

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В РАВНОВЕСИЯХ ТАЛЬКА, ХЛОРИТА И СЕРПЕНТИНА С ВОДОЙ (ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ)

© 2014 г. В. В. Мурзин

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен достаточно большой объем данных по фракционированию стабильных изотопов кислорода и водорода между водой и минералами, что позволяет рассчитать изотопный состав этих элементов во флюиде при условии достижения равновесия в заданном диапазоне температур. Полная сводка имеющихся данных до 2001 г. приведена в [3]. На сегодняшний день наиболее полно представлена постоянно пополняющаяся база экспериментальных данных, заложенная в основу **web-калькулятора фракционирования стабильных изотопов между различными минералами, а также минералами и водой** [2]. В этой базе присутствует, как правило, несколько

вариантов расчетов изотопных равновесий, опирающихся на калибровки, полученные разными исследователями с помощью различных методов. В данной статье проведен анализ имеющихся экспериментальных данных по фракционированию изотопов кислорода и водорода между минералами и водой при изучении флюидного режима метасоматических процессов в ультраосновных породах. Наибольшее значение для реставрации изотопного состава палеофлюида имеют сведения о фракционировании изотопов в системах с магнезиальными водными силикатами – серпентином, тальком, хлоритом – при температуре до 500°C. Используемые для анализа данные для различных изотопных равновесий в системах минерал–вода приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Расчетные факторы фракционирования ($1000 \ln \alpha$) изотопов кислорода в системах минерал (хлорит, тальк, серпентин) – вода в зависимости от температуры по данным разных авторов

Источник данных, метод калибровки (условия эксперимента)	Фактор фракционирования ($1000 \ln \alpha$, %) изотопов кислорода в системе минерал–вода для разной температуры, °C								Коэффициенты в формуле расчета $1000 \ln \alpha$
	150	200	250	300	350	400	450	500	
Клинохлор–вода, хлорит–вода									
[15], N (150–400°C)	4.01	2.27	1.00	0.05	–0.68	–1.26	Н. п.	Н. п.	D: 1.56; E: 0.0; F: –4.70
[17], Cal	5.18	2.78	1.21	0.16	–0.56	–1.05	–1.37	–1.59	D: 3.97; E: –8.19; F: 2.36
[11], Mx	6.65	3.93	1.82	0.14	–1.23	–2.35	–3.28	–4.07	B: 0.056; C: –0.623; D: 3.39; E: 2.56; F: –11.86
[15], Ex (170–350°C)	5.35	3.37	1.31	0.18	–0.44	Н. п.	Н. п.	Н. п.	C: 2.693; D: –6.342; E: 2.97; F: 0.0
Тальк–вода									
[11], Cal	9.44	6.44	4.21	2.51	1.20	0.16	–0.68	–1.35	B: 0.084; C: –0.934; D: 5.86; E: –3.94; F: –4.27
[17], Cal	8.96	6.02	4.03	2.64	1.66	0.95	0.44	0.06	D: 4.200; E: –7.04; F: 2.14
[9], Ex (250–450 °C, 0.5 кбар)	Н. п.	Н. п.	6.51	3.63	1.70	0.43	–0.40	Н. п.	D: 11.70; E: –25.49; F: 12.48
Серпентин–вода									
[5], N	3.86	2.17	0.95	0.03	–0.68	–1.24	–1.68	–2.04	D: 1.51; E: 0.0; F: –4.57
[11], Cal	7.19	4.31	2.03	0.20	–1.30	–2.55	–3.61	–4.51	D: 1.56; E: 0.0; F: –14.43
[15], N (150–400°C)	4.01	2.27	1.00	0.05	–0.68	–1.26	Н. п.	Н. п.	D: 1.56; E: 0.0; F: –4.70
[17], Cal	5.44	3.01	1.41	0.33	–0.41	–0.91	–1.25	–1.48	D: 3.99; E: –8.12; F: 2.35
Лизардит–хризотил–вода									
[9], Ex (250–450 °C, 0.5 кбар)	Н. п.	Н. п.	3.27	1.14	–0.49	–1.78	–2.81	Н. п.	D: 3.49; E: 0; F: –9.48
Лизардит–вода									
[17], Cal	5.18	2.78	1.21	0.16	–0.56	–1.05	Н. п.	Н. п.	D: 3.97; E: –8.19; F: 2.36

Примечание. Калибровка: Ex – эксперимент, N – природные образцы, Mx – эксперимент, комбинированный с природными образцами, Cal – математическое моделирование. В последней колонке приведены значения факторов фракционирования изотопа в формуле линии регрессии $1000 \ln \alpha = B(10^{12}/T^4) + C(10^9/T^3) + D(10^6/T^2) + E(10^3/T) + F$, где температура T выражена в кельвинах (K). Н. п. – не рассчитывалось.

Таблица 2. Расчетные факторы фракционирования (1000 ln α) изотопов водорода в системах минерал (хлорит, тальк, серпентин) – вода в зависимости от температуры по данным разных авторов

Источник данных, метод калибровки (условия эксперимента)	Фактор фракционирования (1000 ln α , ‰) изотопов кислорода в системе минерал–вода для разной температуры, °С								Коэффициенты в формуле расчета 1000 ln α
	150	200	250	300	350	400	450	500	
[6], Ex (500–700°C) [14], N (300–500°C)	Клинохлор–вода, хлорит–вода								D: –3.7; E: 0.0; F: –24.0
	Н. п.	Н. п.	Н. п.	Н. п.	Н. п.	–32.3*	Н. п.	30.2	
[9], Ex 250–450°C, 0.5 кбар	Тальк–вода								D: 10.88; E: –41.52; F: 5.61
	Н. п.	Н. п.	–34.0	–33.7	–33.0	–32.1	–32.0	Н. п.	
[14], N (20–235°C) [13], Ex (400°C, 1 кбар)	Серпентин–вода								Усредненная линия регрессии [9]: D: 3.436; E: –34.736; F: 21.67
	–56 (20–30°C); –45 (125°C) и –31 (235°C)								
[9], Ex (250–500°C, 0.5 кбар, 3 мас.% NaCl)	–41.2	–36.4	–32.2	–28.5	–25.2	–19.8	–22.4	–19.8	–17.5
[10], Ex (100–500°C, 2 кбар)	Хризотил–вода								D: 27.500; E: –76.90; F: 40.80
	12.7	1.1	–5.7	–9.7	–11.8	–12.8	–13.0	–12.7	
[1, 7], Ex (100–200°C, P = от 1 атм до 2.5 кбар)	Лизардит–вода								
	–46 и –23 (100 и 200 °С, 1 атм) 11–35 (100 °С, 2500 атм) 1–6 (200 °С, 1000 атм)								
[8], Cal (0–500°C, P = 0)	–10.2	–14.9	–16.9	–17.5	–17.3	–16.7	–15.8	–14.9	B: –1.109; C: 11.285; D: –22.590; E: 0.00; F: 1.60
[8], Cal +Ex (0–500°C, P = 0), скорректированная	–22.8	–26.5	–27.7	–27.5	–26.6	–25.4	–24.1	–22.7	B: –1.109; C: 11.285; D: –21.930; E: –6.87; F: 1.60
[8], Lizardite (inner OH)	–31.3	–30.5	–28.5	–26.1	–23.7	–21.3	–19.0	–17.0	B: –0.896; C: 10.038; D: –25.470; E: 0.00; F: 6.40
[8], Lizardite (inner–surface OH)	–3.2	–9.7	–13.1	–14.6	–15.1	–15.1	–14.7	–14.1	B: –1.180; C: 11.666; D: –21.560; E: 0.00; F: 0.00
[8], Cal +Ex (0–800°C, P = 0), скорректированная	–33.3	–35.3	–35.3	–34.2	–32.6	–30.9	–29.0	–27.3	B: –1.189; C: 11.726; D: –24.110; E: –6.87; F: –0.10

Примечание. Н. п. – не рассчитывалось.

* Интерполяция в область более низкой температуры, чем при эксперименте.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА

Хлорит–вода. Факторы фракционирования изотопов кислорода в системе хлорит–вода получены разными методами: экспериментальными, на базе природных парагенезисов, математического моделирования или комбинированным (см. табл. 1 и рис. 1а). Расхождения значений 1000 ln α ($\Delta^{18}\text{O}_{\text{минерал-вода}}$), приводимые разными авторами, относительно невелики и не превышают 1‰ для температурного диапазона 200–400°C. Более значительное расхождение фиксировано в [11] и лишь для температур 400°C и выше (до 2.5‰ при 500°C). В этом исследовании химический состав хлоритов существенно отличается более высоким содержанием железа (1.5–2 ф.е.) и глинозема (2.4–2.5 ф.е.) по сравнению с клинохлорами апоультрамафитовых метасоматитов. При 300°C фракционирование изотопов кислорода практически отсутствует и изотопный состав минералов и

воды одинаковы. Усредненные значения фактора фракционирования характерны для расчетов, приведенных в [17].

Тальк–вода. Методами математического моделирования [11, 17] получены сходные значения 1000 ln α в широком диапазоне температур 150–500°C (см. табл. 1 и рис. 1б). Результаты экспериментального исследования П. Сакочиа [9] удовлетворительно согласуются с ними при 300–450°C, но ниже 300°C значения 1000 ln α отклоняются в сторону увеличения на 2‰ и более. Минимальные значения изотопного фракционирования между тальком и водой имеют место при 400–450°C.

Серпентин–вода. Намечается две группы линий регрессии зависимости 1000 ln α от температуры, пересекающихся в температурном диапазоне 300–350°C (см. рис. 1б). Этот температурный диапазон отражает также условия минимального фракционирования серпентина с водой. К первой группе (на рис. 1б это более пологие линии регрессии) принадлежит наибольшее

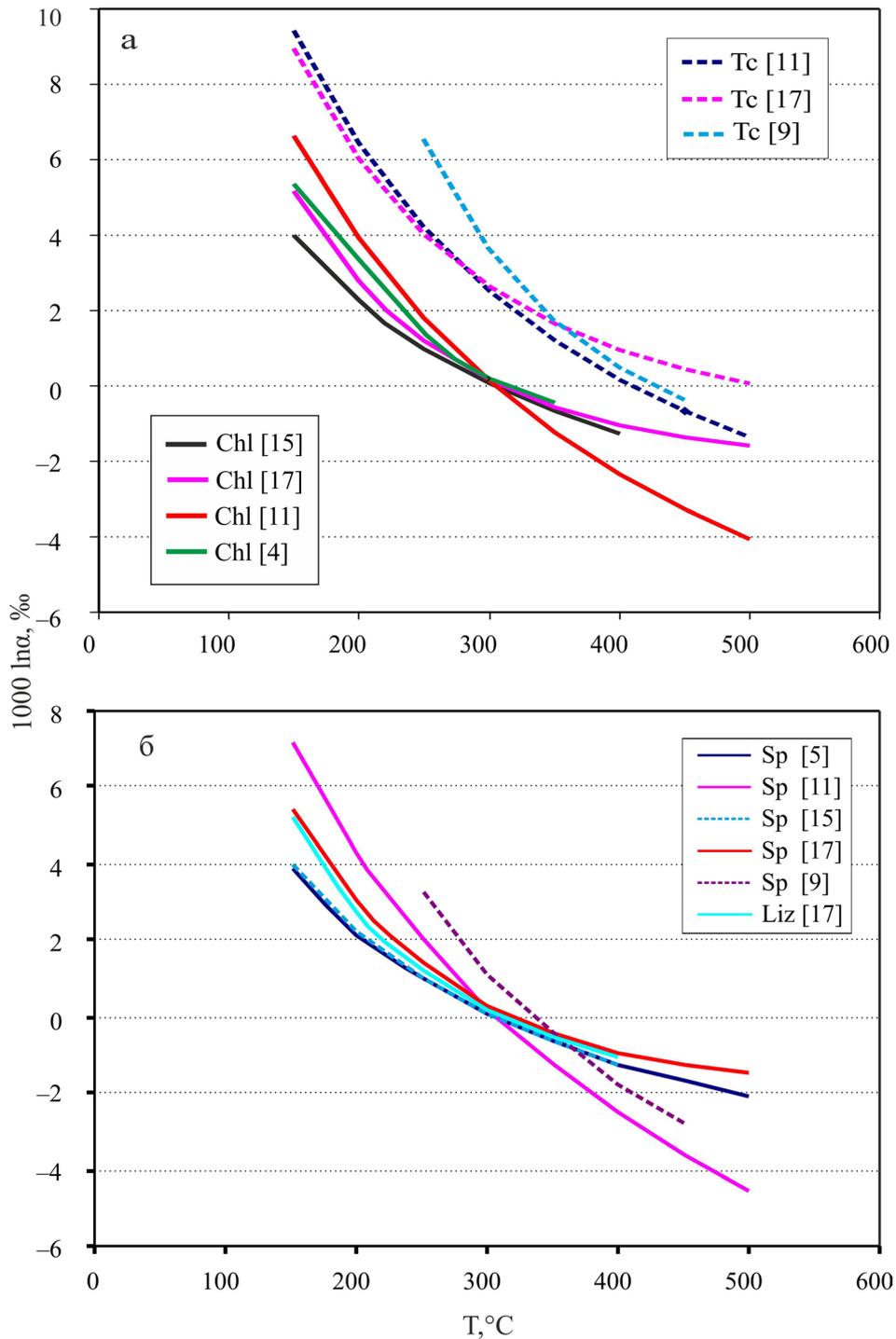


Рис. 1. Температурная зависимость факторов фракционирования ($1000 \ln \alpha$) изотопов кислорода в системах хлорит-вода, тальк-вода (а) и серпентин-вода (б) по данным разных авторов.

Минералы на рис. 1–3: Chl – хлорит, Tc – тальк, Sp – серпентин, Liz – лизардит, Br – брусит.

количество калибровок, в том числе калибровка по природным образцам [15], которая отражает разные структурные модификации серпентина – лизардита (125°C), хризотила (180°C) и антигорита ($220\text{--}460^\circ\text{C}$). Все калибровки в этой группе хорошо согласуются друг с другом в диапазоне

$200\text{--}500^\circ\text{C}$ с отклонением $1000 \ln \alpha$ не более 1‰. Обе линии регрессии во второй группе калибровок (на рис. 1б это более крутые линии регрессии) также отклоняются друг от друга менее чем на 1‰ во всем изученном диапазоне температуры. Экспериментами П. Сакочиа [9] зафиксирова-

но частичное превращение исходного lizardita в хризотил при 250 и 350°C.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Хлорит–вода. Данные по фракционированию изотопов водорода в системе хлорит–вода весьма ограничены. В единственной экспериментальной работе о распределении изотопов водорода между хлоритом и водой [6] указывается на относительно небольшое изотопное фракционирование при 500–700°C, а именно $1000 \ln \alpha = -30.2 \dots -27.9\%$. Интерполяция этих значений для 400°C дает следующий результат $1000 \ln \alpha = -32.2\%$. С ними в целом согласуются результаты изучения изотопного распределения по природным образцам, приведенные в [14]: $1000 \ln \alpha$ изменяется от -45% при 300°C до -35% при 500°C.

Тальк–вода. В единственном известном нам экспериментальном исследовании этой изотопной системы при 250–450°C [9] установлены небольшие вариации факторов фракционирования в зависимости от температуры, сходные с изотопными системами хлорит–вода и брусит–вода.

Серпентин–вода. Хорошо согласованные данные по фракционированию изотопов водорода между серпентином и водой получены по природным образцам (океанический антигорит: 235°C, $1000 \ln \alpha = -31\%$; океанический lizardит: 125°C, $1000 \ln \alpha = -45\%$; девейлит: 20–30°C, $1000 \ln \alpha = -56\%$) [16], а также экспериментальными исследованиями серпентина при 400°C и $P = 1$ кбар [13] и хризотила при 250–450°C и $P = 0.5$ кбар [9]. Усредненная линия регрессии для указанных данных описывается формулой $1000 \ln \alpha = 3.436(10^6/T^2) - 34.736(10^3/T) + 21.67$ [9]. С этими данными резко диссонируют экспериментальные исследования, приведенные в [10] и выполненные на основе волокнистого хризотил-асбеста в широком диапазоне температур и давлении 2 кбар (рис. 2). Линии температурной зависимости $1000 \ln \alpha$ в серпентине во всех приведенных исследованиях максимально сближены при 400–500°C и резко расходятся при уменьшении температуры.

Для низкотемпературного диапазона 100–200°C (равновесие системы lizardит–вода) исследованиями В.А. Гриненко и С.Д. Минеева было установлено сильное влияние давления на величину $1000 \ln \alpha$ (для 0.001, 1 и 2.5 кбар соответственно $-23 \dots -46$, $+1 \dots +6$ и $+11 \dots +35\%$) [1, 7]. В связи с этим разные авторы, в том числе [10], используют фактор давления для объяснения причин различного фракционирования изотопов водорода между водой и серпентином. Тем не менее самими авторами низкотемпературных экспериментов указывается на то, что полученные результаты могут быть обусловлены не только “чистым” эффектом давления, при котором

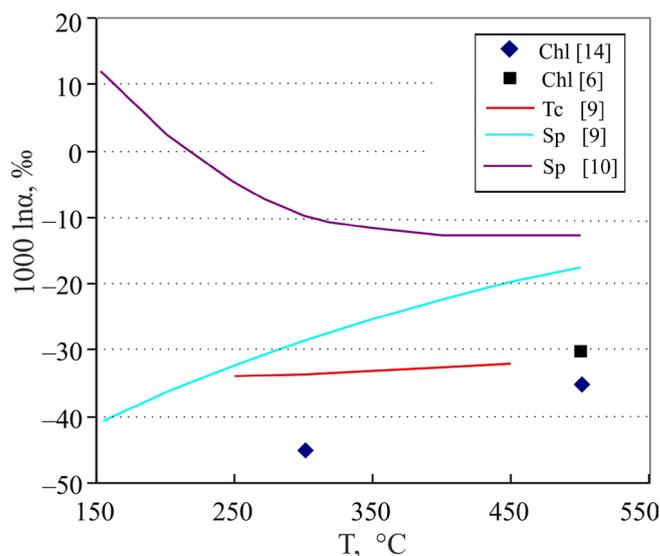


Рис. 2. Температурная зависимость факторов фракционирования ($1000 \ln \alpha$) изотопов водорода в системах хлорит–вода, тальк–вода и серпентин–вода по данным разных авторов.

могло происходить образование новой минеральной фазы с иной, чем lizardит, константой изотопного обмена. Аналогичный результат может быть получен также при низкой степени изотопного обмена и проявлении кинетического изотопного эффекта, при котором на начальном этапе имеет место интенсивный изотопный обмен на поверхности зерен серпентина, а в дальнейшем более медленный изотопный обмен между внутрикристаллическими гидроксильными группировками [1, 7].

Наиболее современное исследование изотопного равновесия воды в газовой фазе и lizardита для температуры 100–500°C, проведенное М. Мееут [8], основано на термодинамических расчетах, а в области температур ниже критической для воды (364°C) – в комбинации с экспериментальными данными. В данном исследовании впервые рассчитаны значения $1000 \ln \alpha$ не только для воды в lizardите в целом, исключая адсорбированную воду, но и для различных ее структурных позиций в этом минерале. Расчет факторов фракционирования изотопов водорода между водой в газовой фазе и lizardитом в области температур ниже критической для воды была скорректирован в соответствии с экспериментальными данными для системы серпентин–жидкая вода. Скорректированная кривая находится в хорошем соответствии с данными [16] и [9] по меньшей мере для 200–500°C, но резко не соответствует калибровке [10] при давлении 2 кбар (рис. 3). Несоответствие калибровке [10] объясняется как давлением, так, возможно, и эффектом солёности воды, выявленным К.И. Шмуловичем с соавторами [12].

Расчетные данные, приведенные в [8], показали весьма существенные различия температурной за-

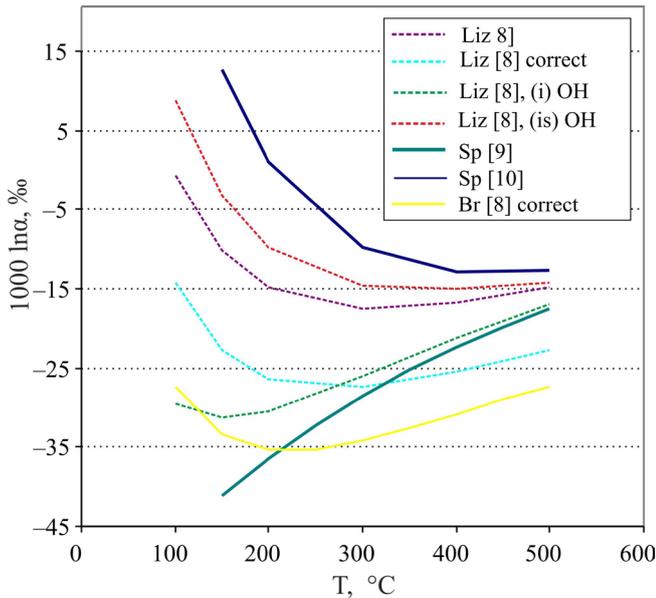


Рис. 3. Температурная зависимость факторов фракционирования ($1000 \ln \alpha$) изотопов водорода в системах серпентин–вода и брусит–вода по данным разных авторов.

висимости $1000 \ln \alpha$ в системах вода–лизардит (**inner-surface OH в октаэдрической позиции, связанный водородной связью с тетраэдрическим кислородом**) и вода–лизардит (**inner OH, локализуемый между тетраэдрической и октаэдрической позициями**). При этом линия регрессии для системы вода–лизардит (**inner OH**) близка к линии регрессии для системы вода–брусит (см. рис. 3). Различия значений $1000 \ln \alpha$ фракционирования водорода для обозначенных типов гидроксильных групп лизардита, особенно в низкотемпературном диапазоне, весьма значительны и достигают при 200°C 21‰, при 100°C – 40‰, а при 25°C – 63‰.

ВЫВОДЫ

1. Основой для реставрации изотопного состава флюида по изотопному составу кислорода хлорита, талька и различных структурных модификаций серпентина в широком диапазоне температур $150\text{--}500^\circ\text{C}$ может служить расчетная калибровка Ю.Ф. Чжэна [17]. Погрешность определения составит $\pm 0.5\text{--}1\%$. Минимальные значения факторов фракционирования изотопов кислорода в системе минерал–вода (изотопный состав минерала и воды близки) достигаются при 300°C для хлорита, $300\text{--}350^\circ\text{C}$ – для серпентина и $400\text{--}450^\circ\text{C}$ – для талька.

2. Использование изотопного состав водорода хлорита и талька для реставрации изотопного состава водорода флюида ограничено небольшим количеством имеющихся экспериментальных исследований данных систем (см. табл. 2).

3. Установленные температурные зависимости фракционирования водорода между водой и различными гидроксильными группировками в структуре серпентина [8] препятствуют получению достоверных оценок изотопного состава флюида в равновесии с серпентином в низко- и среднетемпературных условиях. Внешние факторы (температура, давление и соленость флюида), скорее всего, определяют лишь количественные соотношения образующихся в природе минеральных смесей, наличия тех или иных политипных разновидностей минералов в этих смесях и, как следствие, различных структурных позиций в них воды. Более достоверными можно считать оценки в наиболее высокотемпературной области $400\text{--}500^\circ\text{C}$, т.е. в условиях устойчивости антигортита. В этой области все имеющиеся калибровки могут быть сведены к значению $1000 \ln \alpha = -19 \pm 6\%$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-05-00734а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гриненко В.А., Минеев С.Д., Девириц А.Л., Лагутина Е.П.* Фракционирование изотопов водорода в системе лизардит–вода при 100°C и 1 атм // *Геохимия*. 1987. № 4. С. 574–579.
2. *Beaudoin G., Therrien P.* The updated web stable isotope fractionation calculator // *Handbook of stable isotope analytical techniques*. V. II. Elsevier, 2009. P. 1120–1122.
3. *Chacko T., Cole D.R., Horita J.* Equilibrium Oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems // *Reviews in Mineralogy and geochemistry* / Ed. J.W. Valley. V. 43: Stable isotope geochemistry. Mineral. Soc. Am. 2001. P. 1–81.
4. *Cole D.R., Ripley E.M.* Oxygen isotope fractionation between chlorite and water from $170\text{--}350^\circ\text{C}$: A preliminary assessment based on partial exchange and fluid/rock experiments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 63. P. 449–457.
5. *Fruh-Green G.L., Plas A., Léécuyer C.* Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (Site 895) // *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results-147*. 1996. P. 255–291.
6. *Graham C.M., Atkinson J., Harmon R.S.* Hydrogen isotope fractionation in the system chlorite–water // *NERC 6th Progress Report of Research 1981–1984*, NERC Publication Series D. 1984. № 25. P. 139.
7. *Mineev S.D., Grinenko V.A.* The pressure influence on hydrogen isotopes fractionation in the serpentine–water system // *VM Goldschmidt Conf. Abstr.* 1996. V. 1. P. 404.
8. *Méheut M., Lazzeri M., Balan E., Mauri F.* First-principles calculation of H/D isotopic fractionation between hydrous minerals and water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 3874–3882.
9. *Saccocia P.J., Seewald J.S., Shanks W.C.* Oxygen and hydrogen isotope fractionation in serpentine–water and talc–water systems from 250 to 450°C , 50 Мра // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. P. 6789–6804.

10. *Sakai H., Tsutsumi M.* D/H fractionation factors between serpentine and water at 100 to 500 C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1978. V. 40. P. 231–242.
11. *Savin S.M., Lee M.* Isotopic studies of phyllosilicates // *Hydrous phyllosilicates* / Ed. S.W. Bailey. *Rev. Mineral.* 1988. V. 19. P. 189–223.
12. *Shmulovich K.I., Landwehr D., Simon K., Heinrich W.* Stable isotope fractionation between liquid and vapor in watersalt systems up to 600°C // *Chem. Geol.* 1999. V. 157. P. 343–354.
13. *Suzuoki T., Epstein S.* Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1976. V. 40. P. 1229–1240.
14. *Taylor H.P.Jr.* The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition // *Econ. Geol.* 1974. V. 69. P. 843–883.
15. *Wenner D.B., Taylor H.P. Jr.* Temperatures of serpentinitization of ultramafic rocks based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1971. V. 32. P. 165–185.
16. *Wenner D.B., Taylor H.P.* Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinitization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes // *Am. J. Sci.* 1973. V. 273, № 3. P. 207–239.
17. *Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 120. P. 247–263.