

МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ

УДК 548.3+549.4+549.6+550.4

С. Шнюков, д-р геол. наук, доц.
E-mail: shnyukov@mail.univ.kiev.ua,
И. Лазарева, канд. геол. наук, доц.
E-mail: lazareva@mail.univ.kiev.ua

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
УНИ "Институт геологии", ул. Васильковская 90, г. Киев, 03022, Украина

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ СКВОЗНЫМИ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ АКЦЕССОРНЫМИ МИНЕРАЛАМИ: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ

(Рекомендовано членом редакционной коллегии д-ром геол.-мин. наук, проф. В.М. Загитком)

Рассмотрена возможность геотермометрии по распределению иттрия (Y) и редкоземельных элементов (REE) в парагенезисах циркона (Zrn) с апатитом (Apt), монацитом (Mnz), ксенотимом (Xnt) и флюоритом (Fl), которые могут последовательно формироваться в ходе эволюции магматических и магматогенно-гидротермальных систем. Анализ соответствующих реакций и эмпирических данных показал, что распределение Y в паре Apt-Zrn слабо зависит от состава расплава при условии его насыщения апатитом и цирконом. Это позволило считать зависимость $\ln K_{Y}^{Apt/Zrn} - 1/T$ ($K_{Y}^{Apt/Zrn} = C_{Y}^{Apt} / C_{Y}^{Zrn}$; C_{Y}^{Apt} , C_{Y}^{Zrn} – массовые концентрации Y в Apt и Zrn; T – абсолютная температура, K) линейной и откалибровать ее на основе геотермометрических оценок по парагенезисам породообразующих минералов. Полученное уравнение $y = (6,8009 \pm 0,3270)x - (7,1104 \pm 0,3133)$ ($y = \ln K_{Y}^{Apt/Zrn}$, $x = 1000/T$) применено в геохимической модели магматической эволюции гранитоидов для оценки температур начала кристаллизации ($T_{K(Y)}^{Apt/Zrn}$) насыщенных по Apt и Zrn порций остаточного расплава (петротипов) с использованием C_{Y}^{Zrn} и C_{Y}^{Apt} их наиболее ранних микрокристаллов, предположительно парагенных в таких условиях. Значения $T_{K(Y)}^{Apt/Zrn}$ сопоставлены с оценками, полученными для этих же петротипов по уравнениям растворимости Apt и Zrn в силикатных расплавах (T_{model}). Близость обеих независимых оценок для ранних дифференциатов существенно повышает достоверность геохимического моделирования начальных этапов магматической эволюции. Для ее поздних этапов и стадий формирования сопряженных магматогенных гидротермалитов возможны аналогичные термометрические оценки с использованием последовательно формирующихся парагенезисов Zrn-Mnz, Zrn-Xnt и Zrn-Fl.

Ключевые слова: циркон, апатит, флюорит, монацит, ксенотим, иттрий, микроэлементы, коэффициент распределения, температура кристаллизации, геохимическое моделирование.

Акцессорные минералы – третьестепенные кристаллические фазы эндогенных систем, в значительной степени контролирующее поведение микроэлементов в процессах петрогенеза и способные избирательно концентрировать их не только под влиянием кристаллохимических факторов, но и в зависимости от физико-химических условий кристаллизации. Исследование такой зависимости является прямой задачей геохимии акцессорных минералов. Достоверность получаемых данных определяет возможность решения обратной задачи, имеющей важнейшее петрологическое значение и состоящей в реставрации условий минералообразования по распределению элементов-примесей в акцессорных минералах и их ассоциациях. Для практической реализации этой возможности предпочтительны так называемые [23-25 и др.] сквозные сосуществующие акцессорные минералы (ССАМ) и, прежде всего, апатит и циркон, отличающиеся фактически повсеместной распространенностью, высокой изоморфной емкостью в отношении общих элементов-примесей и совместно кристаллизующиеся в широком диапазоне РТХ-условий.

Применительно к температурам минералообразования постановка, возможность и пути решения как прямой, так и обратной задач рассмотрены в ряде работ [8, 13, 16, 20, 23-25 и др.]. В качестве наиболее перспективного подхода предложено использовать межфазовое распределение трехвалентных примесных катионов, в первую очередь редкоземельных элементов (REE) и Y, общих для многих ассоциирующих акцессорных минералов [16, 20 и др.]. Получены фактические данные, подтверждающие правильность этого подхода [8, 9, 20, 23, 26 и др.] и предпринята

попытка ориентировочной эмпирической калибровки зависимости распределения Y в парагенезисе апатит-циркон от температуры [23, 24]. Однако, **проблема** состоит в том, что из-за недостатка, как необходимых термодинамических и экспериментальных данных, так и достоверной эмпирической информации по геохимии ССАМ, сформировавшихся в различных температурных условиях, до сих пор не были получены результаты, удовлетворяющие требованиям практической геотермометрии.

Целью настоящей работы является обобщение имеющейся информации по проблеме, поиск ее решения, адекватного современному состоянию данных и реальным исследовательским возможностям, а также оценка рациональности и эффективности использования такого решения в практике геохимического моделирования магматических и магматогенно-гидротермальных процессов.

Изоморфизм Y и других трехвалентных примесных катионов в апатите и цирконе. Результаты последних прецизионных аналитических исследований [31, 36, 40, 41 и др.] свидетельствуют, что из возможных [3, 15, 16 и др.] схем изоморфного вхождения Y^{3+} и других трехвалентных катионов-примесей (REE^{3+} и Sc^{3+}) для циркона ($Zr^{IV}[SiO_4]$) преимущественно реализуется "ксенотимовая" $[(Y, REE, Sc)^{3+} + P^{5+} \rightarrow Zr^{4+} + Si^{4+}]$, а для апатита ($Ca_3^{VII}Ca_2^{IX}[PO_4]_3(F, Cl, OH)$) – "бритолитовая" $[(Y, REE, Sc)^{3+} + Si^{4+} \rightarrow Ca^{2+} + P^{5+}]$ и "беловитовая" $[(Y, REE, Sc)^{3+} + Na^+ \rightarrow 2Ca^{2+}]$ схемы. Различия в

ионных радиусах замещаемых главных катионов (Ca^{2+} и Zr^{4+}) определяют способность циркона и апатита к селекции трехвалентных примесных катионов в соответствии с размерным критерием изоморфизма, который, учитывая близость свойств этих элементов и идентичность схем их изоморфного вхождения, играет роль ведущего кристаллохимического фактора [1, 19 и др.].

Установлено [3, 8, 9, 15, 16, 23, 25, 29, 31 и др.], что пределы вхождения многих трехвалентных примесей (например, Y^{3+}) в циркон и апатит весьма широки, однако непрерывность соответствующих изоморфных рядов не доказана. Минеральные виды, условно рассматриваемые как их крайние члены: $(\text{Y,REE,Sc})_4^{\text{VIII}}[\text{PO}_4]_4$ (ксенотим),

$(\text{REE,Y,Sc})_6^{\text{VII}}\text{Ca}_4^{\text{X}}[\text{SiO}_4]_6(\text{F,Cl,OH})_2$ (брилолит) и

$(\text{REE,Y,Sc})_2^{\text{IX}}\text{Na}_2^{\text{VI}}\text{Ca}_6^{\text{VII}}[\text{PO}_4]_6(\text{F,Cl,OH})_2$ (беловит). Все

они, особенно два последних, редки, изучены недостаточно и в чистом, "монокатионном" виде в природе не встречаются из-за комплексного характера изоморфизма (постоянное присутствие других элементов-примесей, например, Sr, Mn, Th, Hf, Nb и др. [3, 15, 16 и др.], в приведенных формулах не отражено). Изоструктурность крайних членов доказана только для ряда циркон – ксенотим. Для рядов апатит – брилолит и апатит – беловит она, соответственно, проблематична, или соблюдается лишь в первом приближении [3, 15]. Ниже при анализе распределения Y в паре апатит-циркон для со-

$$A_{\text{REE}_{\text{Ce}}} + B_{\text{REE}_{\text{Y}}} = A_{\text{REE}_{\text{Y}}} + B_{\text{REE}_{\text{Ce}}} \quad (1)$$

вправо сопровождается эндотермическим эффектом, тем большим, чем полярнее положение A и B в ряду лантанофильности [20]. Отсюда следует, что рост температуры кристаллизации парагенезиса A+B должен [20] приводить к уменьшению значения коэффициента распределения вида:

$$K_{\text{REE}_{\text{Ce}}/\text{REE}_{\text{Y}}}^{\text{A/B}} = \left(C_{\text{REE}_{\text{Ce}}}/C_{\text{REE}_{\text{Y}}} \right)^{\text{A}} / \left(C_{\text{REE}_{\text{Ce}}}/C_{\text{REE}_{\text{Y}}} \right)^{\text{B}}, \quad (2)$$

где $\left(C_{\text{REE}_{\text{Ce}}}/C_{\text{REE}_{\text{Y}}} \right)^{\text{A}}$ и $\left(C_{\text{REE}_{\text{Ce}}}/C_{\text{REE}_{\text{Y}}} \right)^{\text{B}}$ – отношения массовых концентраций REE_{Ce} и REE_{Y} в фазах A и B соответственно. При этом чувствительность $K_{\text{REE}_{\text{Ce}}/\text{REE}_{\text{Y}}}^{\text{A/B}}$ к изменению температуры определяется полярностью положения минералов в ряду лантанофильности и контрастностью свойств используемой пары REE (максимально эффективна пара La – Lu) [20].

Приведенные соображения, а также отсутствие термодинамических данных для селективных редкоземельных миналов большинства аксессуарных минералов, исключавшее анализ обменных реакций типа (1) обычными методами фазового соответствия, вынудили А.П. Хомякова предложить [20] выведенный им ряд лантанофильности в качестве основы выбора оптимальных пар минералов и элементов для разработки редкоземельных геотермометров. Поскольку после выхода работы [20] для многих миналов (например "брилолитового" и "беловитового") положение принципиально не изменилось, в настоящей работе принят аналогичный "кристаллохимический"

$$K_{\text{Y}}^{\text{Ap/Zm}} = C_{\text{Y}}^{\text{Ap}} / C_{\text{Y}}^{\text{Zm}} \quad (3)$$

(C_{Y}^{Ap} , C_{Y}^{Zm} – массовые концентрации Y в апатите и цирконе соответственно) в магматических и метаморфических комплексах Урала, разнообразных по температурам образования. При этом для выбора $K_{\text{Y}}^{\text{Ap/Zm}}$ в качестве температурного индикатора и интерпретации его наблюдаемых значений использован именно приведенный выше ряд лантанофильности [20], хотя, заметим, это требует отождествления Y с наиболее тяжелыми лантаноидами. Такое допущение нельзя считать оправданным, так как геохимически и кристаллохимически (в том числе по ионному радиусу) Y максимально соответствует не Yb

ответствующих миналов приняты следующие обозначения и идеализированные формулы: Ap ("apatит") – $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$; Ap(Y-Si) ("брилолит") – $\text{Y}_3\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]_3\text{F}$; Ap(Y-Na) ("беловит") – $\text{YNaCa}_3[\text{PO}_4]_3\text{F}$; Zm ("циркон") – $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$; Zm(Y) ("ксенотим") – $\text{Y}[\text{PO}_4]$.

Лантано- и иттриофильность апатита, циркона и других аксессуарных минералов. Различная специализация аксессуарных минералов в отношении REE известна давно [1, 13, 14, 16 и др.]. Еще в 1970 г. А.П. Хомяковым [20], в качестве попытки охарактеризовать их способность к образованию селективно "цериевых" (REE_{Ce} : La-Gd), комплексных, а затем и селективно "иттриевых" (REE_{Y} : Tb-Lu) составов REE, был предложен ориентировочный ряд уменьшения сравнительной лантанофильности минералов: [баритоцелестин, лампрофиллит] – [монацит, ортит] – [apatит, пирохлор] – [сфен, флюорит] – [андрадит, шорломит] – [циркон, ксенотим, спессартин], основанный преимущественно на имевшихся данных о их средних составах. Предполагалось [20], что положение в нем минералов определяет знак и относительную величину теплового эффекта равновесного обмена лантаноидами между фазами. То есть, если минералы A и B расположены в полярных частях ряда (левой и правой соответственно), а $A_{\text{REE}_{\text{Ce}}}$, $B_{\text{REE}_{\text{Ce}}}$ и $A_{\text{REE}_{\text{Y}}}$, $B_{\text{REE}_{\text{Y}}}$ – их селективно "цериевые" и "иттриевые" миналы, то смещение равновесия гипотетической обменной реакции типа:

подход, что потребовало его развития по сравнению с первоначальным вариантом.

Так, опубликованные [8, 9, 23, 24, 26, 27 и др.] и наши новые данные открывают возможность использования в геотермометрии по апатит-цирконовым парагенезисам не только рассмотренных в [20] REE, но и Y, который является их ближайшим аналогом. Однако, как отмечалось нами и ранее [23, 24], межфазовое распределение этого элемента явно не укладывается в простую схему [20] обмена полярными лантаноидами. Например А.А. Краснобаевым с соавторами [8] исследованы вариации коэффициента распределения

и Lu, а Ho и Dy – членам средней подгруппы REE согласно трехчленному их делению [14 и др.] на "лантановую" (REE_1 : La-Nd), собственно "иттриевую" (REE_2 : Sm-Ho) и "скандиевую" ("лютециевую") (REE_3 : Er-Lu) подгруппы. Действительно, в работе [8] наблюдается противоречие между эмпирическими данными и привлеченной для их интерпретации простой моделью – значения $K_{\text{Y}}^{\text{Ap/Zm}}$ возрастают с уменьшением температуры кристаллизации, в то время как при правомерности принятого допущения они должны снижаться.

Этот пример подчеркивает первый серьезный недостаток предложенного в [20] ряда лантанофильности – его применимость ограничена лишь анализом реакций

типа (1). Для анализа обменных равновесий с участием Y и REE₂ он непригоден и нуждается в дополнении оценками другого параметра – "иттрофильности" [23, 24] минералов. Второй недостаток ряда состоит в том, что последовательность в нем минералов выбрана на основе их средних составов, неизбежно обобщающих данные по парагенезисам, сформировавшимся в различных температурных диапазонах. По этой причине ряд [20] в той или иной мере искажен не учтенным влиянием температуры минералообразования и требует уточнения с использованием количественных кристаллохимических критериев. Ряд "иттрофильности" для анализа обменных реакций с участием Y и REE₂ рационально формировать на аналогичной основе.

Для устранения перечисленных недостатков вместо простой "двухкомпонентной" модели REE (REE_{ce} – REE_v) [20] примем (вслед за [14 и др.]) для трехвалентных катионов-примесей также упрощенную, однако более реалистичную "трехкомпонентную" модель: [REE₁] – [REE₂+Y] – [REE₃+Sc]. Представим их межфазовое распределение в виде набора принципиальных уравнений гипотетических обменных реакций, характеризующих все его практически важные варианты. Уравнение (1) вместе с соответствующим коэффициентом распределения (2) входят, естественно, в этот набор. Однако, учитывая их максимальную эффективность именно для наиболее контрастных по свойствам лантаноидов (REE₁ и REE₃), придадим им вид, который вообще исключает REE₂ и Y из сферы ответственности:

$$A_{\text{REE}_1} + B_{\text{REE}_3} = A_{\text{REE}_3} + B_{\text{REE}_1}, \quad (4)$$

$$K_{\text{REE}_1/\text{REE}_3}^{\text{A/B}} = \left(C_{\text{REE}_1}/C_{\text{REE}_3} \right)^{\text{A}} / \left(C_{\text{REE}_1}/C_{\text{REE}_3} \right)^{\text{B}}, \quad (5)$$

где A и B – фазы с высокой и низкой лантанофильностью; A_{REE₁}, B_{REE₁} и A_{REE₃}, B_{REE₃} – их "лантановые" и "скандиевые" ("лютециевые") миналы; $\left(C_{\text{REE}_1}/C_{\text{REE}_3} \right)^{\text{A}}$ и $\left(C_{\text{REE}_1}/C_{\text{REE}_3} \right)^{\text{B}}$ – отношения массовых концентраций REE₁ и REE₃ в фазах A и B соответственно. Уравнение (4) дополняется двумя частными случаями:

$$A_a + B_{\text{REE}_1} + b^{\text{L}} = A_{\text{REE}_1} + B_b + a^{\text{L}}, \quad (6)$$

$$A_a + B_{\text{REE}_3} + b^{\text{L}} = A_{\text{REE}_3} + B_b + a^{\text{L}}, \quad (7)$$

где A_a и B_b – "чистые" фазы с незамещенными главными элементами (a и b); a^L и b^L компоненты минералообразующей среды (расплав, раствор), соответствующие замещаемым в фазах A и B главным элементам. Тогда все многообразие вероятных обменных реакций с участием Y и REE₂ можно свести к следующим трем типам уравнений:

$$A_{\text{REE}_1} + B_{\text{Y(REE}_2)} = A_{\text{Y(REE}_2)} + B_{\text{REE}_1}, \quad (8)$$

$$A_{\text{REE}_3} + B_{\text{Y(REE}_2)} = A_{\text{Y(REE}_2)} + B_{\text{REE}_3}, \quad (9)$$

$$A_a + B_{\text{Y(REE}_2)} + b^{\text{L}} = A_{\text{Y(REE}_2)} + B_b + a^{\text{L}}, \quad (10)$$

где, в отличие от (4)-(7), A и B – фазы с высокой и низкой "иттрофильностью" соответственно, а A_{Y(REE₂)}} и B_{Y(REE₂)}} – их "иттриевые" миналы.

Уравнения (4), (6)-(10) различны по значению и применимости. Реакции (4), (8) и (9) предпочтительны ввиду очевидного отсутствия влияния состава минералообразующей среды (расплав, раствор) на соответствующие константы равновесия. Первая из них (4) теоретически оптимальна, но максимально эффективна лишь при использовании наиболее полярных по лантанофильности минералов и наиболее контрастных по свойствам лантаноидов. К сожалению, в этом случае содержания последних в соответствующих минералах такого парагенезиса могут быть слишком низки для уверенного аналитического определения или (и) их входжение в фазы может быть обусловлено иными механизмами, а не рассмотренными выше изоморфными схемами. Такая ситуация весьма актуальна, например для наиболее распространенных парагенезисов, включающих циркон, в котором концентрации REE₁ (особенно La) часто не превышают первых ppm [31, 41 и др.]. Это ограничивает сферу применения реакции (4) и коэффициента распределения (5) далеко не самыми выгодными для термометрии парами минералов и элементов. Уравнения (8), (9)

формально заменяют реакцию (4) в рассмотренном случае, однако также подпадают под охарактеризованное выше "концентрационное" ограничение.

Перечисленные недостатки реакций типа (4), (8) и (9) во многом нивелируют их преимущества (не отвергая потенциальной применимости) и заставляют обратиться к уравнениям типа (6), (7) и (10) несмотря на заложенную в них явную зависимость межфазового распределения элементов от состава минералообразующей среды. Первые два из них, как и (4), (8), (9), подпадают под "концентрационные" ограничения, что, в совокупности с заведомо меньшей эффективностью и зависимостью от состава, вряд ли позволяет рекомендовать их к применению. Однако случай, описанный уравнением (10), лишен "концентрационных" ограничений (содержания Y, а часто и REE₂ достаточно высоки в большинстве акцессорных фаз), доступен для исследования даже при помощи относительно недорогих и простых аналитических методов (например [30], не говоря уже о современных вариантах LA-ICP-MS) и, следовательно, перспективен для решения прикладных задач. Ему соответствует практически важный коэффициент распределения:

$$K_{\text{Y(REE}_2)}^{\text{A-B}} = C_{\text{Y(REE}_2)}^{\text{A}} / C_{\text{Y(REE}_2)}^{\text{B}}, \quad (11)$$

где C_{Y(REE₂)}}^A и C_{Y(REE₂)}}^B – массовые концентрации Y и (или) REE₂ в более (A) и менее (B) иттрофильных фазах соответственно. Его вариант для парагенезиса апатит-циркон (3) использован в работе [8], наших предварительных публикациях [23, 24, 26, 27 и др.] и рассмотрен ниже после более строгого и объективного определения понятий "лантанофильность" и "иттрофильность".

Уточняя формулировки цитируемых работ, "лантанофильность" [20] и "иттрофильность" [23, 24] минералов

рационально охарактеризовать как их кристаллохимически обусловленную способность к селективному накоплению REE₁ (La) вместо REE₃ (Lu) в первом случае и

только Y (REE₂) во втором. Принимая во внимание близость химических свойств рассматриваемых трехвалентных примесных элементов и идентичность схем их изоморфного вхождения в структуру минералов, главным фактором, определяющим эту способность, следует считать относительное различие ионных радиусов замещаемого главного (R_k) и замещающего примесного (R_i) катионов [17 и др.]. Величину такого различия можно охарактеризовать как $\Delta R'_i = 100\Delta R_i/R_k$ (

$$B_{La/Lu} = 100 \Delta R'_{La} / (\Delta R'_{La} + \Delta R'_{Lu}) + 2,668 , \tag{12}$$

$$B_Y = \Delta R'_Y . \tag{13}$$

Сопоставление оценок B_{La/Lu} и B_Y для акцессорных минералов (использованы приведенные в [19] значения ионных радиусов Р.Д.Шеннона в координации замещаемого катиона), представлено на рис. 1, б. На его основе сформирован новый ряд лантанофильности: [целестин] – [монацит, бастнезит, перовскит, лопарит] – [апатит,

$\Delta R_i = R_k - R_i$) или как $\Delta R'_i = 100 - |\Delta R'_i|$, что удобнее в рассматриваемом случае, а его контролирующую роль в изоморфизме REE³⁺ и Y³⁺ легко проиллюстрировать монотонной зависимостью их коэффициентов распределения минерал/расплав (D_i) от $\Delta R'_i$ (рис. 1, а). Поэтому для лантанофильности и иттрофильности минералов рационально ввести, соответственно, следующие количественные характеристики:

сфен, флюорит, ортит, пирохлор, андрадит] – [ксенотим] – [спессартин] – [циркон], а также ряд иттрофильности минералов: [ксенотим] – [спессартин] – [апатит, сфен, флюорит, андрадит, ортит, пирохлор] – [монацит, бастнезит, перовскит, лопарит] – [целестин] – [циркон]. Лантанофильность и иттрофильность уменьшаются в них слева направо.

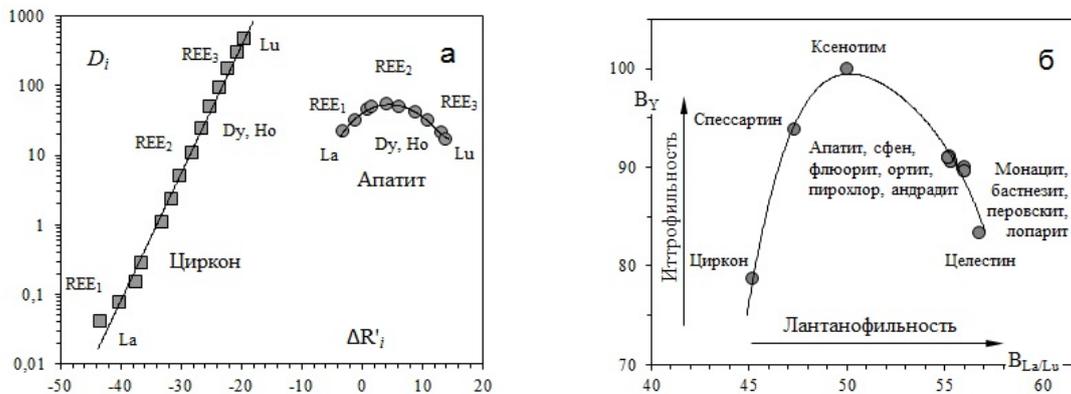


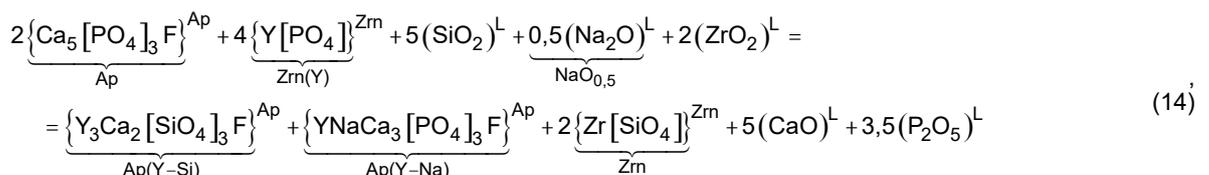
Рис. 1. Пример монотонной зависимости коэффициентов распределения минерал/расплав (D_i) индивидуальных REE (i) от $\Delta R'_i = 100\Delta R_i/R_k$ для циркона и апатита (значения D_i приняты по данным [19, 32]) (а) и соотношение полученных оценок лантано- (B_{La/Lu}) и иттрофильности (B_Y) акцессорных минералов, входящих в одноименные ряды (б)

Нетрудно заметить (рис. 1, б), что новый ряд лантанофильности во многом отличается от предложенного в работе [20], хотя и повторяет его в общих чертах, а снижение в нем B_{La/Lu} отнюдь не во всех частях соответствует возрастанию иттрофильности (B_Y) в одноименном ряду. Такая зависимость имеет место лишь в левой части ряда лантанофильности вплоть до его середины, которая маркируется ксенотимом – минералом с B_{La/Lu} = 50, что предопределено формой выражения (12), и заведомо максимальной его иттрофильностью (B_Y = 100). В правой части ряда эта зависимость меняется на обратную.

Приведенные ряды и установленные количественные соотношения между B_{La/Lu} и B_Y обеспечивают уверен-

ный выбор минеральных пар для реакций (4), (6)-(10). Например, для уже обсуждавшегося распределения Y в паре апатит-циркон, описываемого перспективной реакцией (10), предложенный нами ряд иттрофильности (в отличие от любого ряда лантанофильности) хорошо объясняет зафиксированный ранее [8, 23, 24, 26, 27] рост значений K_Y^{Ap/Zm} с падением температуры кристаллизации парагенезиса. Рассмотрим этот случай подробнее.

Равновесие апатит+циркон в магматических условиях. Допуская одновременное выполнение для апатита "бритолитовой" и "беловитовой", а для циркона только "ксенотимовой" изоморфных схем и игнорируя другие схемы как малозначимые, можно записать следующее обобщенное уравнение с соответствующей константой равновесия:



$$K_{\Sigma} = \frac{a_{\text{Ap(Y-Si)}}^{\text{Ap}} \cdot a_{\text{Ap(Y-Na)}}^{\text{Ap}} \cdot (a_{\text{Zm}}^{\text{Zm}})^2 \cdot (a_{\text{CaO}}^{\text{L}})^5 \cdot (a_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{L}})^{3,5}}{(a_{\text{Ap}}^{\text{Ap}})^2 \cdot (a_{\text{Zm(Y)}}^{\text{Zm}})^4 \cdot (a_{\text{SiO}_2}^{\text{L}})^5 \cdot a_{\text{NaO},5}^{\text{L}} \cdot (a_{\text{ZrO}_2}^{\text{L}})^2} , \tag{15}$$

где a_i^α – активность компонента i в фазе α (L – расплав). Учет $a_{Zm}^{Zm} = 1$ и $a_{Ap}^{Ap} = 1$ (чистые компоненты) упрощает выражение (15):

$$K_\Sigma = \frac{a_{Ap(Y-Si)}^{Ap} \cdot a_{Ap(Y-Na)}^{Ap} \cdot (a_{CaO}^L)^5 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{3,5}}{(a_{Zm(Y)}^{Zm})^4 \cdot (a_{SiO_2}^L)^5 \cdot a_{NaO_{0,5}}^L \cdot (a_{ZrO_2}^L)^2}. \quad (16)$$

Принимая модель неупорядоченной (локальный баланс заряда отсутствует) двухпозиционной идеальной смеси для каждой из минеральных фаз, активности их минералов можно оценить [5] как

$$a_{Ap(Y-Si)}^{Ap} = (X_{Y_{Si}}^{Ap})^3 \cdot (X_{Si}^{Ap})^3, \quad (17)$$

$$a_{Ap(Y-Na)}^{Ap} = X_{Y_{Na}}^{Ap} \cdot X_{Na}^{Ap}, \quad (18)$$

$$a_{Zm(Y)}^{Zm} = X_Y^{Zm} \cdot X_P^{Zm}, \quad (19)$$

где X_i^α – ионная доля катиона i в соответствующей подрешетке фазы α , а Y_{Si} и $Y_{Na} - Y^{3+}$, вхождение которого в апатит обусловлено "бритолитовой" и "беловитовой" схемами соответственно. Подстановка соотношений (17)-(19) в выражение (16) приводит его к виду

$$K_\Sigma \approx \frac{(X_{Y_{Si}}^{Ap})^3 \cdot (X_{Si}^{Ap})^3 \cdot X_{Y_{Na}}^{Ap} \cdot X_{Na}^{Ap} \cdot (a_{CaO}^L)^5 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{3,5}}{(X_Y^{Zm})^4 \cdot (X_P^{Zm})^4 \cdot (a_{SiO_2}^L)^5 \cdot a_{NaO_{0,5}}^L \cdot (a_{ZrO_2}^L)^2}, \quad (20)$$

причем X_i^α примесных катионов могут быть приблизительно оценены следующим образом:

$$X_{Y_{Si}}^{Ap} \approx \frac{Y_{Si}^{Ap}}{Y_{Si}^{Ap} + 0,6Ca^{Ap}} \approx \frac{Y_{Si}^{Ap}}{0,6Ca^{Ap}} = \frac{A_{Ca}}{A_Y \cdot 0,6C_{Ca}^{Ap}} \cdot C_{Y_{Si}}^{Ap} \approx 0,0191 \cdot C_{Y_{Si}}^{Ap}, \quad (21)$$

$$X_{Si}^{Ap} = \frac{Si^{Ap}}{Si^{Ap} + P^{Ap}} \approx \frac{Si^{Ap}}{P^{Ap}} = \frac{Y_{Si}^{Ap}}{P^{Ap}} = \frac{A_P}{A_Y \cdot C_P^{Ap}} \cdot C_{Y_{Si}}^{Ap} \approx 0,0189 \cdot C_{Y_{Si}}^{Ap}, \quad (22)$$

$$X_{Y_{Na}}^{Ap} \approx \frac{Y_{Na}^{Ap}}{Y_{Na}^{Ap} + 0,2Ca^{Ap}} \approx \frac{Y_{Na}^{Ap}}{0,2Ca^{Ap}} = \frac{A_{Ca}}{A_Y \cdot 0,2C_{Ca}^{Ap}} \cdot C_{Y_{Na}}^{Ap} \approx 0,0573 \cdot C_{Y_{Na}}^{Ap}, \quad (23)$$

$$X_{Na}^{Ap} \approx \frac{Na^{Ap}}{Na^{Ap} + 0,2Ca^{Ap}} \approx \frac{Na^{Ap}}{0,2Ca^{Ap}} = \frac{Y_{Na}^{Ap}}{0,2Ca^{Ap}} = \frac{A_{Ca}}{A_Y \cdot 0,2C_{Ca}^{Ap}} \cdot C_{Y_{Na}}^{Ap} \approx 0,0573 \cdot C_{Y_{Na}}^{Ap}, \quad (24)$$

$$X_Y^{Zm} = \frac{Y^{Zm}}{Y^{Zm} + Zr^{Zm}} \approx \frac{Y^{Zm}}{Zr^{Zm}} = \frac{A_{Zr}}{A_Y \cdot C_{Zr}^{Zm}} \cdot C_Y^{Zm} \approx 0,0207 \cdot C_Y^{Zm}, \quad (25)$$

$$X_P^{Zm} = \frac{P^{Zm}}{P^{Zm} + Si^{Zm}} \approx \frac{P^{Zm}}{Si^{Zm}} = \frac{Y^{Zm}}{Si^{Zm}} = \frac{A_{Si}}{A_Y \cdot C_{Si}^{Zm}} \cdot C_Y^{Zm} \approx 0,0204 \cdot C_Y^{Zm}, \quad (26)$$

где C_i^α – массовая концентрация элемента i в фазе α , A_i – его атомная масса, $i^\alpha = C_i^\alpha / A_i$, а для C_{Ca}^{Ap} , C_P^{Ap} , C_{Zr}^{Zm} и C_{Si}^{Zm} приняты стехиометрические значения. Поэтому, после подстановки соотношений (21)-(26) в выражение (20) можно записать:

$$K_\Sigma \approx 4,8573 \cdot \frac{(C_{Y_{Si}}^{Ap})^6 \cdot (C_{Y_{Na}}^{Ap})^2 \cdot (a_{CaO}^L)^5 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{3,5}}{(C_Y^{Zm})^8 \cdot (a_{SiO_2}^L)^5 \cdot a_{NaO_{0,5}}^L \cdot (a_{ZrO_2}^L)^2}. \quad (27)$$

Учет реального долевого участия "бритолитовой" и "беловитовой" схем в изоморфизме при помощи, соответственно, атомных отношений $\frac{Si^{Ap}}{Si^{Ap} + Na^{Ap}}$ и $\frac{Na^{Ap}}{Si^{Ap} + Na^{Ap}}$ в апатите дает:

$$C_{Y_{Si}}^{Ap} = \frac{Si^{Ap}}{Si^{Ap} + Na^{Ap}} \cdot C_Y^{Ap}, \quad C_{Y_{Na}}^{Ap} = \frac{Na^{Ap}}{Si^{Ap} + Na^{Ap}} \cdot C_Y^{Ap}, \quad (28)$$

где C_Y^{Ap} – валовая массовая концентрация Y в апатите. Подстановка соотношений (28) приводит выражение (27) к виду

$$K_\Sigma \approx 4,8573 \cdot \frac{(Si^{Ap})^6 \cdot (Na^{Ap})^2 \cdot (C_Y^{Ap})^8 \cdot (a_{CaO}^L)^5 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{3,5}}{(Si^{Ap} + Na^{Ap})^8 \cdot (C_Y^{Zm})^8 \cdot (a_{SiO_2}^L)^5 \cdot a_{NaO_{0,5}}^L \cdot (a_{ZrO_2}^L)^2}, \quad (29)$$

откуда после логарифмирования и простых преобразований получаем:

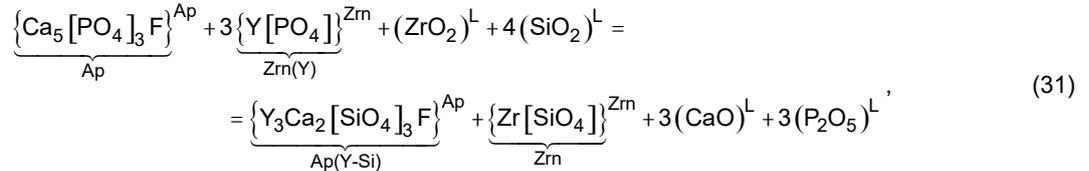
$$\ln K_Y^{Ap/Zm} \approx \frac{1}{8} \ln K_\Sigma - \frac{1}{8} (\ln M_\Sigma + \ln N) - 0,1976, \quad (30)$$

где $K_Y^{Ap/Zm} = C_Y^{Ap} / C_Y^{Zm}$, $M_\Sigma = \frac{(a_{CaO}^L)^5 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{3,5}}{(a_{SiO_2}^L)^5 \cdot a_{NaO_{0,5}}^L \cdot (a_{ZrO_2}^L)^2}$, а $N = \frac{(Si^{Ap})^6 \cdot (Na^{Ap})^2}{(Si^{Ap} + Na^{Ap})^8}$.

Аналогичным образом может быть исследован наиболее контрастный случай упорядоченной (имеет место локальная компенсация заряда [5]) однопозиционной смесимости по идеальной модели. Рассмотрим его в

двух крайних вариантах, которые предполагают выполнение только одной из обсужденных выше ведущих для апатита изоморфных схем.

"Бритолитовый" вариант реакции (14) и соответствующая константа равновесия:



$$K_1 = \frac{a_{Ap(Y-Si)}^{Ap} \cdot a_{Zm}^{Zm} \cdot (a_{CaO}^L)^3 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^3}{a_{Ap}^{Ap} \cdot a_{Zm(Y)}^{Zm} \cdot a_{ZrO_2}^L \cdot (a_{SiO_2}^L)^4} = \frac{a_{Ap(Y-Si)}^{Ap} \cdot (a_{CaO}^L)^3 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^3}{a_{Zm(Y)}^{Zm} \cdot a_{ZrO_2}^L \cdot (a_{SiO_2}^L)^4} \quad (a_{Zm}^{Zm} = a_{Ap}^{Ap} = 1). \quad (32)$$

Последовательное использование соотношений (21) и (25) в рамках принятой модели твердого раствора позволяет определить активности миналов следующим образом:

$$a_{Ap(Y-Si)}^{Ap} = X_{Ap(Y-Si)}^{Ap} = X_Y^{Ap} \approx 0,0191 \cdot C_Y^{Ap} \quad (X_Y^{Ap} = X_{Y_{Si}}^{Ap}, C_Y^{Ap} = C_{Y_{Si}}^{Ap}), \quad (33)$$

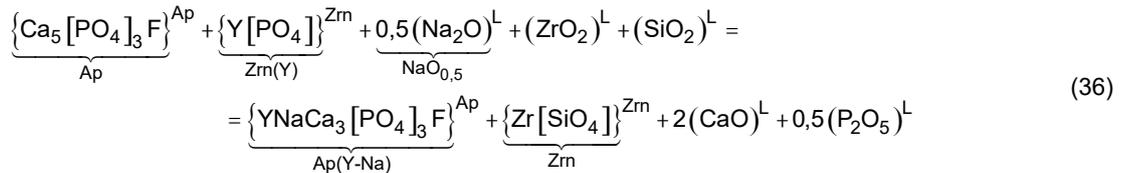
$$a_{Zm(Y)}^{Zm} = X_{Zm(Y)}^{Zm} = X_Y^{Zm} \approx 0,0207 \cdot C_Y^{Zm}. \quad (34)$$

После подстановки соотношений (33) и (34) в выражение (32), логарифмирования и простых преобразований получаем:

$$\ln K_Y^{Ap/Zm} \approx \ln K_1 - \ln M_1 + 0,0513, \quad (35)$$

где $K_Y^{Ap/Zm} = C_Y^{Ap} / C_Y^{Zm}$, а $M_1 = \frac{(a_{CaO}^L)^3 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^3}{a_{ZrO_2}^L \cdot (a_{SiO_2}^L)^4}$.

"Беловитовый" вариант реакции (14) и соответствующая константа равновесия:



$$K_2 = \frac{a_{Ap(Y-Na)}^{Ap} \cdot a_{Zm}^{Zm} \cdot (a_{CaO}^L)^2 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{0,5}}{a_{Ap}^{Ap} \cdot a_{Zm(Y)}^{Zm} \cdot a_{NaO_{0,5}}^L \cdot a_{ZrO_2}^L \cdot a_{SiO_2}^L} = \frac{a_{Ap(Y-Na)}^{Ap} \cdot (a_{CaO}^L)^2 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{0,5}}{a_{Zm(Y)}^{Zm} \cdot a_{NaO_{0,5}}^L \cdot a_{ZrO_2}^L \cdot a_{SiO_2}^L} \quad (a_{Zm}^{Zm} = a_{Ap}^{Ap} = 1). \quad (37)$$

Активность "ксенотимового" минала в цирконе определяется соотношением (34), а "беловитового" в апатите – следующим выражением, полученным с использованием соотношения (23):

$$a_{Ap(Y-Na)}^{Ap} = X_{Ap(Y-Na)}^{Ap} = X_Y^{Ap} \approx 0,0573 \cdot C_Y^{Ap} \quad (X_Y^{Ap} = X_{Y_{Na}}^{Ap}, C_Y^{Ap} = C_{Y_{Na}}^{Ap}). \quad (38)$$

После подстановки (34) и (38) в выражение (37) получаем:

$$\ln K_Y^{Ap/Zm} \approx \ln K_2 - \ln M_2 - 1,0182, \quad (39)$$

где $K_Y^{Ap/Zm} = C_Y^{Ap} / C_Y^{Zm}$, а $M_2 = \frac{(a_{CaO}^L)^2 \cdot (a_{P_2O_5}^L)^{0,5}}{a_{NaO_{0,5}}^L \cdot a_{ZrO_2}^L \cdot a_{SiO_2}^L}$.

Как следует из (10), а также (30), (35) и (39), главная проблема, которая ограничивает использование $K_Y^{Ap/Zm} = C_Y^{Ap} / C_Y^{Zm}$, состоит в зависимости его от состава расплава и фаз (в первую очередь апатита). Так, поскольку [5, 19 и др.], игнорируя влияние давления и принимая $\Delta C = 0$, $\ln K_\Sigma = -(\Delta H^0/R) \cdot (1/T) + \frac{\Delta S^0}{R}$ (ΔC , ΔH^0 ,

ΔS^0 – разности, соответственно, суммарных теплоемкостей, энтальпий и энтропий продуктов реакции и ее реагентов в стандартном состоянии, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, K), понятно, что и зависимость $\ln K_Y^{Ap/Zm}$ от $1/T$ (K) будет линейной только в случае постоянства значений $1/8(\ln M_\Sigma)$ и $1/8(\ln N)$ в

общем (30) или $\ln M_1$ и $\ln M_2$ в рассмотренных, соответственно, частных случаях (35) и (39).

Проверим выдержанность этих величин на конкретных примерах. Для этого воспользуемся нашими результатами геохимического моделирования магматической эволюции гранитоидов Коростенского плутона (Украинский щит) [28, 34], а также данными по базальт-пантеллеритовой серии Бойна (Африка), которая рассматривается как эталонный продукт процесса фракционной дифференциации исходной субщелочной базальтовой магмы [2, 4], и гранитоидам Австралии [31, 41]. Последние особенно важны, поскольку включают не только информацию о составе пород, но и представительные результаты прецизионного локального анализа апатитов из них на широкий набор примесных и минералообразующих элементов (включая REE, Y, Si, Na).

Гранитоидная серия Коростенского плутона представляет случай, когда исходный расплав был изначально насыщен относительно циркона (Zm) и апатита (Ap), а насыщение по монациту (Mnz) и ксенотиму (Xnt) достиглось на поздних этапах его кристаллизации, то есть в ходе эволюции магматической системы в составе кристаллизата формировались последовательно сменяющие друг друга парагенезисы Zm+Ap, Zm+Mnz, Zm+Xnt. Предложенная ранее [28, 29, 34 и др.] геохимическая модель формирования серии применительно к рассматриваемой проблеме может быть резюмирована следующим образом:

В качестве главного фактора магматической эволюции принят механизм фракционной кристаллизации, которому максимально соответствует распределение микроэлементов в ведущих петротипах. Поэтому модельные значения f [массовая доля остаточного расплава (L) в глубинной магматической камере] для каждой разновидности гранитоидов (порции остаточного расплава) были рассчитаны исходя из уравнения Рэлея и концентрации в петротипах Rb (C_{Rb}^L) – несовместимого элемента со стабильным комбинированным коэффициентом распределения ($D_{Rb} = 0,5$). За концентрацию Rb в исходном расплаве (C_{Rb}^0) была принята минимальная концентрация элемента (169 ppm) в изученной серии пород.

Поведение микро- и петрогенных (главных) элементов (i) в зависимости от f аппроксимировано, соответственно, уравнениями рэлеевского ($C_i^L = C_i^0 \cdot f^{D_i-1}$) или полиномиального типов с оценкой C_i^0 и эффективных значений D_i . Эта система уравнений (идеализированная модель поведения элементов в процессе магматической эволюции) демонстрирует (рис. 2, б) монотонное снижение концентраций Zr и P в остаточном расплаве, а также инверсионный тип поведения LREE = La + Ce и Y в процессе фракционной кристаллизации в магматической камере.

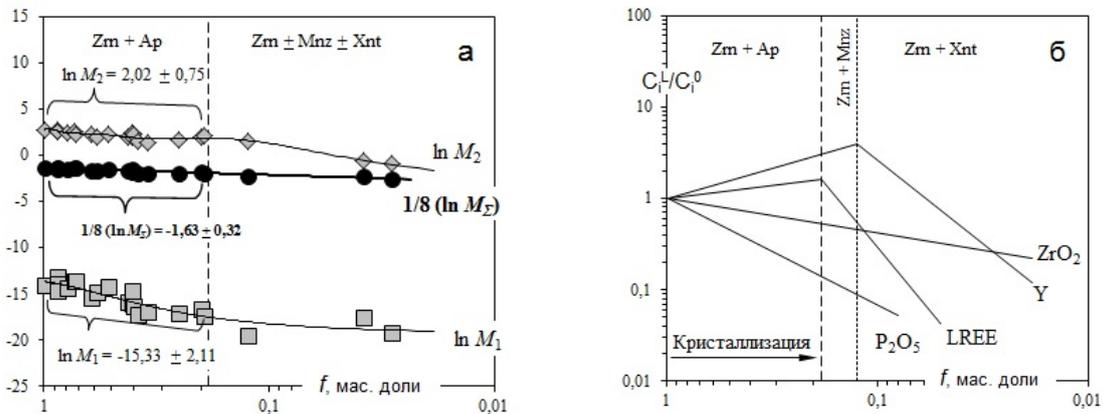


Рис. 2. Изменение значений $1/8(\ln M_\Sigma)$, $\ln M_1$, $\ln M_2$ в ходе магматической эволюции гранитоидов Коростенского плутона (а) и фрагмент ее идеализированной геохимической модели [28, 29, 34 и др.], демонстрирующий последовательное формирование парагенезисов Zrn+Ap, Zrn+Mnz, Zrn+Xnt в составе кристаллизата (б).

Здесь и на рис. 3, б: C^L/C_i^0 – концентрация в остаточном расплаве минералообразующих элементов аксессуарных фаз, нормированная на их содержание в первичной магме

Базальт-пантеллеритовая серия Бойна (данные заимствованы из [2, 4], значения f рассчитаны по уравнению Рэлея с использованием C_{Ce} , принимая $D_{Ce} = 0$ и $C_{Ce}^0 = 36$ ppm) в отличие от рассмотренных гранитоидов представляет иной, "недосыщенный" случай (рис. 3, б) – ее исходный расплав изначально был недосыщен относительно рассматриваемых фаз. Ввиду повышенной их растворимости в щелочных условиях [7, 35, 42, 43 и др.]

Поскольку поведение Zr и P свидетельствует о насыщенности расплава относительно циркона и апатита, его модельная температура (T_{model}) оценена исходя из экспериментально полученных [35, 43] уравнений растворимости этих аксессуарных фаз. Зависимость T_{model} от f охарактеризована полиномиальным уравнением [28, 34] (рис. 7, а).

Инверсии в поведении LREE и Y указывают на качественное изменение парагенной циркону фосфатной минерализации – последовательную замену в составе кристаллизата апатита монацитом, а затем монацита ксенотимом (рис. 2, б).

Оценка содержания воды в остаточном расплаве ($C_{H_2O}^L$) для значения $f = 0,185$ (инверсия поведения LREE и замена апатит/монацит на ликвидусе системы) получена подстановкой соответствующих оценок его T_{model} , C_{LREE}^L и параметров модельного валового состава в уравнение растворимости монацита [42], которая, в отличие от растворимости циркона и апатита, контролируется не только составом и температурой расплава, но и $C_{H_2O}^L$.

Такая оценка, во-многом базирующаяся на T_{model} , позволила существенно развить модель, в том числе [28, 29, 34 и др.] получить оценку $C_{H_2O}^0 = 2,36$ мас. %, что отвечает выходу первичного расплава на ликвидус ($f = 1$) при $T_{model} = 900$ °C и $P_{total} \sim 6,3$ кбар (глубина $\sim 18-20$ км), проследить рост $C_{H_2O}^L$ в магматической эволюции вплоть до достижения насыщения остаточного расплава относительно H₂O при $f = 0,165$ и последующего отделения рудоносного водного флюида, оценить состав последнего и обусловленную им рудную нагрузку соответствующих гидротермально-метасоматических образований.

при дальнейшей кристаллизации расплава было достигнуто насыщение лишь относительно апатита.

Гранитоиды Австралии, большинство из которых являются относительно слабодифференцированными разновидностями [31, 41], представляют промежуточный, "умеренно насыщенный" случай – их ряд включает насыщенные по апатиту, а часто и по циркону, однако, видимо, недосыщенные по другим фосфатным фазам образования (рис. 4, б, в).

Эти три примера образуют идеализированную последовательность: серия Бойна – гранитоиды Австралии – гранитоиды Коростенского плутона, которая характеризует четыре важнейших для силикатных расплавов и, в первом приближении, соответствующих приведенным примерам случая: (1) недосыщенность по циркону и апа-

титу; (2) насыщение по одной из этих фаз; (3) одновременное насыщение и по циркону и по апатиту; (4) замену апатита на другие ликвидусные фосфатные фазы (Mnz, Xnt) вследствие насыщения остаточного расплава их главными минералообразующими компонентами (REE, Y) в ходе магматической эволюции.

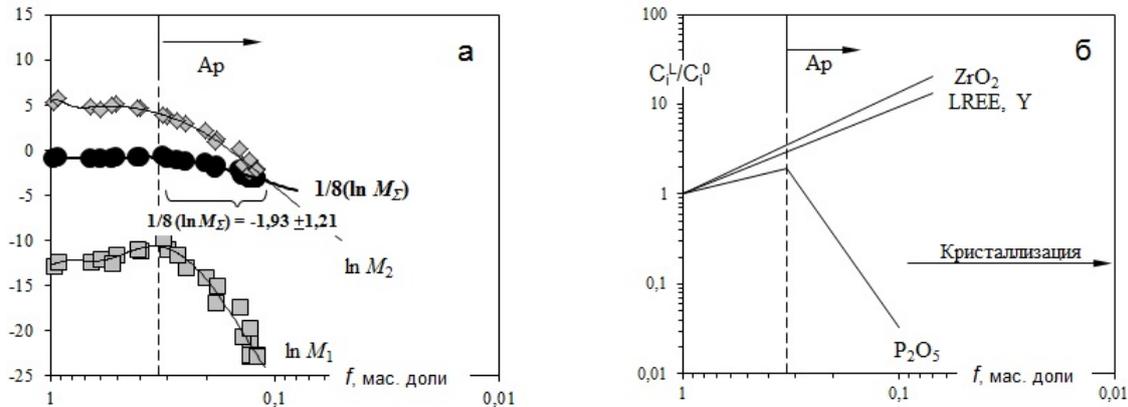


Рис. 3. Изменение значений $1/8(\ln M_{\Sigma})$, $\ln M_1$, $\ln M_2$ при формировании базальт-пантеллеритовой серии Бойна [2, 4] (а) и соответствующая схематическая геохимическая модель, демонстрирующая изначальную недосыщенность расплава в отношении рассматриваемых акцессорных фаз и достижение его насыщения лишь по апатиту в ходе магматической эволюции (б)

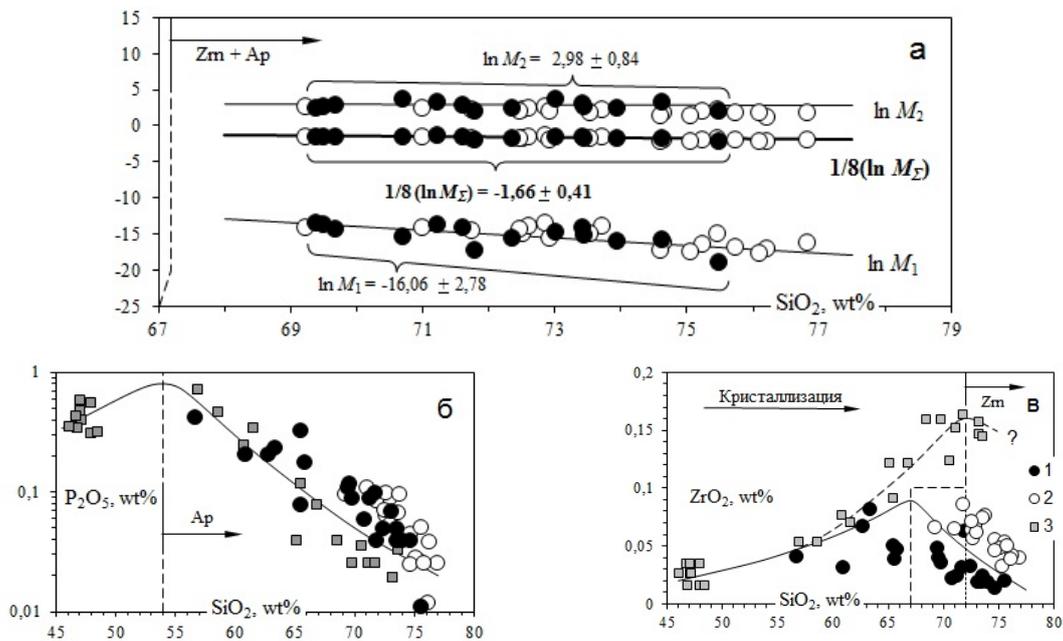


Рис. 4. Вариации значений $1/8(\ln M_{\Sigma})$, $\ln M_1$, $\ln M_2$ в гранитоидах Австралии,

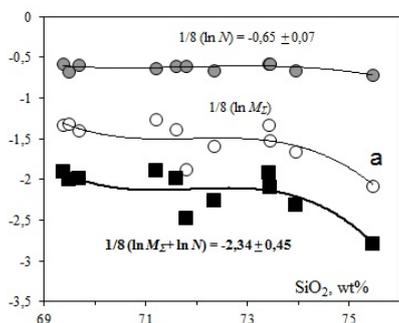
сформировавшихся из насыщенных относительно апатита и циркона расплавов (а). Интервал их "насыщенной" кремнекислотности оценен на основе схем поведения фосфора (б) и циркония (в) в магматической эволюции.

Для прямого сопоставления на графики вынесены данные не только настоящего, но и двух предыдущих примеров (рис. 2 и 3). Обозначения: 1 – гранитоиды Австралии [31, 41], 2 – гранитоидная серия Коростенского плутона [28, 29, 34], 3 – базальт-пантеллеритовая серия Бойна [2, 4]

Для каждого из случаев (примеров) согласно выражениям (30), (35), (39) ориентировочно оценены значения $1/8(\ln M_{\Sigma})$, $\ln M_1$, $\ln M_2$. При этом активности главных компонентов были рассчитаны из химического состава пород (порций остаточной жидкости) принимая упрощенную "двухсеточную" модель ("2-lattice model") силикатного расплава Нильсена и Дунгана [33] как $a_A^L = X_A / \Sigma_{NF}$ и $a_B^L = X_B / \Sigma_{NM}$, где: А – SiO_2 , $\text{NaO}_{0,5}$, В –

CaO , P_2O_5 , ZrO_2 , X_A и X_B – их мольные доли в расплаве (породе), а $\Sigma_{NM} = X_{\text{AlO}_{1,5}} + X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} + X_{\text{FeO}} + X_{\text{MnO}} + X_{\text{TiO}_2} + X_{\text{ZrO}_2} + X_{\text{P}_2\text{O}_5} - (X_{\text{NaO}_{0,5}} + X_{\text{KO}_{0,5}})$ и $\Sigma_{NF} = X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{NaO}_{0,5}} + X_{\text{KO}_{0,5}}$ – суммы мольных долей сеткомодифицирующих (NM) и сеткообразующих (NF) компонентов.

Результаты расчета представлены на рис. 2, а, 3, а и 4, а. Их анализ свидетельствует, что относительное постоянство $1/8(\ln M_\Sigma)$ и $\ln M_1$, $\ln M_2$ имеет место лишь в первом, третьем и четвертом из охарактеризованных случаев, но резко нарушается во втором из них. Практическое значение имеет третий случай, поскольку он обеспечивает одновременное начало кристаллизации циркона и апатита с гарантированным формированием парагенезиса $Zr+Ap$. Именно в этом случае для разных примеров наблюдается высокая стабильность значений $1/8(\ln M_\Sigma)$, значительно большая чем у $\ln M_1$ и $\ln M_2$ (рис. 2, а и 4, а). Это означает, что близкая к линейной зависимость $\ln K_Y^{Ap/Zm}$ от $1/T$ если и возможна, то только при выполнении обобщенной реакции (14) с принятыми для получения выражения (30) допущениями (неупорядоченная двухпозиционная идеальная смесимость для каждой из фаз).



Раздельное выполнение ее крайних вариантов (31), (35) или (36), (39) с соответствующими допущениями (упорядоченная однопозиционная смесимость по идеальной модели для каждой из фаз) такой возможности фактически не предоставляет.

Дополнительный учет состава апатита (рис. 5) не меняет вывода, сделанного в отношении реакции (14). Величина $1/8(\ln N)$ варьирует незначительно, а ее вклад в сумму $1/8(\ln M_\Sigma + \ln N)$ невелик (рис. 5, а). Заметим, что, поскольку средние значения и пределы колебаний величины $1/8(\ln M_\Sigma)$ для случая насыщения расплава по циркону и апатиту в рассмотренных примерах весьма близки (рис. 2, а и 4, а), аналогичного постоянства можно ожидать в этих условиях и для члена $1/8(\ln M_\Sigma + \ln N)$, суммирующего влияние состава расплава и фаз в выражении (30).

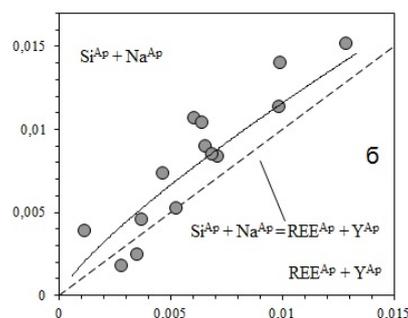


Рис. 5. Вариации значений $1/8(\ln N)$ и $1/8(\ln M_\Sigma + \ln N)$ для представленных на рис. 4, а разновидностей гранитоидов Австралии [31, 41] (а) и оценка степени соответствия состава апатитов из них принятой в настоящей работе модели вхождения ("бритолитовая" + "беловитовая" схемы) Y и REE в структуру этого минерала (б).

Зафиксированное незначительное отклонение от принятой модели (б), легко объясняется дополнительным вхождением других трехвалентных примесей, например Fe^{3+} или несогласованностью аналитических методик определения сопоставляемых концентраций элементов

Перспективность для геотермометрии относительно простых реакций (31) и (36) при условии применения модели неупорядоченного двухпозиционного твердого раствора в настоящей работе специально не изучалась и, конечно, требует дополнительного рассмотрения. Однако заметим, что независимо от его результатов, практическое применение реакций (31) и (36) вряд ли может быть рекомендовано хотя бы ввиду сохраняющейся при любой модели твердого раствора нестабильности величин $\ln M_1$ и $\ln M_2$ в наиболее благоприятном для формирования равновесных парагенезисов $Zr+Ap$ случае (насыщение расплава относительно обеих этих фаз), что делает маловероятной линейную зависимость $\ln K_Y^{Ap/Zm}$ от $1/T$. Кроме того, при расчете $K_Y^{Ap/Zm} = C_Y^{Ap} / C_Y^{Zm}$ для этих реакций возникает необходимость в замене C_Y^{Ap} на $C_{Y_{Si}}^{Ap}$ и $C_{Y_{Na}}^{Ap}$ с использованием выражений типа (28) (

$C_{Y_{Si}}^{Ap} = \frac{Si^{Ap}}{Si^{Ap} + Na^{Ap}} \cdot C_Y^{Ap}$ и $C_{Y_{Na}}^{Ap} = \frac{Na^{Ap}}{Si^{Ap} + Na^{Ap}} \cdot C_Y^{Ap}$), требующих аналитически определенных концентраций Si и Na в апатитах, обычно весьма низких, особенно в случае Na ($C_{Si}^{Ap} = 0, n \div n$; $C_{Na}^{Ap} = 0, 0n \div 0, n \text{ wt\%}$ [27, 28 и др.]). Относительно грубый предел обнаружения (~0,01 wt%) этих элементов при помощи электронно-зондового микроанализа, который в настоящее время является фактически единственно широко применимым, достаточно локальным

и хорошо отработанным аналитическим методом решения данной задачи, влечет за собой значительную относительную погрешность таких определений (соответственно $\sigma = n \div n \cdot 10$ и $\sigma = n \cdot 10 \div 100 \%$ согласно оценке работы [26]). Поэтому точность геотермометрических оценок по уравнениям (31) и (36), вынужденно использующим $K_Y^{Ap/Zm} = C_{Y_{Si}}^{Ap} / C_Y^{Zm}$ и $K_Y^{Ap/Zm} = C_{Y_{Na}}^{Ap} / C_Y^{Zm}$, будет всегда намного меньше, чем в случае уравнения (14) и $K_Y^{Ap/Zm} = C_Y^{Ap} / C_Y^{Zm}$, погрешности калибровки которого рассмотрены ниже.

Температурная зависимость $K_Y^{Ap/Zm}$. Недостаток необходимых термодинамических и экспериментальных данных существенно ограничивает возможность получения полноценной характеристики влияния температуры на распределение Y в паре апатит-циркон и заставляет обратиться к эмпирической информации по геохимии природных апатит-цирконовых ассоциаций, сформировавшихся в различных температурных условиях. Ее постепенное накопление позволило последовательно ([23, 24, 27] и настоящая работа) откалибровать зависимость $\ln K_Y^{Ap/Zm}$ от обратной температуры (рис. 6). При этом использованы оригинальные и литературные [8, 9] данные по распределению Y в апатит-цирконовых ассоциациях магматических и метаморфических образований и соответствующие геотермометрические оценки [18, 21, 22] по парагенезисам породобразующих минералов.

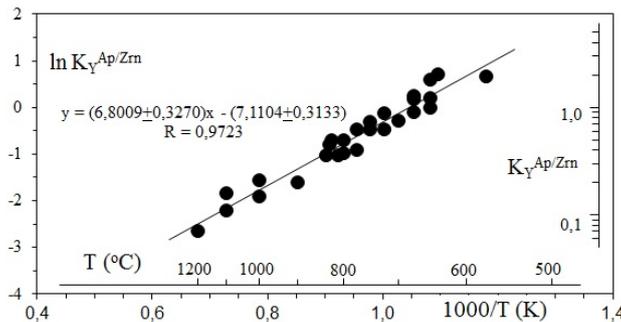


Рис. 6. Зависимость $\ln K_Y^{Ap/Zrn}$ от обратной температуры, откалиброванная ([23, 24, 27] и настоящая работа) на основе исследования распределения Y в апатит-цирконовых парагенезисах магматических и метаморфических пород ([8, 9] и наши данные) и соответствующих геотермометрических оценок по парагенезисам породообразующих минералов [18, 21, 22]

Зависимость, представленная на рис. 6, обладает тремя важными особенностями: (1) ее характер (снижение значений $K_Y^{Ap/Zrn}$ с возрастанием температуры) соответствует положению апатита и циркона в сформированном выше ряде иттрофильности; (2) она близка к линейной и аппроксимируется уравнением $y = (6,8009 \pm 0,3270)x - (7,1104 \pm 0,3133)$, где $y = \ln K_Y^{Ap/Zrn}$, $x = 1000/T$ (K); (3) оцененные погрешности ее калибровки, которые, кроме очевидных причин (погрешности элементного анализа, геотермометрических оценок и др.), могут быть отнесены на счет искажающего влияния состава расплава и фаз, близки к вариациям значений величин $1/8(\ln M_\Sigma)$ ($-1,63 \pm 0,32$, $-1,66 \pm 0,41$) и $1/8(\ln M_\Sigma + \ln N)$ ($-2,34 \pm 0,45$), достаточно стабильных, как показано выше (рис. 2, а, 4, а и 5, а), для условий насыщенности расплава по циркону и апатиту. Это свидетельствует в пользу реальности как полученной для $\ln K_Y^{Ap/Zrn}$ зависимости (рис. 6), так и случая, охарактеризованного реакцией (14), выражением (30) и соответствующими допущениями. Подчеркнем, что рассмотренные альтернативные крайние случаи (31), (35) или (36), (39) полученной эмпирической зависимости явно

не соответствуют из-за непостоянства в этих же условиях величин $\ln M_1$ ($-15,33 \pm 2,11$; $-16,06 \pm 2,78$) и $\ln M_2$ ($2,02 \pm 0,75$; $2,98 \pm 0,84$) (рис. 2, а и 4, а), вариации которых перекрывают большую часть откалиброванного диапазона значений $\ln K_Y^{Ap/Zrn}$ (рис. 6).

Полученная калибровка имеет ряд очевидных недостатков. Например, в ней не реализованы возможности термодинамического и экспериментального подходов, в частности, не учтено влияние давления, хотя близкая к линейной зависимость $\ln K_Y^{Ap/Zrn} - 1/T$ для природных парагенезисов, сформировавшихся в условия различных давлений, позволяет осторожно оценивать его роль как незначительную. Кроме того, использованные данные по природным парагенезисам недостаточно точны, что, в совокупности с наблюдаемыми вариациями величин $1/8(\ln M_\Sigma)$, $1/8(\ln N)$ и $1/8(\ln M_\Sigma + \ln N)$ (рис. 2, а, 4, а и 5, а), требующими учета, привело к заметным погрешностям выполненной калибровки (рис. 6) и придает ей предварительный характер. Следствием этого является относительно невысокая точность значений температур ($T_{K(Y)}^{Ap/Zrn}$), которые могут быть рассчитаны с ее помощью из данных о величине $K_Y^{Ap/Zrn}$ следующим образом:

$$T_{K(Y)}^{Ap/Zrn} (^\circ\text{C}) = \left(\frac{6800,9}{\ln K_Y^{Ap/Zrn} + 7,1104} - 273,15 \right) \pm \delta T, \tag{40}$$

где $\delta T (^\circ\text{C}) \approx 0,1549 \cdot T_{K(Y)}^{Ap/Zrn} - 17,993$ – максимальная оценка абсолютной погрешности, определяемая полученной калибровкой. Поскольку δT фактически является линейной функцией $T_{K(Y)}^{Ap/Zrn}$, соответствующие ей доверительные пределы монотонно изменяются от ± 75 до ± 168 $^\circ\text{C}$ при возрастании $T_{K(Y)}^{Ap/Zrn}$ в диапазоне 600 – 1200 $^\circ\text{C}$. Относительная погрешность при этом также растет, но незначительно, оставаясь в пределах 12,5-14 %.

Представляется, что реальные погрешности расчета по уравнению (40) могут быть существенно ниже, чем приведенная их максимальная оценка, хотя даже в этом случае они пока позволяют квалифицировать такие определения $T_{K(Y)}^{Ap/Zrn}$ только как полуколичественные. Повышение их точности требует устранения перечисленных выше недостатков выполненной калибровки, что вполне реально в дальнейшем. Однако ее применимость сейчас и, тем более, в будущем ограничивается не столько неточностью определения $T_{K(Y)}^{Ap/Zrn}$, сколько диапазоном гарантированной корректности таких оценок. Согласно изложенным выше соображениям он определяется интервалом относительной стабильности величин $1/8(\ln M_\Sigma)$, $1/8(\ln N)$ и $1/8(\ln M_\Sigma + \ln N)$ в магматической эволюции, то есть условиями, в которых расплав насыщен относительно обеих рассматриваемых фаз (Zrn

и Ap). (Формальная справедливость приведенной на рис. 6 зависимости для заведомо более широкого температурного диапазона (600-1200 $^\circ\text{C}$), как и соответствие ей данных по парагенезисам метаморфитов может объясняться завышенной жесткостью ограничений настоящей статьи, которые могут быть в дальнейшем частично сняты). Поэтому оценки $T_{K(Y)}^{Ap/Zrn}$ по уравнению (40) предпочтительны к использованию именно в рамках геохимических моделей, которые эти условия определяют.

Использование $K_Y^{Ap/Zrn}$ и $T_{K(Y)}^{Ap/Zrn}$ в геохимических моделях. В качестве примера воспользуемся резюмированной выше геохимической моделью формирования гранитоидной серии Коростенского плутона [28, 29, 34]. В ее рамках значения T_{model} , (температура остаточного расплава в момент его экстракции из глубинной магматической

камеры), сопоставлены (рис. 7, б) с оценками $T_{K(Y)}^{Ap/Zm}$, которые интерпретируются в данном случае [28] как температуры начала кристаллизации магматических пород, соответствующих порциям экстрагированного остаточного расплава. Для расчета $T_{K(Y)}^{Ap/Zm}$ использованы значения $K_Y^{Ap/Zm} = C_0^{Ap}/C_0^{Zm}$, где C_0^{Ap} и C_0^{Zm} – соответственно концентрации Y в наиболее ранних микрокристаллах рассматриваемых минералов, оцененные (рис. 7, в) экстраполяцией эмпирических зависимостей C_Y^{Ap} , C_Y^{Zm} – N к N=0 (N – масса каждого зерна, инструментально определенная в ходе элементного анализа методом XRF-MP/SG [30]). Как видно из рис. 7, а, для ранних дифференциатов, слагающих крупные массивы, $T_{K(Y)}^{Ap/Zm} \approx T_{model}$ с учетом погрешностей их оценки. Такое независимое подтверждение повышает надежность значений T_{model} – параметра, занимающего центральное место в модели и во многом определяющего ее корректность. Для более поздних дифференциатов, образующих меньшие по размеру тела, становится значимой величина $\Delta T = T_{model} - T_{K(Y)}^{Ap/Zm}$, которая закономерно увеличивается с падением f , отражая, видимо, возрастающую степень охлаждения этих последовательно уменьшающихся по объему порций расплава при внедрении. Если такая интерпретация верна, то величина ΔT может оказаться потенциально информативной в отношении уровня глубинности их кристаллизации.

Этот краткий пример [28] касающийся оценок начальных ("стартовых") температур расплава, а также данные нашей работы [26], в которой обсуждается применение $K_Y^{Ap/Zm}$ различных по времени образования апатит-цирконовых парагенезисов гранитоидов для реставрации температурного режима его последующей кристаллизации, показывает, что использование $T_{K(Y)}^{Ap/Zm}$ может существенно повысить достоверность и расширить возможности геохимического моделирования магматической эволюции.

Другие акцессорно-минералогические ассоциации, потенциально пригодные для целей геотермометрии. Как показано нами в работах [28, 29, 34 и др.], в ходе эволюции магматических и магматогенно-гидротермальных систем могут последовательно формироваться парагенезисы циркона не только с апатитом, но также с монацитом (Mnz), ксенотимом (Xnt) и флюоритом (Fl). Первый случай (Zrn+Ap) рассмотрен выше. Второй из них (Zrn+Mnz, Zrn+Xnt) соответствует поздним этапам функционирования магматической системы, а третий (Zrn+Fl) – ее магматогенно-гидротермальной стадии развития, специально рассмотренной в [29 и др.]. Отметим, что для гидротермалитов возможны и парагенезисы, аналогичные магматическим этапам, в первую очередь Zrn+Ap [23], что, видимо, определяется соотношением активностей P, F, REE₁, Y, Ca в растворах, которые могут иметь далеко не только магматогенную природу.

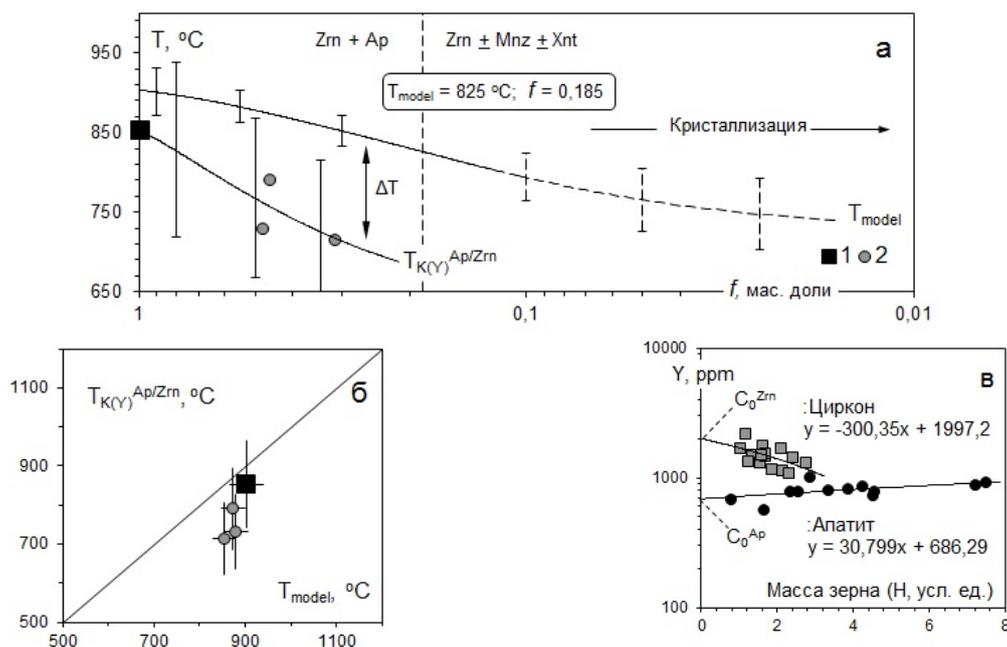


Рис. 7. Сопоставление значений T_{model} [24, 25, 33] с оценками $T_{K(Y)}^{Ap/Zm}$ по уравнению (40) (а, б), динамика образования значимых величин $\Delta T = T_{model} - T_{K(Y)}^{Ap/Zm}$ (а), и иллюстрация примененного способа оценки $K_Y^{Ap/Zm} = C_0^{Ap}/C_0^{Zm}$, где C_0^{Ap} и C_0^{Zm} – соответственно концентрации Y в наиболее ранних микрокристаллах рассматриваемых минералов, оцененные (в) экстраполяцией эмпирических зависимостей C_Y^{Ap} , C_Y^{Zm} – N к N=0 (N – масса каждого зерна, инструментально определенная в ходе элементного анализа методом XRF-MP/SG [30])

Все перечисленные случаи важны для разобранного способа моделирования [28, 29, 34 и др.]. Например, парагенезисы Zrn+Mnz и Zrn+Xnt потенциально предоставляют не менее широкие возможности, чем рассмотренные выше для пары Zrn+Ap, а их совместное использование позволяет охарактеризовать магматическую эволюцию на всем

ее протяжении. Элементы, примененные в них, также совпадают (REE₁, REE₂, REE₃, Y), однако могут быть дополнены другими (например Th для парагенезиса Zrn+Mnz), причем анализ соответствующих обменных реакций вполне может быть проведен даже на основе изложенных выше упрощенных приемов. Заметим, что среди таких реакций особо интересно равновесие Zrn+Fl:

$$\begin{aligned}
 & 5/3(\text{CaF}_2)^{\text{Fl}} + \{Y[\text{PO}_4]\}^{\text{Zrn}} + \underbrace{1/3(\text{Zr}^{4+})^{\text{Aq}} + 1/3(\text{SiO}_4^{4-})^{\text{Aq}}}_{1/3\text{Zrn}^{\text{Aq}}} = \\
 & = (\text{YF}_3)^{\text{Fl}} + 1/3\{\text{Zr}[\text{SiO}_4]\}^{\text{Zrn}} + \underbrace{5/3(\text{Ca}^{2+})^{\text{Aq}} + (\text{PO}_4^{3-})^{\text{Aq}} + 1/3(\text{F}^-)^{\text{Aq}}}_{1/3\text{Ap}^{\text{Aq}}}
 \end{aligned}
 \tag{41}$$

где надстрочный индекс Aq обозначает гидротермальный раствор, а другие обозначения или соответствуют оговоренным выше новым фазам (Fl) или сохранены без изменений. При условии анализа, аналогичного реакции (14), приведенное равновесие, например, может обеспечить независимую термометрию многостадийного процесса гидротермального рудообразования, сопряженного с деятельностью магматической системы и объединяемого с ней геохимическими моделями, подобными резюмированной выше [28, 29, 34 и др.].

В качестве примера, на рис. 8 приведена зависимость $\ln K_Y^{\text{Fl/Zrn}} - 1000/T$ для парагенных, согласно результатов геохимического моделирования [10, 11, 12, 28, 29, 34], пар Zrn+Fl из рудоносных метасоматитов Суцано-Пержанской зоны (СПЗ). СПЗ пространственно сопряжена с докембрийским Коростенским плутоном и, как следует из

рассмотренной выше модели [10, 11, 12, 29, 34 и др.], генетически с ним связана. Кроме того, метасоматиты СПЗ характеризуются многостадийностью формирования [10, 11, 12]. При построении зависимости использованы оценки температур минералообразования для метасоматически измененных пород зоны по данным исследования газовой-жидких включений [6]. Как видим, эта зависимость имеет линейный характер, что позволяет использовать ее для решения обратной задачи.

Так, сделана попытка оценки температуры минералообразования для пары флюорит-циркон, образовавшейся на одном из последних этапов гидротермальной переработки пород СПЗ [10, 11, 12]. Полученная оценка ($\approx 150^\circ\text{C}$) (рис. 8) согласуется с независимыми термобарогеохимическими оценками температуры кристаллизации ассоциирующих алюмофторидов ($150 - 200^\circ\text{C}$) и, собственно, флюорита ($140 - 170^\circ\text{C}$) из этих метасоматитов [6].

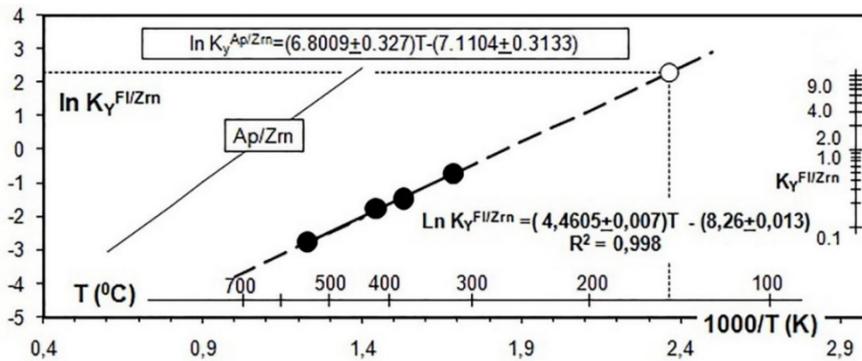


Рис. 8. Зависимость $\ln K_Y^{\text{Fl/Zrn}} - 1000/T$ для парагенных, согласно результатов моделирования [10, 11, 12], пар Fl – Zrn, синпетрогенных образованию Суцано-Пержанской зоны (залитые маркеры). Незалитый маркер соответствует паре Fl – Zrn, образовавшейся на одном из последних этапов гидротермальной переработки пород

Основные выводы. Анализ соответствующих реакций и эмпирических данных показал, что распределение Y в паре Ap-Zrn относительно слабо зависит от состава расплава при условии его насыщения по обеим фазам, что позволило, считая зависимость $\ln K_Y^{\text{Ap/Zrn}}$ от $1/T$ линейной, предварительно откалибровать ее на основе геотермометрических оценок по парагенезисам породообразующих минералов и предложить расчетное уравнение (40) для решения обратной задачи – ориентировочной оценки T ($T_{K(Y)}^{\text{Ap/Zrn}}$).

Применимость полученной калибровки ограничена условиями, в которых расплав насыщен относительно обеих рассматриваемых фаз (Zrn и Ap), поэтому оценки $T_{K(Y)}^{\text{Ap/Zrn}}$ по уравнению (40) предпочтительны к использованию в рамках геохимических моделей типа [28, 29, 34, 37, 38 и др.], которые эти условия определяют.

Предварительная апробация полученной калибровки в составе ранее предложенной [28, 29, 34 и др.] геохимической модели формирования гранитоидной серии Коростенского плутона (Украинский щит) показало, что использование оценок $T_{K(Y)}^{\text{Ap/Zrn}}$ существенно повышает достоверность и расширяет возможности геохимического моделирования ранних этапов магматической эволюции.

Для поздних этапов становления гранитоидных комплексов и стадий формирования сопряженных гидротермалитов аналогичный эффект может быть достигнут при использовании парагенезисов Zrn+Mnz, Zrn+Xnt и Zrn+Fl, которые требуют отдельного специального изучения.

В заключение заметим, что представленные в настоящей работе результаты отнюдь не претендуют на окончательное решение рассмотренной проблемы, а лишь подводят итог ее нынешнему состоянию. В дальнейших исследованиях, наряду с получением более точных эмпирических данных по "калибровочным" природным парагенезисам, должны быть реализованы возможности термодинамического и экспериментального подходов, а решение прямой и обратной задач рационально распространить не только на температуру, но и на другие интенсивные параметры эндогенных минералообразующих систем. Актуальным является и увеличение числа рассматриваемых акцессорно-минералогических ассоциаций, например за счет широко распространенных апатит- и циркон-сфеновых [23-25], а также реализации возможностей "мономинеральных" термометров, например "Y-in-zircon" и "Th-in-monazite", подобных широко применяемым "Ti-in-zircon" и "Zr-in-rutile" [43]. Выполнение этих условий позволит значительно повысить надежность геохимических моделей, подобных представленной в наших работах [28, 29, 34, 37, 38 и др.], и существенно расширить спектр решаемых с их помощью петро- и рудогенетических задач.

Авторы признательны: Е.А. Белоусовой (Университет Макуори, Сидней, Австралия) и Е.Е. Шнюковой (ИГМР НАНУ, Киев, Украина) за предоставленную возможность неформального использования результатов исследований, представленных в цитируемых работах ([31, 41] и [21, 22] соответственно); А.В. Андрееву и С.П. Савенку (Киевский национальный университет), а также А.К. Чебуркину за содействие в выполнении аналитических и минералогических исследований; В.А. Курепину (ИГМР НАНУ), В.А. Сеницыну, а также О.В. Зинченко и В.И. Павлишину (Киевский национальный университет) за конструктивные замечания и полезное обсуждение работы.

Работа выполнена в рамках программы научных исследований Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (тема №16БФ049-01).

Список использованной литературы

- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов / Ю.А. Балашов. – М.: Наука, 1976. – 267 с.
- Бородин Л.С. Петрохимия магматических серий / Л.С. Бородин. – М.: Наука, 1987. – 261 с.
- Брэгг У.Л. Кристаллическая структура минералов / У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл. – М.: Мир, 1967. – 389 с.
- Богатиков О.А. Магматические горные породы. Т. 3. Основные породы. / О.А. Богатиков. – М.: Наука, 1985. – 487 с.
- Вуд Б. Основы термодинамики для геологов. / Б. Вуд, Д. Фрейзер. – М.: Мир, 1981. – 184 с.
- Вынар О.Н. Особенности образования гидротермальной минерализации Суцано-Пержанской зоны. / О.Н. Вынар, Н.Н. Разумеева // Минералогич. сб. Львовск. ун-та. – 1972. – Вып. 26, № 2. – С. 197–206.
- Когарко Л.Н. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. / Л.Н. Когарко, Л.Н. Лазуткина, Л.Д. Кригман. – М.: Наука, 1988. – 120 с.
- Краснобаев А.А. Петрологическая информативность иттрия в сосуществующих цирксонах и апатитах из различных типов гранитоидов Урала / А.А. Краснобаев, В.В. Холоднов, Н.Д. Знаменский, Л.Г. Логинова // Элементы-примеси в минералах и горных породах Урала. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. – С. 67–78.
- Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. / А.А. Краснобаев. – М.: Наука, 1986. – 147 с.
- Лазарева И.И. Информативність типізації цирконів з метасоматитів за деякими фізичними, морфологічними та геохімічними ознаками / И.И. Лазарева // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія. – 2015. – Вып. 69. – С. 24–29.
- Лазарева И.И. Геохімія та забарвлення природних флюоритів: ефективність і простота застосування в практиці мінералога – геохімічних досліджень / И.И. Лазарева // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія. – 2015. – Вып. 68. – С. 32–39.
- Лазарева И.И. Распределение иттрия в паре циркон-флюорит как индикатор температурных условий формирования метасоматитов: некоторые возможности практической реализации / И.И. Лазарева // Modern Science – Moderní věda. – Praha. – Česká republika, Nemoros. – 2015. – № 5. – С. 211–219.
- Минеев Д.А. Составы лантаноидов сосуществующих минералов как индикаторы физических и химических условий минералообразования / Д.А. Минеев // Редкометальные месторождения, их генезис и методы исследования. – М.: Недра. – 1972. – С. 190–197.
- Минеев Д.А. Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений / Д.А. Минеев. – М.: Наука, 1974. – 250 с.
- Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов / А.С. Поваренных. – Киев: Наук. думка, 1966. – 547 с.
- Семенов Е.И. Минералогия редких земель / Е.И. Семенов. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 412 с.
- Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
- Ферштатер Г.Б. Петрология магматических гранитоидов (на примере Урала) / Г.Б. Ферштатер, Н.С. Бородин. – М.: Наука, 1975. – 288 с.
- Хендерсон П. Неорганическая геохимия / П. Хендерсон. – М.: Мир, 1985. – 339 с.
- Хомяков А.П. Редкоземельные минералы как возможные геотермометры / А.П. Хомяков // Докл. АН СССР. – 1970. – Вып. 191, №2. – С. 440–442.
- Шнюкова Е.Е. Эволюция магматизма Горного Крыма и крымского континентального склона: автореф. дис. ... канд. геол.-минералог. наук / Е.Е. Шнюкова; [Ин-т геохимии и физики минералов АНУ]. – Киев, 1994. – 20 с.
- Шнюков Е.Ф. Палеоостровная дуга севера Черного моря / Е.Ф. Шнюков, И.Б. Щербяков, Е.Е. Шнюкова. – Киев: Чернобильинтернформ, 1997. – 287 с.
- Шнюков С.Е. Апатиты, цирконы и сфены из околкарбонатитовых фенитов и щелочных метасоматитов зон диафореза Украинского щита как петрогенетические и геохимические индикаторы: автореф. дис. ... канд. геол.-минералог. наук. / С.Е. Шнюков. – Львов, 1988. – 25 с.
- Шнюков С.Е. Элементы-примеси в сквозных сосуществующих акцессорных минералах – критерий оценки условий формирования метасоматитов (принципы интерпретации минерало-геохимических данных, метод аналитических исследований) / Шнюков С.Е., Андреев А.В., Чебуркин А.К. // Препр. АН УССР, Ин-т геол. – Киев, 1988. – 50. – С. 88–45.
- Шнюков С.Е. Геохимия "сквозных" сосуществующих акцессорных минералов и ее роль в исследовании эндо- и экзогенных геологических процессов / С.Е. Шнюков, А.К. Чебуркин, А.В. Андреев // Геол. журн. – 1989. – Вып. 49, № 2. – С. 107–114.
- Шнюков С.Е. Петрологический анализ геохимии акцессорных цирконов и апатитов из гранитоидов Роховецкой интрузии (Словакия) / С.Е. Шнюков, И. Гатар, А.В. Андреев и др. // Геол. журн. – 1993. – №1. – С. 30–41.
- Шнюков С.Е. Распределение иттрия в апатит-цирконовых парагенезисах: зависимость от температуры и возможность ее использования в геохимическом моделировании магматических процессов: материалы международной конференции "Кристаллогенез и минералогия" (памяти проф. Г.Г.Леммлейна), 17-21 сентября 2001. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 352.
- Шнюков С.Е. Наскрізни акцесорні мінерали в геохімічному моделюванні магматичних процесів / С.Е. Шнюков // Збірник наукових праць УкрДГП. – 2001. – №1-2. – С. 41–53.
- Шнюков С.Е. Геохімічне моделювання в дослідженні генетичного зв'язку магматичних комплексів та просторово асоційованих з ними гідротермально-метасоматичних рудних родовищ / С.Е. Шнюков, І.І. Лазарева // Збірник наукових праць УкрДГП, 2002. – № 1. – С. 128–143.
- Шнюков С.Е. Рентгенофлюоресцентный анализ микроколичеств вещества в геохимии акцессорных минералов: исследовательские возможности в сопоставлении с локальными аналитическими методами / С.Е. Шнюков, А.В. Андреев, Е.А. Белоусова, С.П. Савенко // Минерал. журн. – 2002. – Вып. 24, № 1. – С. 80–95.
- Aleksieienko A. Geochemistry of Galindez and Uruguay islands (West Antarctica) analisi basait-rhyolite volcanic series: Preliminary data analysis. / A. Aleksieienko, S. Shnyukov, I. Lazareva, V. Morozenko // XV-th International Conference on Geoinformatics – Theoretical and Applied Aspects (May 10-13, 2016, Kiev, Ukraine). – 2016. – Режим доступа: [http://C:/Users/Irina/Downloads/Programme_Geoinformatics_2016%20\(1\).pdf](http://C:/Users/Irina/Downloads/Programme_Geoinformatics_2016%20(1).pdf).
- Belousova E.A. Trace elements in zircons and apatites: application to petrogenesis and mineral exploration: PhD thesis. / E.A. Belousova; Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University. – 2000. – 310 p.
- Belousova E.A. Trace element signatures of apatites from granitoids of Mount Isa Inlier, north-west Queensland, Australia. / E.A. Belousova, S. Walters, W.L. Griffin, S.Y. O'Reilly // Australian Journal of Earth Sciences. – 2001, Vol. 48. – P. 603-619.
- Ferry J.M. New thermodynamical models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers / J.M. Ferry, E.B. Watson // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2007, Vol. 154. – P. 429-437.
- Gavryliv L. Geochemical behavior of major and trace elements during magma evolution process in Bodie Hills Volcanic Field, Nevada / L. Gavryliv, S. Shnyukov, I. Lazareva // XV-th International Conference on Geoinformatics – Theoretical and Applied Aspects (May 10-13, 2016, Kiev, Ukraine). – 2016. – Режим доступа: <http://www.earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=84616>
- Guo J.F. Zircon inclusions in corundum megacrysts I: Trace element geochemistry and clues to the origin of corundum megacrysts in basalts. / J.F. Guo, S.Y. O'Reilly, W.L. Griffin // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1996, Vol. 60. – P. 2347–2363.
- Harrison T.M. The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations / T.M. Harrison, E.B. Watson // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1984. – Vol. 48, № 7. – P. 146-147.
- Montel J.M. A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas / J.M. Montel // Chemical Geology. – 1993. – Vol. 110. – P. 127-145.
- Nielsen R.L. Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems / R.L. Nielsen, M.A. Dungan // Contr. Mineral. Petrol. – 1983. – Vol.84. – P. 310-326.
- Kohn M.J. Phosphates. Geochemical, Geobiological, and Materials Importance / M.J. Kohn, J. Rakovan, J.M. Hughes (Eds.) // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2002. – Vol. 48. – 748 p.
- Shnyukov S.E. Geochemical modelling of Pre-Cambrian granitoid evolution in Ukrainian Shield: petrogenetic aspects and genesis of complex rare metal, polymetallic and gold mineralization in neighbouring metasomatic zones (Korosten anorthosite-rapakivigranite pluton as an example) / S.E. Shnyukov, A.V. Andreev, O.V. Zinchenko et al. // Weiher P., Martinsson O. (Eds.) Abstract volume & Field trip guidebook, 2nd annual GEODE-Fennoscandian Shield workshop on Palaeoproterozoic and Archaean greenstone belts and VMS districts in the Fennoscandian Shield (28 August – 1 September, 2000, Gallivare-Kiruna, Sweden). Lulea University of Technology, Research Report 2000. – 2000. – Vol. 6. – P. 37-40.
- Watson E.B. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types / E.B. Watson, T.M. Harrison // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1983. – Vol. 64, № 2. – P. 295-304.
- Hanchar M. Zircon / M. Hanchar, P.W.O. Hoskin (Eds.) // JReviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2003. – Vol. 53. – 500 p.

References

- Balashov, Yu. A. (1976). Geochemistry of rare earth elements. M.: Nauka, 267 p. [In Russian].
- Borodin, L.S. (1987). Petrochemistry of magmatic series. M.: Nauka, 261 p. [In Russian].
- Bragg, W.L., Claringbull G.F. (1967). Crystal structures of minerals. M.: Mir, 389 p. [In Russian].
- Bogatikov, O.A. (1985). Magmatic rocks. V. 3. Basic rocks. M.: Nauka, 487 p. [In Russian].
- Wood, B.J., Fraser, D.G. (1967). Elementary thermodynamics for geologists. M.: Mir, 184 p. [In Russian].

6. Vynar, O.N., Razumaeva, N.N. (1972). Suschano-Perzhanska Zone hydrothermal mineralization zone formation features. Mineralogic. Sb. Lvivsk. Un-ta, 2, 26, 197-206. [In Russian].
7. Kogarko, L.N., Lazutkina, L.N., Krigman, L.D. (1988). Zirconium concentration in magmatic melts conditions. M.: Nauka, 120 p. [In Russian].
8. Krasnobaev, A.A., Holodnov, V.V., Znamenskiy, N.D., Loginova, L.G. (1980). Petrologic informational content of yttrium in existing zircons and apatites from different granitoid types of Ural. Trace elements in minerals and rocks of Ural. Sverdlovsk: UNC AN USSR, 67-78. [In Russian].
9. Krasnobaev, A.A. (1986). Zircon as an indicator of geological processes. M.: Nauka, 147 p. [In Russian].
10. Lazareva I.I. (2015). Informational content of metasomatic zircons typing by several physical, morphologic and geochemical features. Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology, 69, 24-29. [In Ukrainian].
11. Lazareva, I.I. (2015). Geochemistry and color of natural fluorites: efficiency and simplicity of practical application in mineralogic and geochemical research. Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology, 68, 32-39. [In Ukrainian].
12. Lazareva, I.I. (2015). Yttrium distribution in zircon-fluorite pair as an indicator of metasomatite formation thermal conditions: several capabilities of practical applications. Modern Science. Moderní věda. Praha. Česká republika. Nemoros, 5, 211-219. [In Russian].
13. Mineev, D.A. (1972). Lantanoid compositions for existing minerals as indicators of physical and chemical processes of mineral formation conditions. Rare metals deposits, their genesis and research methods. M.: Nedra, 190-197. [In Russian].
14. Mineev, D.A. (1974). Lantanoids in ores of rare earth elements and complex deposits. M.: Nauka, 250 p. [In Russian].
15. Povarenih, A.C. (1966). Crystal chemistry classification of mineral individuals. Kiev: Nauk. dumka, 547 p. [In Russian].
16. Semenov, E.I. (1963). Mineralogy of rare earths elements. M.: Izd-vo AN USSR, 412 p. [In Russian].
17. Urusov, V.S. (1987). Theoretical crystal chemistry. M.: Izd-vo MGU, 275 p. [In Russian].
18. Fershtater, G.B., Borodina, N.S. (1975). Petrology of magmatic granitoids (at the example of Ural). M.: Nauka, 288 p. [In Russian].
19. Henderson, P. (1985). Inorganic geochemistry. M.: Mir, 339 p. [In Russian].
20. Homyakov, A.P. (1985). REE-bearing minerals as possible geothermometers. Dokl. AN USSR, 191, 2, 440-442. [In Russian].
21. Shnyukova, E.E. (1994). Evolution of Mountain Crimea and Crimean continental slope magmatism. Autoref. dis. ... cand. geol.-min. sciences. Kiev, 20 p. [In Russian].
22. Shnyukov, E.F., Sherbakov, I.B., Shnyukova, E.E., (1994). Paleo island arc of northern Black Sea. Kiev: NAN of Ukraine, 287 p. [In Russian].
23. Shnyukov, S.E. (1988). Apatites, zircons and sphenes from carbonatite surrounding phenites and alkali metasomatites of regressive metamorphism zones of Ukrainian Shield as petrogenetic and geochemical indicators. Autoref. dis. ... cand. geol.-min. sciences. Lviv, 25 p. [In Russian].
24. Shnyukov, S.E., Andreev, A.V., Cheburkin, A.K. (1988). Trace elements in coexisting ubiquitous accessory minerals as criteria of formation conditions for metasomatites (principles of interpretation of mineralogic and geochemical data, method of analytical research). Prepr. AN USSR, In-geol. Kiev, 50, 88-45. [In Russian].
25. Shnyukov, S.E., Andreev, A.V., Cheburkin, A.K. (1989). Geochemistry of coexisting ubiquitous accessory minerals and its role in endo- and exogenous geologic processes research. Geol. Journ. 49, 2, 107-114. [In Russian].
26. Shnyukov, S.E., Gaitar, Y., Andreev, A.V. et al. (1993). Petrologic analysis of geochemistry of accessory zircons and apatites from Rohovetska intrusion (Slovakia) granitoids. Geol. Journ, 1, 30-41. [In Russian].
27. Shnyukov, S.E. (2001). Yttrium distribution in apatite-zircon parageneses: temperature dependence and its possible use in geochemical modeling of magmatic processes. International conference materials "Crystal genesis and mineralogy" (Memory of prof. G.G. Lemlein) (Sankt-Peterburg, Russia, 17-21 September 2001), Sankt-Peterburg, 352. [In Russian].
28. Shnyukov, S.E. (2001). Ubiquitous accessory minerals in geochemical modeling of magmatic processes. Zbirnik naukovih materialiv UkrDGRI, 1-2, 41-53. [In Ukrainian].
29. Shnyukov, S.E., Lazareva, I.I. (2002). Geochemical modeling in research of genetic connection of magmatic complexes and spatially associated hydrothermal-metasomatic ore deposits. Zbirnik naukovih prac UkrDGRI, 1, 128-143. [In Ukrainian].
30. Shnyukov, S.E., Andreev, A.V., Belousova, E.A., Savenok, S.P. (2002). XRF analysis of matter microquantities in accessory minerals geochemistry: correlation with local analytical methods. Miner. Journ., 24, 1, 80-95. [In Russian].
31. Aleksieienko, A., Shnyukov, S., Lazareva, I., Morozenko, V. (2016). Geochemistry of Galindez and Uruguay islands (West Antarctica) analysis basalt-rhyolite volcanic series: Preliminary data analysis. XV-th International Conference on Geoinformatics – Theoretical and Applied Aspects (May 10-13, 2016, Kiev, Ukraine). Access mode: [http://C:/Users/Irina/Downloads/Programme_Geoinformatics_2016%20\(1\).pdf](http://C:/Users/Irina/Downloads/Programme_Geoinformatics_2016%20(1).pdf).
32. Belousova, E.A. (2000). Trace elements in zircons and apatites: application to petrogenesis and mineral exploration: PhD thesis. Department of Earth and Planetary Sciences. Macquarie University, 310 p.
33. Belousova, E.A., Walters, S., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y. (2001). Trace element signatures of apatites from granitoids of Mount Isa Inlier, north-west Queensland, Australia. Australian Journal of Earth Sciences, 48, 603-619.
34. Ferry, J.M., Watson, E.B. (2007). New thermodynamical models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. Contributions to Mineralogy and Petrology, 154, 429-437.
35. Gavryliv, L., Shnyukov, S., Lazareva, I. (2016). Geochemical behavior of major and trace elements during magma evolution process in Bodie Hills Volcanic Field, Nevada. XV-th International Conference on Geoinformatics – Theoretical and Applied Aspects (May 10-13, 2016, Kiev, Ukraine). Access mode: <http://www.earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=84616>
36. Guo, J.F., O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L. (1996). Zircon inclusions in corundum megacrysts I: Trace element geochemistry and clues to the origin of corundum megacrysts in basalts. Geochim. et Cosmochim. Acta, 60, 2347-2363.
37. Harrison, T.M., Watson, E.B. (1984). The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations. Geochim. et Cosmochim. Acta, 48, 7, 146-147.
38. Montel, J.M. (1993). A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. Chemical Geology, 110, 127-145.
39. Nielsen, R.L., Dungan, M.A. (1983). Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. Contr. Mineral. Petrol, 84, 310-326.
40. Kohn, M.J., Rakovan, J. & Hughes, J.M. (Eds.) (2002). Phosphates. Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 48, 748 p.
41. Shnyukov, S.E., Andreev, A.V., Zinchenko, O.V., Khlon, E.A., Lazareva, I.I., Zagorodny, V.V., Grinchenko, A.V. (2000). Geochemical modelling of Pre-Cambrian granitoid evolution in Ukrainian Shield: petrogenetic aspects and genesis of complex rare metal, polymetallic and gold mineralization in neighbouring metasomatic zones (Korosten anorthosite-rapakivigranite pluton as an example). Weihed P., Martinsson O. (Eds.) Abstract volume & Field trip guidebook, 2nd annual GEODE-Fennoscandian Shield workshop on Palaeoproterozoic and Archaean greenstone belts and VMS districts in the Fennoscandian Shield (28 August – 1 September, 2000, Gallivare-Kiruna, Sweden). Lulea University of Technology, Research Report 2000, 6, 37-40.
42. Watson, E.B., Harrison, T.M. (1983). Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. Earth and Planet. Sci. Lett, 64, 2, 295-304.
43. Hanchar, M., Hoskin, P.W.O. (Eds.) (2003). Zircon. JReviews in Mineralogy & Geochemistry, 53, 500 p.

Надійшла до редколегії 21.02.17

S. Shnyukov, Dr. Sci. (Geol.), Assoc. Prof.

E-mail: shnyukov@mail.univ.kiev.ua,

I. Lazareva, Cand. Sci. (Geol.), Assoc. Prof.

E-mail: lazareva@mail.univ.kiev.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Institute of Geology, 90 Vasylykivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine

DISTRIBUTION OF YTTRIUM AND SOME OTHER TRACE ELEMENTS IN WIDE-SPREAD ACCESSORY MINERAL ASSEMBLAGES: TEMPERATURE DEPENDENCE AND ITS APPLICATION IN GEOCHEMICAL MODELING

Yttrium, REE and some other trace elements distribution in accessory mineral assemblages including apatite (Ap), zircon (Zrn), monazite (Mnz), xenotime (Xnt), fluorite (Fl) were investigated. As a result, the $\ln K_Y^{Ap/Zrn}$ vs. $1/T$ (K) dependence ($K_Y^{Ap/Zrn} = C_Y^{Ap}/C_Y^{Zrn}$; C_Y^{Ap} , C_Y^{Zrn} – Y content in apatite and zircon respectively) was preliminarily calibrated on the basis of host rock thermometry. Obtained equation $y = (6,8009 \pm 0,3270)x - (7,1104 \pm 0,3133)$ ($y = \ln K_Y^{Ap/Zrn}$, $x = 1000/T$) was applied in the geochemical model of granitoids formation. According to this model, the temperature of the beginning of the melt crystallization (T_{model}) was taken as the temperature of the apatite and zircon saturation. Therefore, Y content in coexistent apatite and zircon grains at the first stage of melt crystallization were estimated for each sample by means of extrapolation of the experimental graphs C_Y^{Ap} , C_Y^{Zrn} vs. H to $H = 0$ (H is the grain mass determined by milliprobe single-grain XRF, while Y content determination in each grain). Comparison of the corresponding temperatures obtained via the calibrated $\ln K_Y^{Ap/Zrn}$ vs. $1/T$ dependence with T_{model} values demonstrates their tolerable agreement. This fact confirms the geochemical model of the first stage of the granitoid formation. Similar results for the following magmatic and magmatic-hydrothermal ore-forming events may be obtained by means of other assemblages (Zrn-Mnz, Zrn-Xnt, Zrn-Fl etc.).

Keywords: zircon, apatite, fluorite, monazite, xenotime, yttrium, trace elements, distribution coefficient, crystallization temperature, geochemical modeling.

С. Шнюков, д-р геол. наук, доц.
 E-mail: shnyukov@mail.univ.kiev.ua,
 І. Лазарева, канд. геол. наук, доц.
 E-mail: lazareva@mail.univ.kiev.ua
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка
 ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська 90, м. Київ, 03022, Україна

РОЗПОДІЛ ІТРІЮ ТА ІНШИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ МІЖ НАСКРІЗНИМИ СПІВІСНУЮЧИМИ АКЦЕСОРНИМИ МІНЕРАЛАМИ: ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ ТА ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ В ГЕОХІМІЧНИХ МОДЕЛЯХ

Розглянуто можливість геотермометрії за розподілом ітрію (Y) та акцесорних мінералів (REE) в парагенезисах циркона (Zrn) з апатитом (Apt), монацитом (Mnz), ксенотимом (Xnt) та флюоритом (Fl), які можуть послідовно формуватися в ході еволюції магматичних та магматогенно-гідротермальних систем. Аналіз відповідних реакцій та емпіричних даних показав, що розподіл Y в парі Apt-Zrn майже не залежить від складу розплаву при умові його насичення відносно обох фаз. Це дозволило вважати залежність $\ln K_Y^{Apt/Zrn} - 1/T$

($K_Y^{Apt/Zrn} = C_Y^{Apt} / C_Y^{Zrn}$; C_Y^{Apt} , C_Y^{Zrn} – масові концентрації Y в Apt та Zrn; T – абсолютна температура, K) лінійною та відкалібрувати її виходячи з геотермометричних оцінок за парагенезисами породоутворюючих мінералів. Одержане рівняння $y = (6,8009 \pm 0,3270)x - (7,1104 \pm 0,3133)$ ($y = \ln K_Y^{Apt/Zrn}$, $x = 1000/T$) застосовано в геохімічній моделі магматичної еволюції гранитоїдів для оцінки температур початку кристалізації ($T_{K(Y)}^{Apt/Zrn}$) насичених відносно Apt та Zrn порцій залишкового розплаву (петро-

типів) за C_Y^{Zrn} та C_Y^{Apt} їх найбільш ранніх мікрокристалів, які парагенні в таких умовах. Значення $T_{K(Y)}^{Apt/Zrn}$ співставленні з оцінками T_{model} (одержані за рівняннями розчинності Apt та Zrn) для цих петротипів. Близькість обох незалежних оцінок для ранніх диференціатів суттєво підвищує достовірність геохімічного моделювання початкових етапів магматичної еволюції. На наступних її етапах та стадіях формування гідротермалітів, аналогічний ефект може дати послідовне використання парагенезисів Zrn-Mnz, Zrn-Xnt, Zrn-Fl тощо.

Ключові слова: циркон, апатит, флюорит, монацит, ксенотим, ітрій, мікроелементи, коефіцієнт розподілу, температура кристалізації, геохімічне моделювання.