

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 crystals (in orientated sections), are revealed variations of relative contents of  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  and  $^{48}\text{Ca}$  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.):  $^{40}\text{Ca}$  96.97;  $^{42}\text{Ca}$  0.64;  $^{43}\text{Ca}$  0.135;  $^{44}\text{Ca}$  2.06;  $^{46}\text{Ca}$  0.0033;  $^{48}\text{Ca}$  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 пересаживались). Какие-либо данные об изотопном 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  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  и  $^{48}\text{Ca}$  (в 2—3 раза выше по сравнению со «стандартной» природной распространенностью). В двух последовательных зонах  $\pi<0881>$  от центра кристалла к его промежуточной зоне уменьшается содержание  $^{42}\text{Ca}$  и  $^{48}\text{Ca}$ , в краевой зоне спайного ромбоэдра  $\rho<1011>$  меньше  $^{43}\text{Ca}$  и  $^{44}\text{Ca}$ , чем в  $<0881>$ , 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  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  в  $<110>$  и  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  — в  $<010>$  — отмечено согласованное поведение  $^{42}\text{Ca}$  и разнонаправленное —  $^{44}\text{Ca}$ , отражающее зонально-секториальное их распределение.

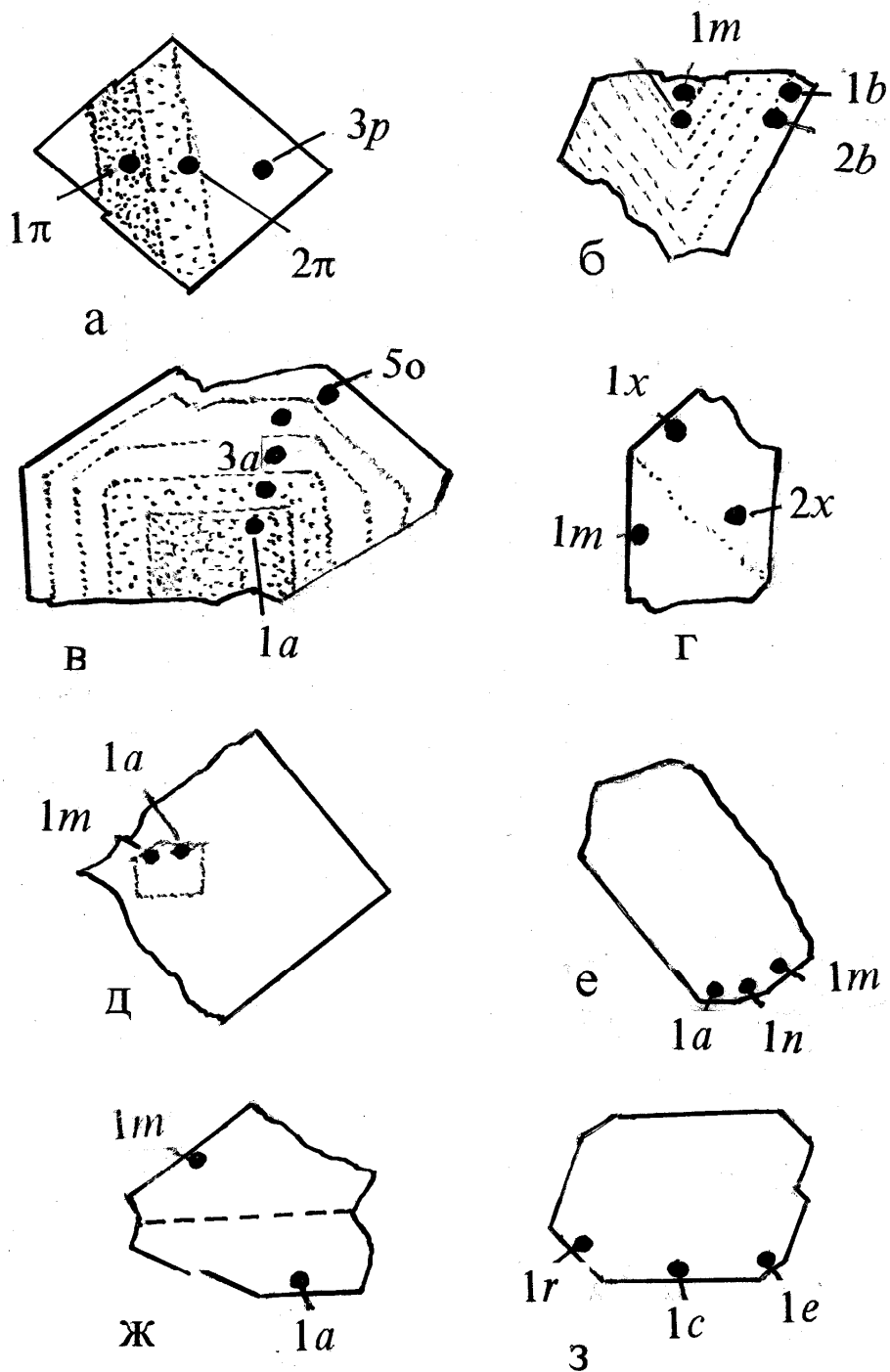


Схема расположения участков анализа в препаратах.

Минералы и сечения: а — 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

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

Таблица 1

## Изотопный состав кальция в зонах и пирамидах роста исследованных минералов

Участки анализа	Содержание изотопа, % отн.						$\eta = A_1/A_{ст}$			
	<sup>40</sup> Ca	<sup>42</sup> Ca	<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>46</sup> Ca	<sup>48</sup> Ca	<sup>42</sup> Ca	<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>48</sup> 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
Апофиллит № 112/84, Дальнегорск (Приморье, Россия)										
<100>, зона 1a, центр	96.50	0.75	0.13	2.44	<0.01	0.18	1.2	0.9	1.2	1.0
<110>, зона 1m, 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 1a, край	97.80	0.39	0.12	1.52	<0.01	0.17	0.6	0.8	0.7	0.9
<110>, зона 1m, край	97.30	0.60	0.14	1.80	"	0.16	0.9	1.0	0.9	0.9
<210>, зона 1n, 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 1m, край	97.18	0.43	0.11	2.16	<0.01	0.12	0.7	0.8	1.0	0.7
<100>, зона 1a, 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 1c, край	96.60	0.79	0.13	2.18	<0.01	0.30	1.2	0.9	1.1	1.6
<101>, зона 1e, край	96.90	0.74	0.07	2.02	"	0.27	1.2	0.5	1.0	1.5
<101>, зона 1r, 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).  $\eta$  — показатель фракционирования (соотношение измеренного содержания  $A_1$  к «стандартному»  $A_{ст}$ ).

Зеленовато-голубой призматический кристалл апатита из Слюдянки, ограниченный призмой  $m\{1010\}$  и дипирамидой  $x\{1011\}$  (см. рисунок, г), характеризуется пониженными (по сравнению со «стандартными») содержаниями <sup>42</sup>Ca и повышенными — <sup>44</sup>Ca и <sup>48</sup>Ca с намечающимся зонально-секториальным их распределением: относительные содержания <sup>44</sup>Ca в краевой зоне призмы ниже, чем в зонах дипирамиды; во внутренней зоне дипирамиды <sup>44</sup>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 <sup>42</sup>Ca и <sup>44</sup>Ca определены в  $\langle 110 \rangle$ ; величины их сходны с данными для анализируемого дальнегорского флюорита.

Светло-фиолетовый скаполит (главколит) из Слюдянки характеризуется меньшими содержаниями <sup>42</sup>Ca и <sup>44</sup>Ca в краевой зоне  $\langle 100 \rangle$ , в той же зоне других пирамид роста (см. рисунок, е) эти ве-

личины близки «стандартным». По сравнению с апатитом из Слюдянки, в скаполите содержания  $^{44}\text{Ca}$  заметно ниже.

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

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

Везувиан (виллюит) 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  $^{42}\text{Ca}$  и  $^{43}\text{Ca}$ . По сравнению с другими исследованными нами минералами скарнов (титанитом и эпидотом), якутский везувиан характерен в целом пониженными содержаниями  $^{44}\text{Ca}$  (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 анализирована только одна из зон) получены различия изотопного состава кальция в разных пирамидах роста.

Исследованные минералы являются продуктами разных процессов — низкотемпературных экзогенно-гидротермальных (арагонит), 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  $\text{CaF}_2$  47.153—47.156; в  $\text{CaCO}_3$ —2b 47.200; в Ca металлическом 47.472; в  $\text{CaCO}_3$ —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 ионно-обменных 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 вилюита (Якутия)//Уральский минерал. сб. № 4. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. С. 29—40.

6. Чухахин 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 revealed by laser microsampling// *Geology*, 1990, vol. 18, № 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, № 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.