

Литература

1. Егоров Л.С. Щелочно-ультраосновной магматизм и его минералогения // Геология рудных месторождений. 1985. № 4, С. 24-40.
2. Соболев А.В., Каменецкий В.С., Кононкова Н.Н. Новые данные по петрологии сибирских меймечитов // Геохимия. 1991. № 8. С. 1084-1094.
3. Arndt N., Lehnert V., Vasiliev Yu. Meimechites: Highly magnesian lithosphere-contaminated alkaline magmas from deep subcontinental mantle // Lithos. 1995. V.34. P. 41-59.
4. Пасс И.Т. Мелилитовые породы щелочно-ультраосновных комплексов северо-запада Сибири: петрохимия, геохимия, генезис // Геохимия. 2000. № 10. С. 1098-1108.
5. Nash W.P., Crecraft H.R. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V.49. N° 11. P. 2309-2322.
6. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution // Blackwell, Oxford. 1985.
7. Barth M.G., McDonough W.F. and Rudnik R.L. Tracing the budget of Nb and Ta in the continental crust // Chem. Geology. 2000. V. 165. P. 197-213.

НОВЫЕ КАЛИБРОВКИ УГЛЕРОДНЫХ И КИСЛОРОДНЫХ ИЗОТОПНЫХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ (КАРБОНАТЫ, ГРАФИТ, МАГНЕТИТ)

Поляков В.Б.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московской обл.,
polyakov@iem.ac.ru*

Корректное применение методов геохимии стабильных изотопных для целей оценки температур и механизмов образования щелочных пород требует тщательной калибровки используемых геотермометров. В последнее десятилетие прошлого столетия и в начале нынешнего были подвергнуты ревизии прежние калибровки геотермометров, основанные на работах 60-х и 70-х годов. При этом использование новых методов, как экспериментальных, так и теоретических, позволило существенно уточнить температурные зависимости равновесных изотопных факторов для карбонатов, магнетита, графита, минералов наиболее важных с точки зрения применения стабильных изотопов в геохимии щелочных пород. В настоящем сообщении мы рассмотрим новые калибровки геотермометров, включающие данные минералы, и приведем примеры влияния калибровки на оценку температур кристаллизации щелочных пород.

Калибровка кальцит-графитового геотермометра. Кальцит-графитовый геотермометр является наиболее популярным углеродным изотопным геотермометром. Известны различные калибровки кальцит-графитового геотермометра. Ниже дан краткий обзор существующих калибровок.

Все методы калибровки геотермометров могут быть разбиты на три основные группы [1,2]:

1. лабораторный, связанный с проведением реакции изотопного обмена [3,4];
2. эмпирический, включающий измерение изотопных составов сосуществующих в природных условиях минералов и последующую калибровку по минеральным геотермометрам [5,6];
3. теоретический, заключающийся в расчете равновесных изотопных констант (β -факторов) по спектроскопическим данным с использованием тех или иных моделей спектров и/или межатомных потенциалов [7-9].

Существуют и другие более специфические методы: полуэмпирический метод [10-12] для изотопов кислорода ряда минералов; определения β -факторов по теплоемкости для простых веществ [13]; определение β -факторов элементов, имеющих мессбауэровский изотоп, по температурному сдвигу в спектрах Мессбауэра [14-15] или по данным неупругого

рассеяния рентгеновских лучей в экспериментах с использованием синхротронного излучения [16].

Ни один из методов не может быть признан абсолютным, каждый обладает преимуществами и недостатками. Только совпадение результатов, полученных разными методами, обеспечивает надежность найденных изотопных констант и соответствующих калибровок геотермометра.

Для кальцит-графитового геотермометра были использованы все три основных метода, а также метод определения β -факторов графита по теплоемкости. Различные калибровки графит-кальцитового геотермометра приведены на рис. 1.

Полностью лабораторная экспериментальная калибровка была выполнена по результатам лабораторных экспериментов по углеродному изотопному обмену между графитом и CO_2 и кальцитом и CO_2 , для определения коэффициента фракционирования кальцит-графит [17]. Как следует из рис. 1, эта калибровка существенно отличается от калибровок, полученных другими исследователями. Чтобы достичь высокой степени обмена, эксперименты провели в условиях недостатка углекислоты. По-видимому, наблюдаемый коэффициент изотопного фракционирования в условиях экспериментов [17] соответствует обмену между поверхностью зерен графита и углекислым газом и отличается от объемного коэффициента фракционирования графит- CO_2 .

Экспериментально-теоретическая калибровка. Chacko et al. [18] основана на тщательном эксперименте по углеродному изотопному обмену между кальцитом и CO_2 . На основании этих экспериментов и данных рамановской и ИК спектроскопии по кальциту и углекислому газу была представлена спектральная модель типа Киффер и рассчитаны β -факторы кальцита и углекислого газа. Модель хорошо описывает наблюдаемые экспериментальные данные по фракционированию изотопов углерода в системе кальцит- CO_2 как при высоких, так и низких температурах. Для калибровки кальцит-графитового геотермометра Chacko et al. [18] использовали полученные ими β -факторы кальцита и β -факторы графита, рассчитанные в Bottinga [19]. Поляков и Харлашина [13] для калибровки графит-кальцитового геотермометра использовали наряду с β -факторами кальцита, найденными в [18], β -факторы графита, рассчитанные по экспериментальным значениям теплоемкости. Небольшая разница (до 0.4%) между β -факторами, рассчитанными в [19], и β -факторами, найденными в [13] по теплоемкости графита, приводят к разнице в значениях температуры, определяемой по этим геотермометрам до 25°C (Рис. 1). Другой особенностью калибровки, предложенной

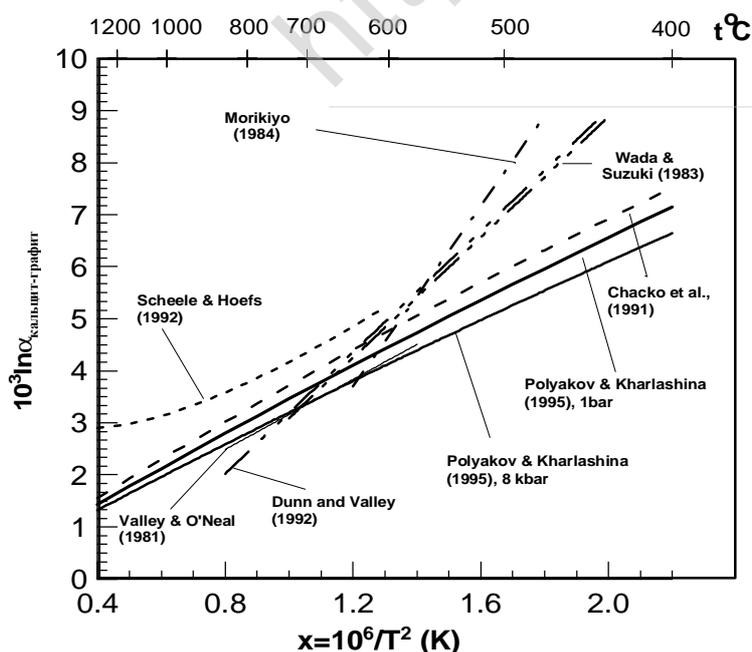


Рис. 1. Калибровка геотермометра кальцит-графит.

Поляковым и Харлашиной [13], является возможность учета давления, что позволило согласовать калибровку [13] с эмпирической калибровкой Valley and O'Neal [20].

Многочисленные эмпирические калибровки можно разделить на два класса, калибровки, использующие только образцы кальцита и графита с температурами образования выше 600°C [20,21] и калибровки при которых использованы образцы кальцита и графита, температура образования которых по минеральным геотермометрам ниже 600°C [2,22,23]. Эмпирические калибровки (Рис.1), использующие низкотемпературные образцы, отличаются существенно более высокими значениями абсолютной величины производной логарифма изотопного углеродного сдвига между кальцитом и графитом от температуры. При температурах ниже 600°C в природных условиях равновесие между кальцитом и графитом не достигается из-за инертности графита к изотопному обмену [18]. Вследствие этого, эмпирические калибровки при этих температурах приводят к неверным результатам. С другой стороны хорошее согласие между эмпирическими калибровками [20,21] с одной стороны и теоретико-эмпирическими калибровками [13,18] с другой стороны свидетельствует о корректности этих калибровок, полученных различными методами.

Напомним, что коэффициент разделения может быть выражен через β -факторы:

$$\ln a_{A-B} = \ln b_A - \ln b_B \quad (1)$$

Для последующего анализа температур кристаллизации карбонатитов удобно иметь аналитические выражения для β -факторов кальцита и графита по данным [13,18, 24] ($x=T^2/10^6$):

$$10^3 \ln b_{\text{графит}} = 21.469x - 1.2488x^2 + 8.7502 \times 10^{-2} x^3 - 4.0054 \times 10^{-3} x^4 + 8.3596 \times 10^{-5} x^6 \quad (2)$$

$$10^3 \ln b_{^{13}\text{C кальцит}} = 25.134x - 1.47779x^2 + 0.108598x^3 - 5.37424 \times 10^{-3} x^4 + 1.16972 \times 10^{-4} x^5 \quad (3)$$

$$10^3 \ln b_{^{18}\text{O кальцит}} = 11.781x - 0.420x^2 + 0.0158x^3 \quad (4)$$

Уравнения (2) и (3) справедливы при $T > 300$ К, а уравнение (4) при $T > 400$ К

Калибровка геотермометров, включающих магнетит. Геотермометры, включающие магнетит? являются одними из наиболее распространенных геотермометров. Однако, несмотря на высокий интерес к таким геотермометрам, наблюдается существенное различие между калибровками, полученными разными авторами. [9, 11,12, 24, 25]. Наиболее полное исследование было предпринято недавно Cole et al. [26], которое включает как экспериментальное исследование равновесного фракционирования магнетит-вода, так и теоретический расчет $\beta^{18}\text{O}$ -факторов магнетита с использованием методики, основанной на термодинамической теории возмущений [15] (Рис.2). Интересно отметить, что в [26] наблюдалось расхождение между экспериментом и теорией. Как оказалось, это расхождение было обусловлено неточностью в данных по оценке температурного сдвига в мессбауэровских спектрах, которая была использована в расчетах. Если использовать результаты по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [27], то согласие эксперимента и теории становится хорошим (Рис. 2). Для магнетита получено полиномиальное разложение $T > 300$ К:

$$10^3 \ln b_{^{18}\text{O магнетит}} = 6.26700x - 0.04933x^2 + 0.00029517x^3; \quad x = 10^6 / T^2 \quad (5)$$

Применение для оценки температур кристаллизации карбонатитов.

Полиномиальные выражения (2) – (5) позволяют получить следующие температурные зависимости для двух геотермометров:

$$10^3 \ln a_{\text{кальцит-графит}} = 3.665 - 0.2229x^2 + 0.02109x^3 - 1.3688 \times 10^{-3} x^4 + 3.3376 \times 10^{-5} x^5 \quad (6)$$

$$10^3 a_{\text{кальцит-магнетит}} = 5.514x - 0.469x^2 + 0.0155x^3 \quad (7)$$

Применение геотермометров (6) и (7) для оценки температур кристаллизации мы проведем на примере карбонатитов Черниговского массива. Для этого воспользуемся работой [28], в которой проведен тщательный анализ изотопного состава минералов Черниговского массива.

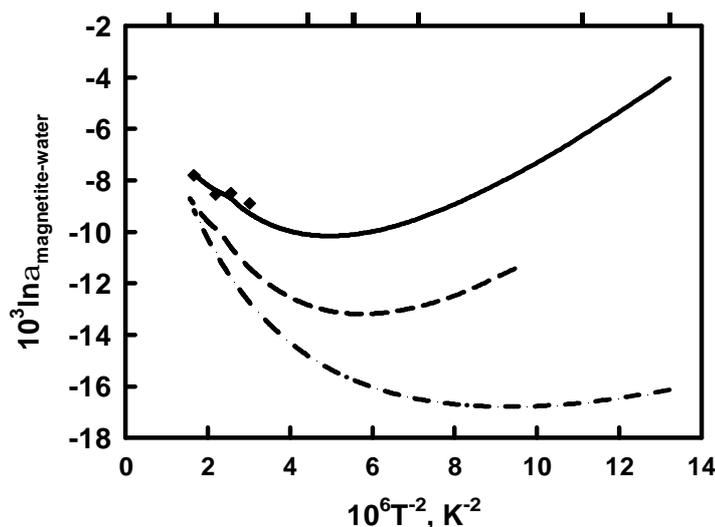


Рис. 2. Фракционирование изотопов кислорода в системе магнетит-вода.
 Сплошная линия – расчет с использованием данных [27]. Штрих-пунктирная линия – расчет с использованием данных мессбауэровской спектроскопии [26]. Пунктир по данным [24]. Залитые ромбы – экспериментальные данные [26].

Непосредственное сравнение новых калибровок геотермометров со старыми проведено в последних четырех колонках Табл. 1, которая построена по оригинальным данным Табл. 2 в [28].

Таблица 1. Сравнение различных калибровок при оценке температур кристаллизации карбонатитов*

Порода	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)		$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)		t, °C по геотермометрам			
	магнетит	кальцит	графит	кальцит	кальцит-магнетит		кальцит-графит	
					старая калибровка	новая калибровка	старая калибровка	новая калибровка
Альквивит	0.3	5.9	-9.4	-8.6	693	670	1050	>1500
Бефорсит	0.8	7.4	-9.5	-4.9	600	590	830	780
Севит	2.8	9.9	-12.1	-3.8	564	555	548	350
Альквивит	2.3	6.1		-5.1	876	895		
Фоскорит	2.1	10.4		-5.8	-	480		
Карбонатит оливин- кальцитовый			-9.1	-5.6			701	720
			-9.0	-6.1			775	820
			-9.2	5.2			662	650
Карбонатит доломит- кальцитовый			-8.8	-6.8			855	1050

* изотопные данные взяты из табл. 2 статьи Кривдика и др. [28]

Сравнение старых и новых калибровок геотермометров кальцит-магнетит и кальцит-графит показывает, что новые калибровки для кислородного изотопного геотермометра кальцит-графит дают примерно те же температуры для кристаллизации карбонатитов, что и прежние калибровки этого геотермометра. В целом следует отметить, что температуры, даваемые магнетит-кальцитовым геотермометром соответствуют интервалу 550 – 900°C и, по-видимому, отражает равновесные условия формирования данных минералов. Исключение представляет фоскорит.

Кальцит-графитовый геотермометр дает значительно больший разброс температур. Разумные оценки температур кристаллизации характерны для образцов, имеющих “мантийный” изотопный состав углерода карбонатов. В тех случаях, когда наблюдается существенное отклонение углеродного изотопного состава карбонатов от “мантийных”

изотопное равновесие между кальцитом и графитом не достигается, что и отражается на “показаниях” геотермометра кальцит-графит.

Литература

1. Kyser T.K. (1987): *Mineralogical Association of Canada Short Course*. **13**, 1 – 84.
2. Chacko T. *Mineralogical Association of Canada Short Course*. **21**, 357-384, 1993.
3. Northrop D.A. and Clayton R.N. *J. Geol.* **74**, 174-196, 1966.
4. Suzuoki T. and Epstein S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1229 – 1240, 1976
5. Wada H. and Suzuki K. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **47**, 697- 706, 1983.
6. Valley J.W. *Reviews in Mineralogy* **16** 445 – 489, 1986.
7. Urey H.C. *J. Chem. Soc. (London)*, 562-581, 1947.
8. Bigeleisen J. and Mayer M.G. *J. Chem. Phys.* **15**, 261-267, 1947.
9. Kieffer S.W. *Rev. Geophys. Space Phys.* **20**, 827-849, 1982
10. Schütze H. *Chem. Erde* **39**, 321 – 341, 1980
11. Richter R. and Hoernes S. (1988) *Chem. Erde* **48**, 1 – 18..
12. Zheng Y.-F. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2299-2307, 1991.
13. Polyakov V.B. and Kharlashina N.N. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2561-2572, 1995
14. Polyakov V.B. (1997) *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4213 – 4217.
15. Polyakov V.B. and Mineev S.D. (2000) *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**, 849 – 865
16. Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R.N., Hu G. and Mineev K.S. (2005) *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5531–5536.
17. Scheele N. and Hoefs J. (1992) *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 35-45
18. Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., and Goldsmith J.R. (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2867 - 2882.
19. Bottinga Y. (1969) *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 49-64.; *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 301-307.
20. Valley J.W. and O'Neil J.R. (1981) *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 411-419.
21. Kitchen N.E. and Valley J.W. (1995) *J. Metamorph. Geol.* **13**, 577-594
22. Morikyo T. (1984) *Contrib. Mineral. Petrol.* **87**, 251 – 259.
23. Dunn S.R. and Valley J.W. (1992) *J. Metamorph. Geol.* **10**, 487-501.
24. Clayton R.N. and Kieffer S.W. (1991) In: *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute To Samuel Epstein*. (eds. H.P.Taylor, Jr., J.R.O'Neil and I.R.Kaplan) pp. 3-10., Lancaster Press.
25. Becker R. H. (1971) Carbon and oxygen isotope ratios in iron-formation and associated rocks from the Hammersley Range of Western Australia and their implications. Ph.D. Thesis, University of Chicago.
26. Cole D.R., Horita J., Polyakov V.B., Valley J.W., Spicuzza M.J, and Coffey D.W. (2004) *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3569–3585.
27. Seto M., Kitao S., Kobayashi Y., Haruki R., Yoda Y., Mitsui T. and Ishikawa T. (2003) *Phys. Rev. Lett.* **91**, 185505-1–185505-4.
28. Кривдик С.Г., Загнитко В.Н., Луговая И.П. (1997) *Минерал. Журн.* **19**, 28-

ПРОБЛЕМА ГЕНЕЗИСА ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД ИЛЬМЕНО-ВИШНЕВОГОРСКОЙ ЗОНЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Русин А.И. *, Краснобаев А.А. *, Русин И.А. *, Вализер П.М. **, Медведева Е.В. **, Банева Н.Н. *

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, rusin@igg.uran.ru

²Ильменский государственный заповедник УрО РАН, Миасс, hranitel@ilmeny.ac.ru

Проблема генезиса щелочных пород Ильменских - Вишневых гор наиболее активно стала обсуждаться в начале первой половины прошлого века. Поводом для дискуссии явились публикации А.Г. Жабина, Е.М. Еськовой, Н.В.Свяжина и др. об обнаружении карбонатитов, ранее известных только в связи со щелочно-ультраосновными комплексами платформ. Возможность образования карбонатитов в орогенных поясах не находила адекватных объяснений и только авторитетное заключение А.И.Гинзбурга о правомерности отнесения к карбонатитам пород Ильмено-Вишневогорской зоны стало основанием для последующих выводов о существовании самостоятельного формационного типа миаскит-