

УДК 550.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА МИНЕРАЛОВ

© 2003 г. Е. О. Дубинина, В. С. Коржинская, А. С. Авдеенко

Представлено академиком Н.П. Лаверовым 08.07.2002 г.

Поступило 30.07.2002 г.

Известно, что коэффициенты фракционирования изотопов, полученные при гидротермальном синтезе минералов, не поддаются интерпретации известными методами (подход с двух сторон, метод частичного обмена) [1]. Несмотря на то, что при синтезе изотопный обмен между минералом и водным флюидом протекает быстро и эффективно, исследуемые системы, как правило, не находятся в равновесии [2], а полученные коэффициенты фракционирования в зависимости от длительности эксперимента ведут себя весьма характерно. За короткое время они резко изменяются, а затем остаются неизменными, но далеки от ожидаемых равновесных величин даже при очень большой длительности опытов [2, 3].

Особенности поведения изотопных параметров при растворении–кристаллизации минералов были нами подробно проанализированы теоретически. Мы показали [4], что по мере накопления массы m синтезированного из шихты минерала (здесь и далее под массой понимается масса кислорода, содержащегося в фазе), которая изменяется от 0 до M (M – масса шихты), происходит изменение изотопного состава флюида от исходного (δ_w^0) до значения δ_w , вызванное различием в изотопном составе растворяющейся шихты (δ_s^0) и свежееобразующегося минерала (δ_s^m). Изменение изотопного состава флюида вызывает соответствующее изменение в изотопном составе последующих порций синтезируемого минерала. В итоге к моменту исчерпания шихты полученный минерал обладает неким интегральным изо-

топным составом δ_s , отражающим динамику изменения изотопного состава флюида в ходе синтеза. Если при этом величина изотопного фракционирования минерал/флюид (Δ_i) не изменяется, то [4]

$$\delta_s = \frac{1}{M} \cdot \int_0^M (\delta_s^m) dm = \frac{1}{M} \cdot \int_0^M (\delta_w + \Delta_i) dm. \quad (1)$$

По завершении синтеза ($m = M$) изотопный состав минерала является неоднородным, а при измерении его изотопного состава мы получаем усредненную величину δ_s . На гомогенизацию изотопного состава минерала и изменение величины δ_s в целом слабо влияет увеличение времени эксперимента, поскольку внешние зоны частиц синтезированного минерала близки к равновесию с флюидом, а для уравнивания центральных зон частиц требуется диффузионный массоперенос в твердой фазе, характеризующийся крайне низкими скоростями даже при высоких температурах [5]. С этих позиций легко объясняется и быстрое изменение измеряемых величин δ_s за короткое время синтеза и их слабое изменение при дальнейшей экспозиции опытов, наблюдаемое в экспериментальных условиях.

Влияние изотопного сдвига флюида необходимо либо учитывать, либо ставить эксперимент таким образом, чтобы этот эффект не проявлялся. В последнем случае можно проводить синтез минерала в условиях резкого преобладания массы водного флюида W над массой шихты M ($M/W \rightarrow 0$) [6], однако, поскольку количество закалочных фаз пропорционально объему флюида, возрастает общая погрешность эксперимента.

Мы предлагаем учитывать изотопный сдвиг во флюиде, допуская, что: 1) коэффициент фракционирования между образующимся минералом и флюидом является величиной постоянной; 2) массоперенос происходит в направлении шихта \rightarrow флюид \rightarrow кристаллизующийся минерал и 3) в системе выполняется условие материального баланса. Дифференцируя уравнения материального баланса с учетом выражения (1) по пере-

*Институт геологии рудных месторождений,
минералогии, петрографии и геохимии
Российской Академии наук,
Москва
Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.*

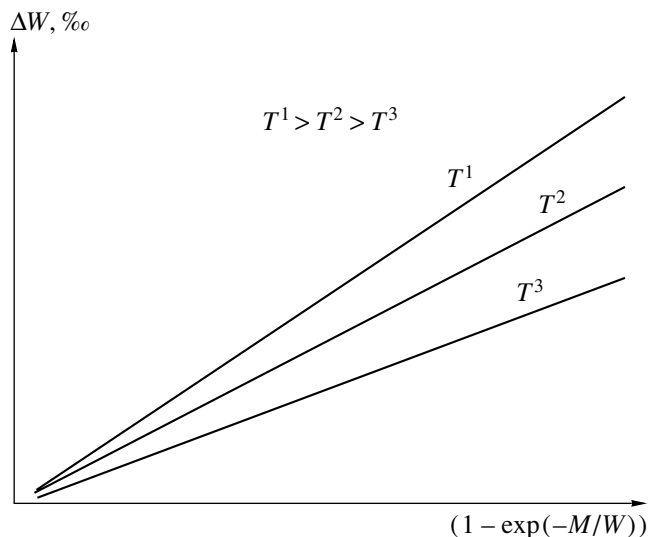


Рис. 1. Принципиальный вид изотермических серий в координатах $\Delta W - (1 - \exp(-M/W))$. Экспериментальная переменная – M/W .

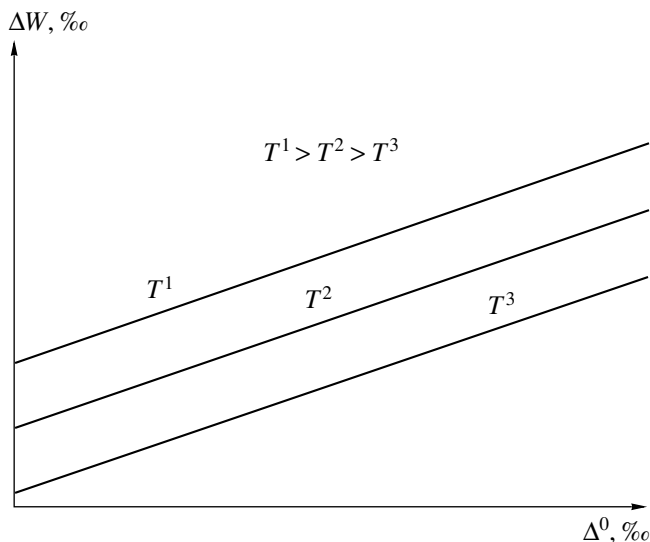


Рис. 2. Принципиальный вид изотермических серий в координатах $\Delta W - \Delta^0$. Экспериментальная переменная – Δ^0 .

менной t и решая полученное уравнение относительно δ_w , изотопный сдвиг во флюиде ($\Delta W = \delta_w - \delta_w^0$), имеющем массу W , вызванный переносом через него массы минерала M , можно описать уравнениями

$$\Delta W = (\Delta^0 - \Delta_i) - (\Delta^0 - \Delta_i) \left(\exp\left(-\frac{M}{W}\right) \right) \quad (2a)$$

или

$$\Delta W = (\Delta^0 - \Delta_i) \left(1 - \exp\left(-\frac{M}{W}\right) \right). \quad (2б)$$

Из этих уравнений следует, что ΔW при синтезе минерала зависит от разности стартовых составов шихты и флюида $\Delta^0 (= \delta_s^0 - \delta_w^0)$, коэффициента фракционирования Δ_i и от соотношения (M/W) . Все параметры, кроме Δ_i , либо задаются при постановке эксперимента, либо измеряются. Финальный изотопный состав флюида δ_w также измеряется, либо рассчитывается по балансу масс. Построив по экспериментальным данным прямую и вычислив ее коэффициенты, по уравнениям (2a) и (2б) можно найти искомое значение Δ_i .

При постановке экспериментальной серии по синтезу основным переменным параметром не может являться время, поскольку оно не входит в уравнения (2a), (2б). Но, как следует из тех же уравнений, не менее удобной переменной может служить либо величина (M/W) (изотермическая серия опытов с идентичными стартовыми веществами, но с различными соотношениями M/W), либо величина Δ^0 (изотермическая серия опытов с постоянными M/W , но с различными изотопными соотношениями в стартовых веществах). В обоих случаях не требуется постановки экспериментов большой длительности, достаточно, чтобы синтез минерала происходил полностью. Длительная экспозиция опытов приведет к ошибкам в определении Δ_i , если синтезированный минерал подвергается перекристаллизации [4].

Для интерпретации экспериментальных данных с переменными отношениями M/W можно пользоваться как уравнением (2a), откладывая величины ΔW по оси Y относительно переменной $X = (\exp(-M/W))$, так и уравнением (2б), выразив X как $(1 - \exp(-M/W))$. В указанных координатах экспериментальные точки должны образовывать линейные зависимости, а величины Δ_i вычисляются из значений коэффициентов регрессии прямых. В координатах $\Delta W - (\exp(-M/W))$ линии серий опытов, проведенных при разных температурах (разных Δ_i), должны создавать пучок прямых, имеющих общую точку $(1; 0)$, что соответствует нулевому сдвигу ΔW при $M \rightarrow 0$. В координатах $\Delta W - (1 - \exp(-M/W))$ (уравнение (2б)) по экспериментальным точкам должна получаться линейная зависимость вида $y = kx$, а серии опытов, проведенных при разных температурах, образуют пучок прямых с общей точкой $(0; 0)$ (рис. 1).

Если в качестве экспериментальной переменной выбрана величина Δ^0 , уравнения (2a), (2б) трансформируются в

$$\Delta W = \Delta^0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{M}{W}\right) \right) - \Delta_i \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{M}{W}\right) \right). \quad (3)$$

При нанесении экспериментальных данных в координаты $\Delta W - \Delta^0$ должны также образовываться линейные зависимости, а разнотемпературные серии здесь выглядят как набор параллельных

прямых (рис. 2). Из коэффициентов регрессии в соответствии с (3) можно определить искомое значение Δ_i . Кроме того, при постановке опытов можно задать удобный угол наклона ожидаемой прямой, выбрав нужное значение постоянной M/W .

Работоспособность метода можно проиллюстрировать данными по гидротермальному синтезу ферберита из стехиометрической смеси при температурах 520 и 470°C. Экспериментальной переменной нам служило соотношение M/W , стартовые составы компонентов (δ_s^0 и δ_w^0) и длительность всех опытов были постоянными. На рис. 3 показаны экспериментальные данные в координатах $\Delta W - (1 - \exp(-M/W))$. Для каждой изотермы выполнялось по две серии опытов с переменной M/W , длительностью 24 и 48 ч. На рис. 3 видно, что как для 470°C, так и для 520°C точки всех опытов, вне зависимости от длительности, образуют общий тренд на диаграммах, что подтверждает несостоятельность времени как экспериментальной переменной в случае синтеза.

Штриховой линией нанесена теоретическая зависимость величин ΔW , рассчитанная с использованием значений Δ_i из работы [7] по уравнению (26). Наши экспериментальные данные группируются в линейную зависимость с высокими значениями коэффициентов корреляции, которые приведены на рисунках. Видно, что они неплохо согласуются с теоретической прямой [7]. Значения величин Δ_i , которые можно вычислить по углу наклона экспериментальных линий, также близки к теоретическим коэффициентам фракционирования в системе вольфрам-вода [7]. Высокие значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что в эксперименте соблюдались условия 1–3, а наши теоретические построения достаточно объективно описывают реально протекавшее в процессе синтеза перераспределение изотопов кислорода. Таким образом, приведенный пример показывает экспериментальное подтверждение теоретически обоснованного процесса изотопного фракционирования при синтезе минерала [4] и работоспособность предложенного нами метода интерпретации экспериментальных данных.

Метод достаточно прост в экспериментальном исполнении и расчетах, графически нагляден. Выбор экспериментальной переменной зависит от возможностей исследователя. Мы надеемся, что этот метод окажется полезным особенно для низкотемпературных калибровок, где достижение высоких степеней изотопного уравнивания без реализации массопереноса через флюид практически нереально.

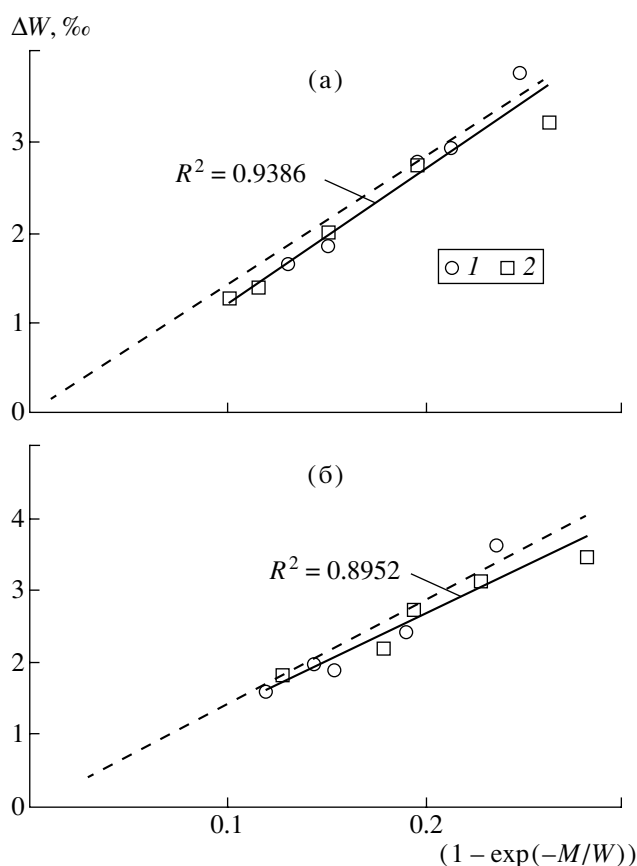


Рис. 3. Изотопный сдвиг ΔW во флюиде при синтезе ферберита, 470°C (а) и 520°C (б). 1 – 24 ч, 2 – 48 ч. Экспериментальная переменная – M/W . Штриховая линия – расчет с использованием теоретических коэффициентов фракционирования из [7].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 00-05-65053а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Neil J.R. // *Revs Miner.* 1986. V. 16. P. 1–40.
2. Matsuhsa Y., Goldsmith J.R., Clayton R.N. // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1978. V. 42. P. 173–182.
3. Ligang Zh., Jingxiu L., Huambo Zh., Zhensheng C. In: *Petrogenetic and Minerogenetic Theories and Prospecting.* Beijing: Press of Beijing Univ. Technol., 1989. P. 177–188.
4. Dubinina E.O., Lakshatnov L.Z. // *Geochim. of cosmochim. acta.* 1997. V. 61. № 11. P. 2265–2273.
5. Cole D.R., Ohmoto H. // *Revs Miner.* 1986. V. 16. P. 41–90.
6. Zhang L.-G., Liu J.-X., Chen Z.-S., Zhou H.-B. // *Econ. Geol.* 1994. V. 89. № 1. P. 150–157.
7. Zheng Y.-F. // *Eur. J. Miner.* 1992. V. 4. P. 1331–1335.