

ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ АЗОТА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В.Ф.Волынец, И.К.Задорожный, К.П.Флоренский

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

Основой для развития работ по азоту была высказанная еще в 1912 г. Вернадским точка зрения: «Можно предположить нахождение азота в алюмосиликатах в виде изоморфной подмеси аммонийных соединений алюмосиликатов» [1]. Это предположение полностью подтвердилось работами Виноградова с сотрудниками в СССР [2–6], Влотцка в ФРГ [7] и Стивенсона в США [8].

В настоящее время можно уверенно различать несколько форм нахождения азота в силикатах. Кроме молекулярного азота, сорбированного на поверхности зерен и входящего в состав газовых включений, имеется азот, более или менее крепко связанный в решетке силикатных минералов. Ввиду этого, выделение и оценка содержания общего азота в породах представляет определенные методические трудности, которые могут приводить к ошибкам. В табл. 1 показаны результаты определения общего содержания азота в одном и том же дуните Джексон Каунти тремя разными термическими методами. Расхождение результатов достигает двух порядков.

Наиболее приемлемым методом для выделения химически связанного азота является способ разложения пород кислотами при нагреве. Этим методом были получены разными авторами удовлетворительно совпадающие результаты.

**Содержание азота в дуните Джексон Каунти (Jackson County)
по данным разных авторов**

Метод выделения	Содержание азота, мм ³ /г*	Литература
Смешивали 10 г породы с равным количеством CuO, нагревали до красного каления и выдерживали в течение 4–5 час	45	[9]
Образец смешивали с CuO, обезгаживали при 100°, нагревали до 950° и выдерживали в течение нескольких часов	1,8	[10]
Образцы плавил в высокочастотном контуре при температуре ~1500° (подробное описание отсутствует)	0,4	[11]

* Содержание азота 1 г/т соответствует 0,8 мм³/г.

В результате кислотного разложения азот определяется в виде иона NH₄⁺ независимо от того, находился ли он в такой именно форме в породе или образовался в процессе выделения из нее. Несомненно лишь то, что первоначальной формой азота должен быть анион N³⁻, который способен образовывать то или иное химическое соединение в зависимости от ближайшего окружения.

Анализ наиболее достоверных опубликованных данных позволяет сравнить отношения концентраций связанного и молекулярного азота (табл. 2).

Таблица 2

**Содержание химически связанного [7] и молекулярного азота [13]
в силикатных минералах**

Минерал	Число образцов	N – N ₃ , г/т	Число образцов	N ₂ , г/т
Биотит	13	33	7	1,4
Плагиоклаз	12	22	5	5,0
Ортоклаз	12	18	6	6,0
Кварц	12	13	10	3,9
Мусковит	4	60	1	1,4

Как следует из табл. 2, химически связанный азот составляет основную массу общего азота в изученных минералах.

Содержание химически связанного азота в основных типах пород и метеоритов представлено в табл. 3. В земных изверженных породах наиболее обогащенными оказываются базальты, а минимальное содержание наблюдается в дунитах. Формы

нахождения азота в этих породах наименее изучены. Особое место занимает аммиачный азот, связанный с биосферой и существенно обогащающий осадочные породы. Исходя из общих соображений, следует думать, что основная масса азота в магматических породах находится в форме NH_4^+ , который может изоморфно входить в решетку силикатных минералов, замещая ион K^+ вследствие близости их ионных радиусов (1,33 и 1,43 Å соответственно). Возможность этого была показана нашими исследованиями щелочных пород Ловозерского массива [5] и данными Влотцка для осадочных пород [7] (рис. 1). Прямым подтверждением этой связи является образование природного аммониевого полевого шпата баддингтонита ($\text{NH}_4\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) — с содержанием «условного» $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ более 7% наряду с 0,5% K_2O [14] — в результате гидротермального изменения KAlSi_3O_8 растворами с высокой концентрацией иона NH_4^+ . Ион аммония также обнаружен в мусковитах методом инфракрасной спектроскопии [15].

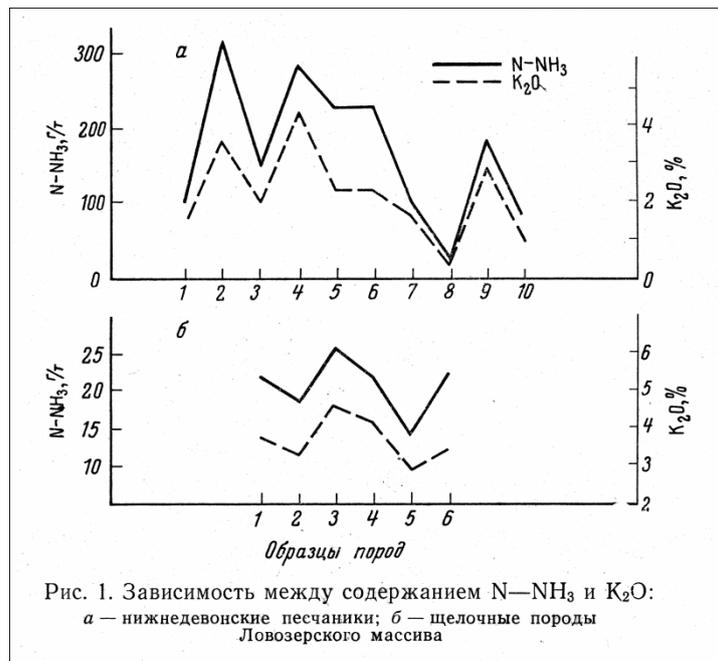
В настоящее время опубликовано весьма ограниченное число анализов по изотопному составу азота в природных объектах. Однако имеющиеся данные позволяют уже сделать некоторые предварительные выводы о перспективности использования изотопных отношений азота при изучении природных процессов.

Изотопный состав азота изучали на масс-спектрометре относительным методом измерения с ошибкой 0,5–1%. В качестве эталона использовали воздушный азот, изотопный состав которого принимали $\text{N}^{15} = 0,365\%$; $\text{N}^{14} = 99,635\%$. Как показали исследования Долла и др. [16], изотопный состав воздушного азота оставался постоянным по высоте вплоть до 50 км. Азот, растворенный в морской воде, до глубины несколько километров сохраняет тот же изотопный состав, что и воздушный азот.

Таблица 3

**Средние содержания связанного азота в основных типах пород
и метеоритов**

Порода	Число образцов	Среднее содержание $\text{N} - \text{NH}_3$, г/т	Литература
Метеориты:			
каменные	15	20	[3, 13]
железные	12	79	[3]
Базальты	37	39	[3, 7]
Дуниты	13	14	[3]
Граниты	66	25	[3, 7]
Осадочные породы (вычисленное)	—	500	[7]



Рассмотрим опубликованные данные по изотопному составу азота в природных объектах. В табл. 4 представлены данные по изотопному составу азота изверженных пород.

Таблица 4

Изотопный состав азота изверженных пород [10]

Порода	Содержание азота, мм ³ /г	δ N ¹⁵ , ‰	Порода	Содержание азота, мм ³ /г	δ N ¹⁵ , ‰
Риолит	49,0	-15,6	Оливин	17,0	+6,9
Андезит	18,7	-11,8	Гранит	7,1	+8,0
Трахит	16,0	-1,1	Оливин	2,5	+9,9
Базальт	17,0	+5,0	Обсидиан	2,6	+30,9
»	15,0	-0,2	Дунит	1,8	+5,5

Изотопные сдвиги в изученных породах варьируют в пределах от -15,6 до +30,9‰ при максимальном различии 46,5‰. Любопытно отметить, что не наблюдается какой-либо корреляции с составом и генезисом магматической породы, в то время как с уменьшением содержания азота в породах замечается увеличение концентрации тяжелого изотопа N¹⁵.

В противоположность магматическим породам, содержащим около $n \cdot 10^{-3}$ вес. % азота, породы биогенного типа содержат от 0, n до n % азота, т. е. на 2–3 порядка выше. Хорошо известный процесс концентрации азота живым веществом сказывается здесь в полной мере. Если свести все известные данные в одну таблицу, то достаточно четко выявляется зависимость изотопного состава от характера биогенных источников азота (рис. 2), несмотря на то, что общий разброс изотопных отношений невелик и укладывается в 30‰.

Особенно интересно обратить внимание на соотношение изотопов азота в нефти и связанных с ней горючих газах. В то время как все изученные пробы нефти показали обогащение изотопом N^{15} , генетически связанные с ней природные газы показывают обеднение этим изотопом. Природные горючие газы, дающие обогащение N^{15} , в большинстве случаев оказываются лишенными непосредственной связи с нефтью или авторы не дают геохимических характеристик горючих газов, что затрудняет их классификацию.



Рис. 2. Изотопные отношения азота в органогенных породах:
 1 — живое вещество [11, 12, 17]; 2 — уголь [11, 17—19]; 3 — нефть [11, 17, 19—21]; 4 — сланцы [21, 22]; 5 — природный газ [17, 20—23]

Небольшое число определений связанного азота в сланцах также показало обогащение изотопом N^{15} , что может указывать на родственное течение процесса их формирования. В отличие от нефти и сланцев природные угли показывают как обогащение, так и обеднение N^{15} , причем, хотя авторы и отмечают, что пробы углей, содержащих облегченный азот, относятся к мелу, а утяжеленный — к карбону, вряд ли здесь следует искать возрастную зависимость.

В геохимии природных газов неоднократно обращалось внимание на ряд выводов, которые можно получить при совместном изучении инертных газов и молекулярного азота, который ведет себя почти как инертный газ. Это представляет собою один из частных случаев изучения аналогичных рядов элементов и их изотопов или «пар» элементов, как их называет А.П.Виноградов. Естественно, что чем шире может быть продлен такой аналогичный ряд, тем более сложные зависимости могут быть раскрыты в нем. Так,

сопоставление изотопного состава аргона и азота в горючих газах, полученное в результате обработки данных Гёринга [23], показывает наличие связи между ними, при которой как будто бы с увеличением содержания радиогенного аргона уменьшается концентрация N^{15} (рис. 3).

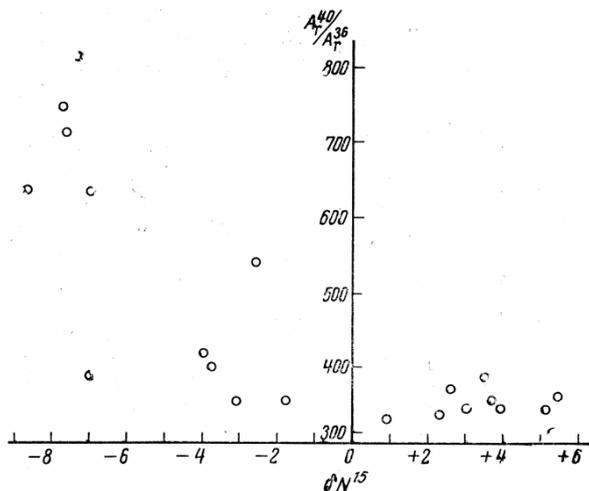


Рис. 3. Зависимость концентрации N^{15} от изотопного состава аргона

До сих пор вопрос о происхождении азота хлористого аммония вулканических возгонов остается неясным. По-видимому, он встречается в нескольких генетических типах. Так, наряду с аммиаком глубинного происхождения в некоторых случаях явно встречаются возгоны, образованные при разложении органических остатков под воздействием высоких температур. Как показали наши прямые эксперименты [3], синтез аммиака на лаве также не исключается (табл. 5).

Первая группа из четырех образцов представляет возгоны со дна или гребня действующих вулканов и, вероятно, связана с азотом глубинного происхождения. Вторая группа (четыре образца) представляет наиболее мощно выраженные отложения нашатыря на лавовых потоках, генезис которого наиболее спорен. Так, Набоко [24] связывает их с разложением органического вещества, а Пийп [25] — с синтезом аммиака за счет воздушного азота. Наряду с этим нами были получены данные, которые указывают, что исходный изотопный состав аммонийного азота в вулканах подвергается вторичным изменениям. Из анализов химического состава паровых струй Южной Камчатки было получено, что с увеличением степени окисленности вод уменьшается концентрация изотопа N^{15} . Так, сернокислый аммоний из низкотемпературных фумарол Южной Камчатки дает самое низкое содержание N^{15} (последние три образца).

Изотопный состав азота вулканических возгонов

Соединение	Вулкан	δN^{15} , ‰	Литература	
NH ₄ Cl	Везувий (возгоны из кратера)	+11,5	[18]	
»	Этна (» » »)	+11,0	[18]	
»	Парикутин (» » »)	+13,0	[17]	
»	Камчатка (гребень побочного кратера)	+13,0	Наши данные	
»	Ключевская сопка (возгоны на лавовых потоках)	+2,0		» »
»	То же	-5,0		» »
»	» »	-8,0		» »
»	» »	-10,0		» »
(NH ₄) ₂ SO ₄	Южная Камчатка, хр. Камбальный, гидрофумаролы	-25,0	» »	
»	То же	-26,0	» »	
»	» »	-31,0	» »	

Как известно, в процессе неполного окисления аммонийного азота до молекулярного происходит фракционирование изотопов азота, при котором молекулярный азот обогащается тяжелым изотопом N¹⁵, а оставшийся аммиак обедняется им: Коэффициент разделения в этом процессе при 0° составляет 0,953 [26]. Соответственно изотопный анализ свободного молекулярного азота из термального источника Беппи Спай (Япония) показал обогащение его тяжелым изотопом N¹⁵, достигающее +26,7‰ [27]. Наши данные по связанному азоту паровых струй хорошо соответствуют предполагаемому процессу окисления.

Важным индикатором ряда геохимических процессов может служить не только изотопное изучение состава связанного азота, но и общее его содержание. Поэтому, несмотря на полное отсутствие данных по изотопному составу азота метаморфических пород, изученное нами [6] направленное изменение в содержании азота при метаморфизме позволяет предположить перспективность изучения поведения изотопов в этом процессе. Степень метаморфизма осадочных пород хорошо коррелирует с содержанием связанного азота. Из табл. 6 видно, что в процессе метаморфизма одной свиты осадочных пород содержание N-NH₃ уменьшается примерно в 10 раз.

Дальнейшее развитие процесса позволяет различать пара- и орто-гнейсы по содержанию азота (табл. 7).

Содержание N–NH₃ в метаморфических породах Мугоджар

Порода	Число образцов	N–NH ₃ , г/т
Слабометаморфизированные породы	5	326
Верхняя и средняя метаморфические серии	5	114
Нижняя метаморфическая серия	5	36

Среднее содержание N–NH₃ в орто- и парапородах

Порода	Число образцов	N–NH ₃ , г/т	Литература
Ортогнейсы	4	23	[6]
»	4	18	[7]
Парагнейсы	15	48	[6]
»	8	47	[7]

Из табл. 7 видно, что парагнейсы содержат в среднем в два раза больше связанного азота, чем ортогнейсы. По азоту удастся также хорошо расчленить немые метаморфические толщи графитистых кварцитов и так далее.

Направленное изменение содержания азота в ряде геохимических процессов, большие сдвиги в изотопном отношении азота, наблюдаемые в исследованных объектах, его прочная связь в решетках минералов и повсеместное распространение в силикатных породах дают основание ожидать, что изотопные отношения азота найдут широкое применение в геохимических исследованиях.

Поступила в редакцию

24 января 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. О газовом обмене Земной коры. Изв. Импер. АН, 1912, стр. 159.
2. Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, М., 1959.
3. Виноградов А.П., Флоренский К.П., Вольнец В.Ф. Аммиак в метеоритах и изверженных горных породах. — Геохимия, №10, 1963.
4. Виноградов А.П. Газовый режим Земли. — В сб.: Химия Земной коры, т. II. Изд-во «Наука», М., 1964.

5. *Волынец В.Ф., Фридман А.И.* Связанный азот в породах Хибинского щелочного массива. — Изв. высш. уч. зав. Геология и разведка, №7, 1965.
6. *Миловский А.В., Волынец В.Ф.* Азот в метаморфических породах. — Геохимия, №8, 1966.
7. *Wlotzka F.* Untersuchungen zur geochemie des stickstoffs. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 24, №3/2, 1961.
8. *Stevenson F.J.* Chemical state of the nitrogen in rocks. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 26, 797, 1962.
9. *Lord Rayleigh.* Nitrogen, argon and neon in the earth's crust with application to cosmology. — Proic. Roy. Soc., A170, 451, 1939.
10. *Mayne K.I.* Natural variations in the hitrogen isotope abundance ratio in igneous rocks. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 12, №3, 1957.
11. *Hoering T.* Variations in the nitrogen isotope abundance. — Nuclear processes in geologic settings, proceedings of the second conference peuncylvania state University Nat. Acad. Sci. — Nat. Res. Council Rev., 400, p. 39, 1956.
12. *Goguel R.* Die chemische zusammensetzung der in den mineralen einiger granite und ihre pegmatite eingeschlossenen gase and flussigkeiten. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 27, №2, 1963.
13. *Konig H., Kell K, Hintenberger H., Wlotzka F., Begeiann F.* Untersuchungen an steinmeteoriten mit extremi hoheni Edelgasgehalt. I Der Chondrit Pantar. — Z. Naturforsch., 16a, 1961.
14. *Barker D.S.* Amoniuin in alcolifeldspars. — Amer. mineralogist, v. 49, №7–8, 1964.
15. *Vedder W.* Ammonium in muskovite. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 29, №4. 1965.
16. *Dole M., Lane G.A., Rudd D.P., Zaukelies D.A.* Isotopic compositions of atmospheric oxygen and nitrogen. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 6, №1, 1954.
17. *Hoering T.* Variations in nitrogen-15 abundance in naturally occuring substances. — Science, v. 122, №182, 1955.
18. *Parwell A., Ryhage R., Wickman F.E.* Natural variations in the relative abundance of the nitrogen isotopes. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 11, №3, 1957.
19. *Smith P.V., Hudson B.E.* Abundance of N¹⁵ in the nitrogen present in crude oil and coal. — Science, v. 113, №2942, 1951.
20. *Hoering T.S., Moore H.E.* The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oilus. — Geochim. et cosmochim. acta, 13, №2, 1958.
21. *Hoering T.S., Moore H.E.* Изменение отношения N¹⁵: N¹⁴ в нефтяных и глинистых сланцах. — В сб.: Геохимический симпозиум при V Всемирном нефтяном конгрессе. Гостоптехиздат, М., 1960.
22. *Pilot J.* Uber die massenspectrometriscche isotopenanalyse an stickstoff aus erdgasen und gesteinen. Kerneenergie, v. 6 (12), 1963.

23. *Hoering T.S., Moore H.E.* Азот, неон, аргон, криптон и ксенон в природном газе. — В сб.: Геохимический симпозиум при V Всемирном нефтяном конгрессе. Гостоптехиздат, М., 1960.
24. *Набоко С.И.* Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. — Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 16, 1959.
25. *Пуйн Б.И.* Ключевская Сопка и ее извержения в 1944–1945 гг. и в прошлом. — Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 11, 1956.
26. *Riohei Nakaue.* Fractionation of nitrogen isotopes by oxidation of ammonium ion. — Repts. Scient. Res. Inst., v. 34, №3, 1958 (CA 53:19614e).
27. *Hiroshi Kawakami.* Gases dissolved in hot-spring waters. — Onken Kiyo, v. 12, 1, 1960 (CA 54:16699d).

ON THE ISOTOPIC NITROGEN COMPOSITION IN THE CRUST OF THE EARTH

V.F.VOLYNETZ, I.K.ZADOROZHNY, K.P.FLORENSKY

*V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, USSR Academy of Sciences,
Moscow*

Available data on the nitrogen isotope composition in igneous and organogenic rocks and volcanic sublimations are considered taking into account the occurrence forms of nitrogen in silicate rocks.