

В. И. Попова, В. Т. Тимошин

**О ЗОНАЛЬНО-СЕКТОРИАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ
СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ КАЛЬЦИЯ
В МИНЕРАЛАХ**

Popova V. I., Timoshin V. T.

**ABOUT ZONAL-SECTORIAL DISTRIBUTION OF STABLE
CALCIUM ISOTOPES WITHIN MINERALS**

In the zones and pyramids of growth of calcite, aragonite, fluorite, apatite, apophyllite, scapolite, sphene, epidote and vesuvianite cristals (in orientated sections), are revealed variations of relative contents of ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca and ^{48}Ca by method laser mass-spectrometry.

Содержание кальция в земной коре составляет 4.1 % массы, в морской воде — около 0.04 %, в организме человека — порядка 1.4 % (по справочнику [7]). Из числа открытых к настоящему времени минералов (около четырех тысяч) кальций входит в состав более чем 700; еще свыше 100 минералов содержат заметную примесь кальция. В природе кальций образует шесть стабильных изотопов с относительной распространенностью (% отн.): ^{40}Ca 96.97; ^{42}Ca 0.64; ^{43}Ca 0.135; ^{44}Ca 2.06; ^{46}Ca 0.0033; ^{48}Ca 0.185 [6]; в других справочниках эти данные близки приведенным.

Опубликованные данные об изотопном составе кальция в метеоритах, породах и минералах Луны и некоторых земных породах и минералах (известняке, мергеле, карбонатите, толеите, флюорите, кальците, гипсе, карбонатных травертинах и сталактитах) показывают в целом малые вариации измеренных отношений $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ или $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ [9, 10; и др.]; следует отметить, что для измерений пробы подвергались химической обработке (растворялись и переосаждались). Какие-либо данные об изотоп-

ном составе кальция в разных зонах и пирамидах роста кристаллов минералов, по-видимому, еще не публиковались.

Нами предпринята попытка исследования изотопии кальция в ориентированных сечениях кристаллов минералов — кальците, арагоните, флюорите, апатите, апофиллите, титаните, скаполите, эпидоте, везувиане — методом безэталонной лазерной масс-спектрометрии на приборах ЭМАЛ-2 и JMS-01BM-2, позволяющих непосредственно анализировать любой участок препарата с определением относительных содержаний всех изотопов элемента [2, 6]. Методика анализа в применении к минералам излагалась нами ранее [5; и др.]; разрешение приборов по массе $M/\Delta M = 3500\text{—}4000$, относительная погрешность около 10 %, для малых содержаний до 15—18 %. Участки исследования в препаратах показаны на рисунке, результаты анализа сведены в таблицу.

Во всех исследованных нами минералах обнаружены вариации изотопного состава кальция, во многих случаях существенно превышающие погрешность метода. Наиболее «аномальным» оказался бесцветный полупрозрачный (сероватый) кальцит с внутренней белой зоной из 2-го Советского полиметаллического месторождения: в трех последовательных зонах (острейшего и спайного ромбоэдров; см. рисунок, а) от центра кристалла к его периферии отмечены повышенные содержания ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca и ^{48}Ca (в 2—3 раза выше по сравнению со «стандартной» природной распространенностью). В двух последовательных зонах $\pi\langle 0881 \rangle$ от центра кристалла к его промежуточной зоне уменьшается содержание ^{42}Ca и ^{48}Ca , в краевой зоне спайного ромбоэдра $\rho\langle 1011 \rangle$ меньше ^{43}Ca и ^{44}Ca , чем в $\langle 0881 \rangle$, т. е. в кристалле кальцита проявлена изотопная зональность по кальцию.

В тройнике арагонита из Франции (с микровключениями белой глины) изотопный состав кальция в разных зонах и пирамидах роста различается мало с тенденцией к «утяжелению» периферической зоны; кальций в анализированном арагоните по составу легче, чем в кальците. В последовательных зонах разных пирамид роста (см. рисунок, б) с различными относительными содержаниями ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca в $\langle 110 \rangle$ и ^{42}Ca , ^{44}Ca — в $\langle 010 \rangle$ — отме-

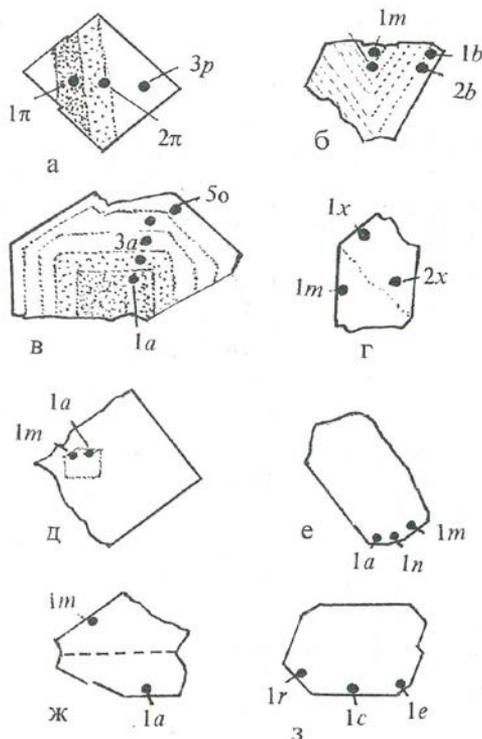


Схема расположения участков анализа в препаратах.

Минералы и сечения: *a* — кальцит, {1011}; *б* — арагонит, (001); *в* — флюорит, (100); *г* — апатит, (1010); *д* — апофиллит, (001); *е* — скаполит, (001); *ж* — титанит, (001); *з* — эпидот, (010). Натур. величина.
См. таблицу и текст

чено согласованное поведение ^{42}Ca и разнонаправленное — ^{44}Ca , отражающее зонально-секториальное их распределение.

В зональном по окраске кристалле флюорита 1-го Советского полиметаллического месторождения Приморья с внутренними фиолетовыми зонами роста куба, промежуточными светло-зелеными зонами куба (в комбинации с маленькими гранями октаэдра) и периферической светло-зеленой зоной октаэдра (см. рисунок, в) относительные

Таблица 1

Изотопный состав кальция в зонах и пирамидах роста исследованных минералов

Участки анализа	Содержание изотопа, % отн.						$\eta = A_i/A_{ст}$			
	⁴⁰ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca	⁴⁸ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁸ Ca
Природный «стандарт»[6]	96.97	0.64	0.145	2.06	0.0033	0.185	1.0	1.0	1.0	1.0
Кальцит № 231/85, 2-е Советское месторождение (Приморье, Россия)										
<0881>, зона 1π, центр	90.36	2.29	0.49	6.24	0.02	0.60	3.6	3.4	3.0	3.2
зона 2π	91.02	1.48	0.43	6.56	0.02	0.49	2.3	3.0	3.2	2.6
<1011>, зона 3ρ, край	92.30	1.97	0.27	4.81	<0.01	0.64	3.1	1.9	2.3	3.5
Арагонит № 122/86, Бастенн (Ланды, Франция)										
<110>, зона 1m, край	94.24	1.35	0.36	3.86	<0.01	0.19	2.1	2.5	1.9	1.0
зона 2m	94.43	1.01	0.24	4.13	"	0.19	1.6	1.6	2.0	1.0
<010>, зона 1b, край	93.13	1.20	0.17	5.31	"	0.19	1.9	1.2	2.6	1.0
зона 2b	94.79	0.90	0.17	3.96	"	0.18	1.4	1.2	1.9	1.0
Флюорит № 147/85, 1-е Советское месторождение (Приморье, Россия)										
<100>, зона 1a, центр	96.00	0.92	0.12	2.80	<0.01	0.16	1.4	0.8	1.4	0.9
зона 2m	97.40	0.54	0.10	1.80	"	0.16	0.8	0.8	0.9	0.9
зона 3a	97.37	0.65	0.11	1.70	"	0.17	1.0	0.8	0.8	0.9
зона 4a	96.10	0.94	0.17	2.53	"	0.26	1.5	1.2	1.2	1.4
<111>, зона 5o, край	96.95	0.65	0.13	2.07	"	0.20	1.0	0.9	1.0	1.1
Апатит № 19/79, Слюдянка (Прибайкалье, Россия)										
<1010>, зона 1m, край	96.70	0.33	0.11	2.62	<0.01	0.24	0.5	0.7	1.3	1.3
<1011>, зона 1x, край	96.10	0.35	0.11	3.20	"	0.24	0.6	0.8	1.6	1.3
зона 2x, центр	94.79	0.50	0.17	4.30	"	0.24	0.8	1.2	2.1	1.8

Продолжение таблицы 1

Участки анализа	Содержание изотопа, % отн.						$\eta = A_1/A_{ст}$			
	⁴⁰ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca	⁴⁸ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁸ Ca
Апофиллит № 112/84, Дальнегорск (Приморье, Россия)										
<100>, зона 1а, центр	96.50	0.75	0.13	2.44	<0.01	0.18	1.2	0.9	1.2	1.0
<110>, зона 1т, центр	96.00	0.92	0.16	2.70	"	0.22	1.4	1.1	1.3	1.2
Скаполит № 78/84, рудник Перевал (Прибайкалье, Россия)										
<100>, зона 1а, край	97.80	0.39	0.12	1.52	<0.01	0.17	0.6	0.8	0.7	0.9
<110>, зона 1т, край	97.30	0.60	0.14	1.80	"	0.16	0.9	1.0	0.9	0.9
<210>, зона 1п, край	97.00	0.70	0.10	2.00	"	0.20	1.1	0.6	1.0	1.1
Титанит № 66/79, Ахматовская копь (Южный Урал, Россия)										
<110>, зона 1т, край	97.18	0.43	0.11	2.16	<0.01	0.12	0.7	0.8	1.0	0.7
<100>, зона 1а, край	97.70	0.40	0.09	1.70	"	0.11	0.6	0.7	0.8	0.6
Эпидот № 23/78, Зеленцовская копь (Южный Урал, Россия)										
<001>, зона 1с, край	96.60	0.79	0.13	2.18	<0.01	0.30	1.2	0.9	1.1	1.6
<101>, зона 1е, край	96.90	0.74	0.07	2.02	"	0.27	1.2	0.5	1.0	1.5
<101>, зона 1р, край	97.10	0.50	0.08	2.10	"	0.22	0.8	0.6	1.0	1.2

Примечание. Аналитики: В. Т. Тимошин, М. М. Потапов, ЭМАЛ-2 (кальцит, арагонит); В. Т. Тимошин, В. Д. Пекленков, И. Ю. Конюхов, ЭМАЛ-2 (флюорит); В. Т. Тимошин, С. А. Коровин, JMS-01BM-2 (апатит, апофиллит, скаполит, титанит, эпидот). η — показатель фракционирования (соотношение измеренного содержания A_1 к «стандартному» $A_{ст}$).

содержания ^{42}Ca , ^{43}Ca и ^{44}Ca ниже, чем в кальците и арагоните, и в ряде зон близки «стандартным»; повышенные содержания ^{42}Ca и ^{44}Ca отмечены в центральной и предкраевой зонах (1а и 4а) роста куба.

Зеленовато-голубой призматический кристалл апатита из Слюдянки, огранный призмой $m\{1010\}$ и дипирамидой $x\{1011\}$ (см. рисунок, г), характеризуется пониженными (по сравнению со «стандартными») содержаниями ^{42}Ca и повышенными — ^{44}Ca и ^{48}Ca с намечающимся зонально-секториальным их распределением: относительные содержания ^{44}Ca в краевой зоне призмы ниже, чем в зонах дипирамиды; во внутренней зоне дипирамиды ^{44}Ca больше, чем в краевой.

В спайном обломке по (001) голубовато-белого полупрозрачного апофиллита из Дальнегорска центральная зона $\{100\} + \{110\}$ более прозрачна. Участки, соответствующие в ней разным пирамидам роста (см. рисунок, д), различаются изотопным составом кальция: повышенные содержания ^{42}Ca и ^{44}Ca определены в $\langle 110 \rangle$; величины их сходны с данными для анализируемого дальнегорского флюорита.

Светло-фиолетовый скаполит (главколит) из Слюдянки характеризуется меньшими содержаниями ^{42}Ca и ^{44}Ca в краевой зоне $\langle 100 \rangle$, в той же зоне других пирамид роста (см. рисунок, е) эти величины близки «стандартным». По сравнению с апатитом из Слюдянки, в скаполите содержания ^{44}Ca заметно ниже.

В желтовато-коричневом двойнике титанита по (001) из жильного скарна ахатовской копи исследована периферическая зона пирамид роста $m\langle 110 \rangle$ и $a\langle 100 \rangle$ (см. рисунок, ж). Одинаковые пониженные содержания ^{42}Ca , ^{43}Ca и ^{48}Ca определены в обеих пирамидах роста, ^{44}Ca меньше только в $\langle 100 \rangle$.

Краевая зона разных пирамид роста кристалла зеленого эпидота из Зеленцовской копи (см. рисунок, з), ограненного $c\{001\}$, $r\{101\}$, $k\{302\}$, $e\{101\}$, $m\{110\}$, $n\{111\}$, целом мало различается составом кальция; наиболее заметны пониженные содержания ^{48}Ca в $\langle 101 \rangle$ и $\langle 101 \rangle$, повышенные содержания ^{48}Ca — в $\langle 001 \rangle$ и $\langle 101 \rangle$. Несмотря на сходство генезиса титанита и эпидота, изотопный состав кальция в них несколько различен, особенно в отношении ^{42}Ca и ^{48}Ca .

Везувиан (виллоит) с р. Ахтаранды в Якутии исследован нами ранее [5]; были анализированы три соответствующие зоны вблизи периферии кристалла в пирамидах роста $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. В кристалле была выявлена изотопная зональность и секториальность, в том числе

и по кальцию. Так, в пирамиде роста призмы $\langle 110 \rangle$ от внутренних зон к внешним отмечено увеличение доли более тяжелых изотопов кальция, в дипирамиде $\langle 111 \rangle$ — наоборот, уменьшение. В пирамиде роста пинакоида $\langle 001 \rangle$ периферическая зона относительно обогащена ^{42}Ca и ^{43}Ca . По сравнению с другими исследованными нами минералами скарнов (титанитом и эпидотом), якутский везувиан характерен в целом пониженными содержаниями ^{44}Ca (в шести анализах — от 1.13 до 1.58 % отн.).

Таким образом, различия в составе кальция разных зон кристаллов (признаки изотопной зональности) выявлены в кальците, арагоните, флюорите, апатите и везувиане. Зонально-секториальные неоднородности распределения разных изотопов кальция отмечены в арагоните, апатите, везувиане. В апофиллите, скаполите, титаните и эпидоте (где анализируется только одна из зон) получены различия изотопного состава кальция в разных пирамидах роста.

Исследованные минералы являются продуктами разных процессов — низкотемпературных экзогенно-гидротермальных (арAGONIT), среднетемпературных эндогенно-гидротермальных (кальцит, флюорит, апофиллит) и относительно высокотемпературных метаморфогенно-скарновых (апатит, скаполит, титанит, эпидот, везувиан). Четких различий в изотопном составе кальция, которые можно было бы связать с разным генезисом минералов, не установлено. Выявленные вариации содержаний разных изотопов кальция примерно одного порядка как в разных зонах, так и в одной зоне разных пирамид роста кристаллов.

Примененный нами метод, обладая преимуществом в возможности ионизировать участки твердых пластинок минералов и получать данные об относительном содержании всех стабильных изотопов кальция, характеризуется все-таки большой погрешностью; поэтому полученные результаты можно рассматривать как ориентировочные. Для применяемых при масс-спектрометрии торговых стандартов изотопного состава кальция известны вариации отношений $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ [10]: в CaF_2 47.153—47.156; в CaCO_3 —2b 47.200; в Ca металлическом 47.472; в CaCO_3 -1c 47.740—47.819; К. Хойманн и К. Лизер [9] использовали в качестве стандарта среднедевонский известняк с $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 47.35 и получили для травертина из Вольмсдорфа это отношение 47.15, для гипсовой розы 47.69—47.71. При отделении Ca от других элементов для проведения масс-спектрометрического анализа в ионнообменных колонках отмечалось фракционирование изотопов кальция: более тяжелые изотопы проходят быстрее

[10 и др.]. Кроме того, известны данные о вариациях изотопного состава кислорода и углерода в некоторых кальцитах [1, 3, 4, 8]. Даже эти пока еще немногочисленные сведения и полученные нами результаты дают основание полагать, что при минералообразовании в природе вполне реально фракционирование изотопов кальция и в разных минералах, и в разных зонах и пирамидах их роста.

Авторы благодарны профессору С. М. Сильнову и инженеру С. А. Коровину за помощь в работе.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект 95-05-14048).

Литература

1. Бобров В. А., Кропотова О. И., Кучер М. И., Дронов В. В. Изучение изотопного состава углерода природных кальцитов, отобранных из различных отечественных месторождений//9 Всесоюз. симпоз. по стабил. изотопам в геохимии, Москва, 16—19 ноября 1982. Т. 2. М.: ГЕОХИ, 1982. С. 296—299.

2. Быковский Ю. А., Неволин В. Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.

3. Кукуй А. Л., Суханов Н. В., Штейнер В. Л. Особенности изотопного состава исландского шпата Сибирской платформы//Двенадцатый Всесоюз. симпоз. по стабил. изотопам в геохимии. 17—19 апр. 1989 г., Москва. М.: ГЕОХИ, 1989. С. 52—53.

4. Петровский В. А., Силаев В. И., Бобров В. А. и др. Признаки неоднородности минералообразующей среды в свойствах кристаллов кальцита//Тр. Ин-та геол. Коми ФАН СССР, 1983, № 40. С. 71—78.

5. Попова В. И., Тимошин В. Т. Изотопные неоднородности виллюита (Якутия)//Уральский минерал. сб. № 4. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. С. 29—40.

6. Чупахин М. С., Крючкова О. И., Рамендик Г. И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972. 222 с.

7. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.

8. Dickson J. A. D., Smalley P. C., Raheim A., Stijfhoorn D. E. Intercrystalline carbon, and oxygen isotope variations in calcite re-

vealed by laser microsampling// *Geology*, 1990, vol. 18, ¹ 9. P. 809—811.

9. *Heumann K. G. and Lieser K. H.* Untersuchung von Isotopenfeinvariationen des Calciums in der Natur an rezenten Carbonaten und Sulfaten//*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, vol. 37, ¹ 6. P. 1463—1471.

10. *Russel W. A., Papanastassiou D. A. and Tombrello T. A.* Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials//*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, № 4. P. 1075—1090.