосфере, и лишь частично определяется средним изотопным составом атмосферных осадков и температурой воздуха (Jacob, Sonntag, 1991, Bastrikov et al., 2014).

Влияние силикатного матрикса

В качестве матрикса в наших экспериментах использовался лабораторный стандарт кварца (Polaris), приготовленный из крупного фрагмента жильного кварца месторождения Желанное (Полярный Урал). Кварц имеет однородный изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 13.05 \pm 0.05\text{‰}$) и минимальное количество включений. На рис. 1г приведено фото кварца Polaris после растирания в агатовой ступке, сделанное при подготовке смесей, т.е. именно в том виде, в котором матрикс присутствует в аналитическом пространстве. Очень небольшое количество частиц превышает размер 20 мкм, в среднем преобладают частицы размером 5–10 мкм, что характеризует матрикс как высокодисперсионную систему, что, по-видимому, и отвечает за эффект матрикса, отчетливо проявленный в виде потерь анализируемого газа (табл. 2) в наиболее бедных карбонатом смесях.

В отличие от эффекта бланка, влияние которого выражается в виде дополнительного, пусть и очень небольшого, вклада постороннего газа в образец, эффект матрикса проявлен противоположно — частичным удержанием CO_2 в той части виалы, которая занята смесью образца с ортофосфорной кислотой. Суммарный эффект, связанный с действием бланка и матрикса, можно выразить в виде уравнения баланса для количества измеряемого CO_2^* в образце:

$$\text{CO}_2^* = \text{CO}_2(0) + \text{CO}_2(b) - \text{CO}_2(m), \quad (4)$$

где $\text{CO}_2(b)$ и $\text{CO}_2(m)$ — количество CO_2 , добавляющегося к образцу за счет бланка и удаляемое из образца за счет влияния матрикса соответственно. По аналогии с соотношением (3) для эффекта матрикса должно быть справедливо:

$$\text{CO}_2(m) \sim \gamma(m)M, \quad (5)$$

где $\gamma(m)$ — постоянный коэффициент, равный количеству CO_2 , удаляемому из сферы реакции при навеске образца массой в 1 мг. Уравнение материального баланса, которое учитывает изотопные характеристики, формирующиеся за счет поступления в образец бланка и потери части образца за счет эффекта матрикса, можно записать следующим образом:

$$(\delta^m)(\text{CO}_2(m)) = (\delta^0)(\text{CO}_2(0)) + (\delta^b)(\text{CO}_2(b)) - (\delta^*)(\text{CO}_2^*), \quad (6)$$

где величины δ^0 , δ^b , δ^* и δ^m — изотопный состав углерода или кислорода CO_2 , исходного карбоната, бланка, проанализированного газа и газа, потерянного за счет эффекта матрикса, соответственно. Комбинация уравнений (3)–(5) позволяет прийти к важному соотношению:

$$\frac{\text{CO}_2^*}{M} = \gamma(0) + \gamma(b) - \gamma(m), \quad (7)$$

в котором $\gamma(0)$ — количество CO_2 , которое теоретически должно извлекаться из 1 мг навески смеси. Соотношение (7) позволяет найти параметр $\gamma(m)$, если известен или задан параметр $\gamma(b)$. Полагая, что $\gamma(b)$ является примерно постоянным для всех экспериментальных смесей и составляет $0.005 \mu\text{м CO}_2$, и используя приведенные выше (см. п. 3.2) изотопные параметры бланка, мы рассчитали по уравнению (6) изотопные параметры газа, удаляемого за счет эффекта матрикса. В расчетах был учтен эффект нелинейности, согласно его калибровке, проведенной в “длинном” опыте.

Полученные оценки величин $\delta^{13}\text{C}(m)$ и $\delta^{18}\text{O}(m)$ в газе CO_2 , который “теряется” образцом за счет влияния матрикса, являются более высокими, чем величины $\delta^{13}\text{C}(0)$ и $\delta^{18}\text{O}(0)$ в исходных карбонатах. Степень этого увеличения практически равна для изотопного состава углерода и кислорода, что указывает на кинетическое фракционирование изотопов углерода и кислорода в процессе “захвата” CO_2 матриксом (рис. 7).

Важно, что направление изотопных сдвигов $10^3\text{Ln}\alpha(\text{O}(m)-\text{O}(0))$ и $10^3\text{Ln}\alpha(\text{C}(m)-\text{C}(0))$ не зависит от изотопных параметров анализируемого газа, т.е. эффект матрикса, в отличие от эффекта бланка, направлен в одну и ту же сторону — “удержания” молекул CO_2 , обогащенных тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O . Как минимум, можно предложить два варианта объяснения этого результата. Первый из них был предложен (Zha et al., 2010), которые предположили, что часть молекул CO_2 не успевает диффундировать сквозь слой вязкой ортофосфорной кислоты, и не попадает в свободное пространство виалы, откуда производится забор пробы при измерениях. Действительно, кинетическое фракционирование при диффузии молекул CO_2 сквозь слой кислоты может приводить к обогащению остающегося в кислоте газа молекулами CO_2 с более “тяжелым” изотопным составом. Однако стоит иметь в виду, что повышенная температура в зоне реакции (70°C) существенно снижает вязкость кислоты, а время реакции (2 ч) вполне достаточно для эффективного выхода газа даже из ее максимального объема (0.2 мл), применявшегося в наших экспериментах. Второй вариант — это частичная адсорбция CO_2 на поверхности твердых частиц, смоченных ортофосфорной кислотой. Данный процесс тоже может приводить

к обогащению адсорбированного газа тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O .

Чтобы проверить первый вариант, мы провели эксперимент с дополнительной партией образцов чистого карбоната КН-2, которые имели разные массы навесок — от ≈ 100 до ≈ 250 мкг с шагом около 50 мкг. Было приготовлено по 3 образца навесок каждой массы, в два из них добавлялось стандартное количество ортофосфорной кислоты (0.05 мл), а в третий — максимальное количество, применявшееся в данной работе (0.2 мл). Все остальные экспериментальные параметры были идентичны тем, при которых изучались силикат-карбонатные смеси и проводились калибровки площадей пиков. Результаты этого эксперимента приведены на рис. 8 в виде зависимости площади хроматографического пика от массы навески карбоната КН-2. Если бы потери анализируемого газа были связаны с диффузией в кислоте, мы получили бы для опытов с большим ее количеством зависимость, имеющую меньший наклон, чем зависимости, получаемые при использовании стандартного объема кислоты (подобно ситуации, отображенной на рис. 2а–2в). Однако, можно видеть, что в отсутствие силикатного матрикса мы получаем одни и те же количества анализируемого газа из одинаковых навесок карбоната, вне зависимости от объема добавленной кислоты. Следовательно, потеря и искажение изотопных параметров измеряемого газа связаны не с диффузией CO_2 в кислоте, и не с ее количеством, как полагалось ранее (Zha et al., 2010), а именно с присутствием частиц силикатного матрикса. Этот эффект не зависит от состава анализируемых карбонатов и всегда выражен в занижении измеряемых величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, поскольку адсорбируемый газ обогащен тяжелыми изотопами углерода и кислорода (рис. 7).

Влияние частиц матрикса, окруженных кислотой, неоднократно обсуждалось в работах по изучению селективного растворения смесей карбонатных минералов, прежде всего кальцита и доломита (Walters et al., 1972; Spotl, Wennemann, 2003; Rosenbaum, Sheppard, 1986; Liu et al., 2018; Du, Song, 2020; Sreenivasan et al., 2023). В качестве матрикса в этих экспериментах выступает доломит или другой карбонат с меньшей скоростью растворения, чем у кальцита. Например, высказывалось предположение, что часть CO_2 может теряться в виде микроскопических пузырьков, скапливающихся вокруг частиц матрикса в вязкой кислоте, для чего предлагалось применять микровибрацию платформы автосэмплера (Sreenivasan et al., 2023). Все эти работы проводятся при пониженных температурах, чтобы обеспечить растворение кальцита без кросс-контаминации доломитом, при которой кислота действительно является вязкой. Однако, если эффект матрикса связан с “пузырьковым”

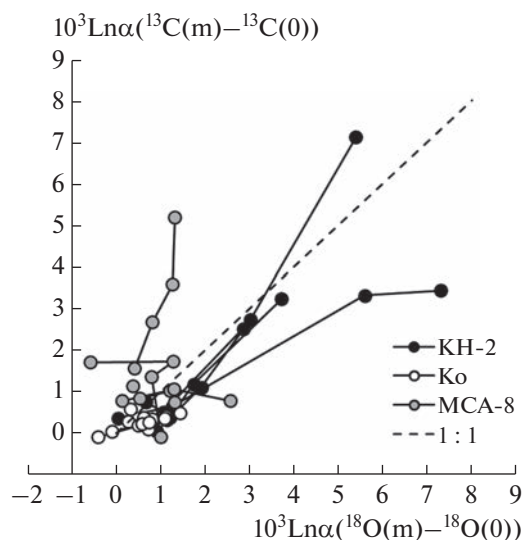


Рис. 7. Рассчитанное отклонение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от истинных значений в газе, который “теряется” образцом за счет влияния матрикса.

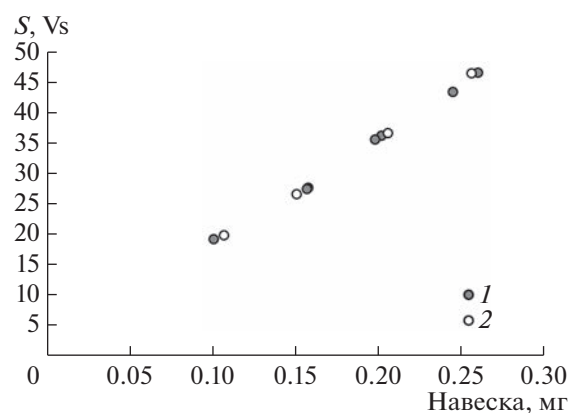


Рис. 8. Результаты эксперимента по влиянию объема ортофосфорной кислоты на количество выделяемого газа из чистых карбонатов: 1 — площади пика образцов, в которые было добавлено 0.05 мл кислоты, 2 — площади пика образцов, в которые добавляли 0.2 мл кислоты.

механизмом, то следует допустить, что между мелкими и крупными пузырьками CO_2 , выделяющимися при реакции кальцита с кислотой, существует изотопное фракционирование, причем тяжелые изотопы ^{13}C и ^{18}O должны концентрироваться в газе мелких пузырьков, что, на наш взгляд, мало вероятно.

Наблюдаемый нами эффект матрикса, в принципе, соответствует представлениям об адсорбции, при которой кинетические эффекты направлены в сторону уменьшения как величины $\delta^{13}\text{C}$, так и $\delta^{18}\text{O}$ в газе, покидающем зону матрикса, покрытого кислотой. Те же изотопные сдвиги мно-

гократно фиксировались при селективном растворении карбонатов для первых порций CO_2 , получаемых при растворении кальцита, когда масса матрикса в системе максимальна (Walters et al., 1972; Liu et al., 2018; Du, Song, 2020; Al-Assam et al., 1990; Baudrand et al., 2012), причем этот эффект не зависел от изотопного состава кальцита, применявшегося для составления экспериментальных смесей. Если принять во внимание, что эффект матрикса сопровождается существенным поглощением анализируемого газа, можно сделать вывод о ключевой роли поверхности раздела “матрикс—кислота—газ” в возникновении матричного эффекта. Для изучения этой интересной проблемы требуются дальнейшие эксперименты, например, с вариациями материала матрикса.

Роль изученных эффектов в искажении результатов анализа силикат-карбонатных смесей

Основные источники погрешностей, а также величины изотопных сдвигов, вызванные влиянием каждого из рассмотренных факторов, различны. Наименьшим является вклад нелинейности приборных измерений в области малых содержаний исследуемого газа. Он является постоянным для конкретных приборных настроек и конкретного состояния измерительной системы, его легко прокалибровать и учесть.

Эффект бланка существенно искажает изотопные параметры измеряемого газа в образцах, не влияя на точность определения содержаний. Он должен проявляться при анализе образцов с низким (1–5%) содержанием карбонатов, достигая первых промилле. Эффект матрикса, напротив, сильно влияет на определение содержаний карбоната в смеси, слабо сказываясь на результатах изотопных определений. При содержаниях карбоната менее 10% можно ожидать занижение результатов на 20%, а при содержании менее 5% — на 30–40%. Связанные с эффектом матрикса изотопные сдвиги всегда направлены в сторону обеднения анализируемого газа изотопами ^{13}C и ^{18}O , и эти сдвиги не столь значительны из-за слабого изотопного эффекта адсорбции. Иногда эффект матрикса может компенсироваться эффектом бланка, если последний направлен в противоположную сторону. Если же изотопные параметры ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) бланка существенно ниже таковых в образце, оба фактора складываются, и их взаимное влияние приводит к более резкому изотопному облегчению измеряемого газа. В нашем случае это наблюдается на примере смесей на основе КН-2 (рис. 4–7). Поскольку этот карбонат близок по изотопному составу к карбонатам морского осадочного происхождения (табл. 1), можно ожидать проявления аналитических ошибок при анализе пород, содержащих карбонатный материал с осадочными характеристиками.

Насколько это критично, можно показать на примере расчета изотопных сдвигов, сопровождающих процесс высокотемпературного разложения карбоната с типичными “осадочными” характеристиками (рис. 9). Мы рассчитали, каким образом изменились бы величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонате с изотопными параметрами КН-2 (табл. 1), если бы он претерпевал процесс разложения с отделением углекислоты (т.е. декарбонизацию) при 600°C , используя соответствующие уравнения фракционирования между кальцитом и CO_2 (Bottinga, 1968; Chacko, Deines, 2008). Вместе с расчетной кривой на диаграмму рис. 9 нанесены величины $\delta^{13}\text{C}^*$ и $\delta^{18}\text{O}^*$, измеренные в смесях, приготовленных на основе КН-2. Измеренные составы почти точно соответствуют расчетной кривой, т.е. эти данные можно ошибочно интерпретировать как результат высокотемпературного разложения осадочного карбоната с удалением CO_2 , с глубиной протекания процесса до 60%. На самом же деле мы имеем дело с артефактом, обусловленным эффектами бланка и силикатного матрикса во время проведения анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментов приводят к выводу о том, что общая погрешность изотопного анализа бедных карбонатом силикатных пород (до 10 вес. % в пересчете на CaCO_3) складывается из трех основных факторов: приборной нелинейности измерений малых количеств газа, эффекта бланка и эффекта силикатного матрикса. Каждый из этих эффектов можно учесть, но до определенной степени. Минимизация эффекта бланка может идти по пути уменьшения объема виал (Breitenbach, Bernasconi, 2011), или изменения условий прогрева образцов. Однако эффекты, связанные с влиянием матрикса, можно учесть, только если понять точный механизм взаимодействия поверхности матрикса с CO_2 . Очевидно, что игнорирование данных эффектов может существенно исказить результаты измерений и повлиять на их интерпретацию. На данный момент анализ силикатных пород с низким содержанием карбонатов не может быть проведен с той же точностью, что и анализ чистых карбонатов, по крайней мере, стандартными методами. Подходы к коррекции данных, основанные на измерении варьирующих навесок чистых карбонатных стандартов, а также использование очень больших навесок, не имеют смысла из-за возможного влияния матрикса и бланка. При содержании карбонатов в породе около 1–2%, отклонения от истинных значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ могут достигать первых промилле, а оценка содержания карбоната в породе по площади хроматографического пика может быть занижена до 40%.

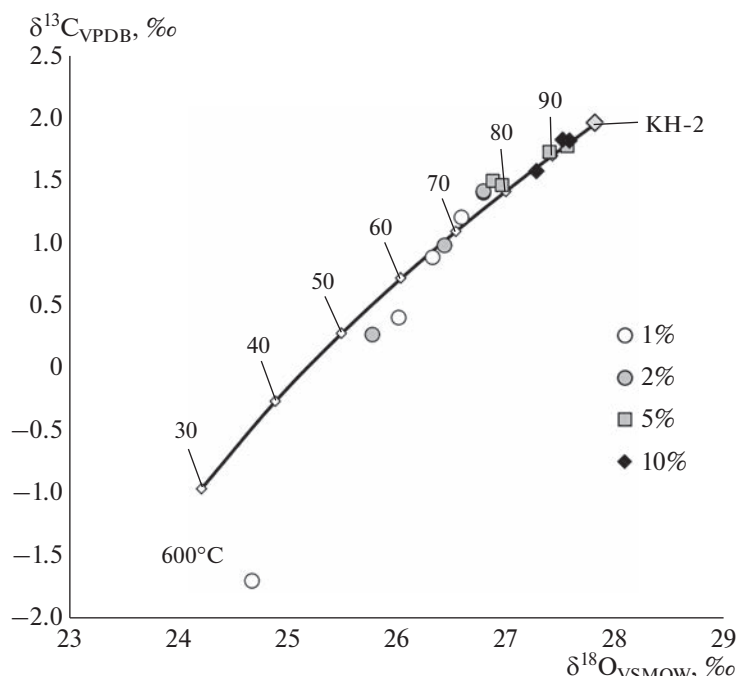


Рис. 9. Расчетная линия изменения изотопных параметров карбоната с составом KH-2 в процессе его разложения с удалением CO_2 при 600°C . Коэффициенты фракционирования изотопов углерода и кислорода в системе $\text{CO}_2\text{—CaCO}_3$ взяты согласно Bottinga (1968) и Chacko, Deines (2008). Цифры около линии — доля оставшегося карбоната после частичного разложения (в % от исходного). Точки — измеренный изотопный состав углерода и кислорода образцов силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе KH-2.

Безусловно, анализ силикатных пород с низким содержанием карбонатов требует особого подхода. Например — обязательной оценки нелинейности приборных измерений и принятия мер по минимизации вклада бланка: кроме особых требований к чистоте посуды и реактивов, рекомендуется проводить прогрев навесок образцов перед анализом. Эффект матрикса можно обнаружить, только если содержание карбоната в образце известно заранее, и при подозрении на проявление этого эффекта (т.е. дефицита анализируемого газа) необходимо иметь в виду возможное занижение измеренных величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Авторы благодарны научному редактору В.С. Севастьянову, Б.Г. Покровскому, анонимному рецензенту и В.Б. Полякову за конструктивные замечания, позволившие улучшить данную работу.

Работа проведена в рамках государственного задания ИГЕМ РАН, тема FMMN-2021-009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дубинина Е.О., Носова А.А., Авдеенко А.С. и др. (2010) Изотопная (Sr, Nd, O) систематика высоко-Sr-Ва гранитоидов позднемиоценовых интрузивов района Кавказских Минеральных Вод. *Петрология*. **18**(3), 227–256.
- Дубинина Е.О., Филимонова Л.Г., Коссова С.А. (2019) Изотопные ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) характеристики вкрап-
- ленной минерализации магматических пород Дукатского рудного поля (Северо-Восток России). *Геология рудных месторождений*. **61**(1), 39–51.
- Al-Aasm I.S., Taylor, B.E., South B. (1990) Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*. **80**, 119–125.
- Alt J.C., Shanks W.C. III. (2006) Stable isotope compositions of serpentinite seamounts in the Mariana forearc: Serpentinization processes, fluid sources and sulfur metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*. **242**, 272–285.
- Bastrikov V., Steen-Larsen H., Masson-Delmotte V., Gribanov K., Cattani O., Jouzel J., Zakharov V. (2014) Continuous measurements of atmospheric water vapour isotopes in western Siberia (Kourovka). *Atmospheric Measurement Techniques*. **7**.
<https://doi.org/10.5194/amt-7-1763-2014>
- Baudrand M., Aloisi G., Lécuyer C., Martineau F., Fourel F., Escarguel G., Blanc-Valleron M.-M., Rouchy J.-M., Grossi V. (2012) Semi-automatic determination of the carbon and oxygen stable isotope compositions of calcite and dolomite in natural mixtures. *Applied Geochemistry*. **27**, 257–265.
- Bottinga, Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.* **72**, 800–808.
- Brand W. (1996) High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry*. **31**(3), 225–35.
- Brand W.A. (2004) Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios. In *Handbook of Stable Isotope*.

- Analytical Techniques* (Eds. de Groot P.A.). Amsterdam: Elsevier, 835–858.
- Breitenbach S.F.M., Bernasconi S.M. (2011) Carbon and oxygen isotope analysis of small carbonate samples (20 to 100 µg) with a Gas-Bench II preparation device. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **25**(13), 1910–1914.
- Burman J., Gustafsson O., Segl M., Schmitz B. (2005) A simplified method of preparing phosphoric acid for stable isotope analyses of carbonates. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**(21), 3086–3088.
- Chacko T., Deines P. (2008) Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochim. Cosmoch. Acta.* **72**(15), 3642–3660.
- Du Y., Song H. (2020) Refined protocol for $\delta^{13}\text{C}$ analysis of calcite and dolomite in carbonate mixture samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **34**(10).
<https://doi.org/10.1002/rcm.8743>
- ESRL Global Monitoring Division (NOAA ESRL GMD), <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/>
- Fiebig J., Schöne B., Oschmann W. (2005) High-precision oxygen and carbon isotope analysis of very small (10–30 µg) amounts of carbonates using continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**(16), 2355–2358.
- Finnigan Gasbench II Operating Manual.* (2004) Thermo Electron Corporation: Bremen, Germany.
- Galimov E.M. (1991) Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation. *Geochim. Cosmoch. Acta.* **55**, 1697–1708.
- Giuliani A., Phillips D., Kamenetsky V.S., Fiorentini M.L., Farquhar J., Kendrick M.A. (2014) Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: A review. *Chemical Geology.* **374–375**, 61–83.
- Gruber N., Keeling C.D., Bacastow R.B., Guenther P.R., Lueker T.J., Wahlen M., Meijer H.A.J., Mook W.G., Stocker T.F. (1999) Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect. *Global Biogeochem. Cycles.* **13**(2), 307–335.
- Jacob H., Sonntag C. (1991) An 8-year record of the seasonal variation of 2H and 18O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany. *Tellus B.* **43**, 291–300.
- Liu X., Deng W., Wei G. (2018) Carbon and oxygen isotopic analyses of calcite in calcite-dolomite mixtures: Optimization of selective acid extraction. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **33**.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8365>
- McCrea J.M. (1950) On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *Journal of Chemical Physics.* **18**, 849–857.
- Nelson S.T. (2000) Sample vial influences on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratio analysis in continuous flow mass spectrometric applications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**(4), 293–297.
- Paul D., Skrzypek G., Fórizs I. (2007) Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales – a review. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **21**(18), 3006–3014.
- Paul D., Skrzypek G. (2007) Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry.* **262**, 180–186.
- Paul D., Skrzypek G. (2006) Flushing time and storage effects on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratios of sample using the Gasbench II technique. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 2033–2040.
- Révész K., Landwehr J. (2002) $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry: Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **16**, 2012–2114.
- Rosenbaum J.M., Sheppard S.M. (1986) An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochim. Cosmoch. Acta.* **50**, 1147–1150.
- Skrzypek G., Paul D. (2006) $\Delta^{13}\text{C}$ analyses of calcium carbonate: Comparison between the GasBench and elemental analyzer techniques. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 2915–2920.
- Spötl C., Vennemann T. (2003) Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**, 1004–1006.
- Sreenivasan S., Bera M.K., Samanta A. (2023) A simple but improved protocol for measuring carbon and oxygen isotope ratios of calcite in calcite-dolomite mixtures. *Applied Geochemistry.* **150**, 105600.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105600>
- Velivetskaya T., Ignatiev A., Gorbarenko S. (2009) Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **23**, 2391–2397.
- Wachter E.A., Hayes J.M. (1985) Exchange of oxygen isotopes in carbon dioxide-phosphoric acid systems. *Isot. Geosci.* **52**, 365–374.
- Walters L.J., Claypool G.E., Choquette P.W. (1972) Reaction rates and $\delta^{18}\text{O}$ variation for the carbonate-phosphoric acid preparation method. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **36**, 129–140.
- Werner R.A., Brand W.A. (2001) Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**(7), 501–519.
- Yong D., Song H. (2020) Refined protocol for the $\delta^{13}\text{C}$ analysis of calcite and dolomite in carbonate mixture samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **34**.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8743>
- Zha X.-P., Gong B., Zheng Y.-F., Chen Y.-X. (2017) Precise carbon isotopic ratio analyses of micro amounts of carbonate and non-carbonate in basalt using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **32**, 48–56.
- Zha X.-P., Zhao Y.-Y., Zheng Y.-F. (2010) An online method combining a Gasbench-II with continuous flow isotope ratio mass spectrometry to determine the content and isotopic compositions of minor amount of carbonate in silicate rocks. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **24**, 2217–2226.
- Zhao Z.-F., Zheng Y.-F., Wei C.-S., Gong B. (2001) Carbon concentration and isotope composition of granites from Southeast China. *Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C.* **26**, 821–833.
- Zheng Y.-F., Gong B., Li Y., Wang Z., Fu B. (2000) Carbon concentrations and isotopic ratios of eclogites from the Dabie and Sulu terranes in China. *Chemical Geology.* **168**, 291–305.
- Zheng Y.-F., Gong B., Zhao Z.-F., Fu B., Li Y.-L. (2003) Two types of gneisses associated with eclogite at Shuanghe in the Dabie terrane: Carbon isotope, zircon U-Pb dating and oxygen isotope. *Lithos.* **70**, 321–343.