

Геохимия природных процессов

Геохимическая типизация гранитоидов Л.В. Таусона.

Выделено 9 геохимических типов гранитоидов

Гранитоиды толеитового ряда

Гранитоиды андезитового ряда

Гранитоиды латитового ряда

Агпаитовые редкометальные граниты

Палингенные гранитоиды известково-щелочного ряда

Плюмазитовые редкометальные граниты

Палингенные гранитоиды щелочного ряда

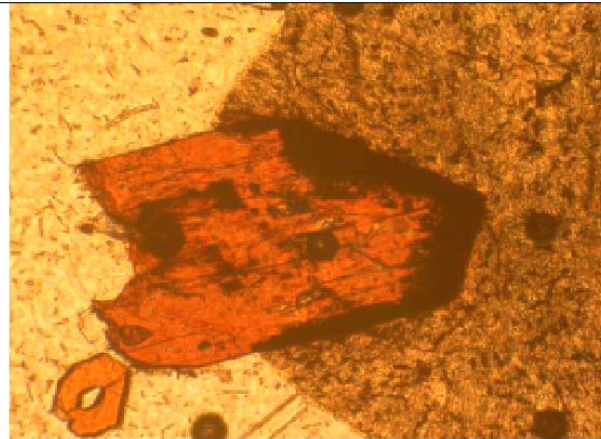
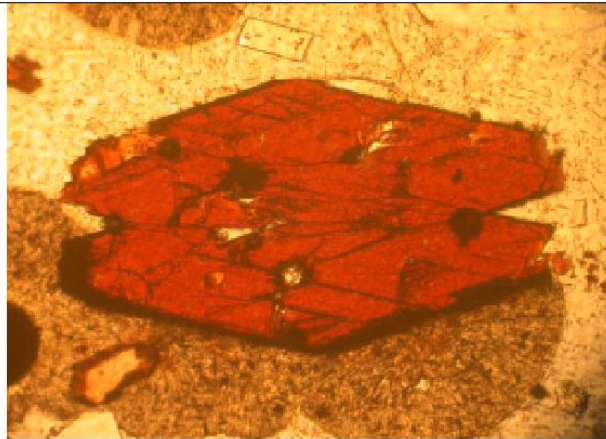
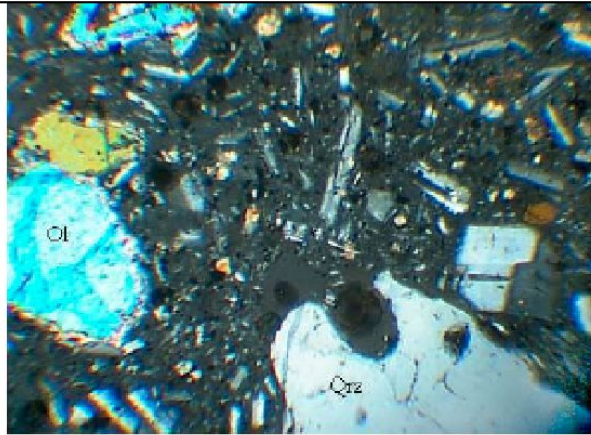
Редкометальные гранитоиды щелочного ряда

Ультраметаморфические гранитоиды

Геохимия всех выделенных типов отражает генетические особенности гранитоидов и могут являться надёжными индикаторами при построении их петрогенетических моделей.



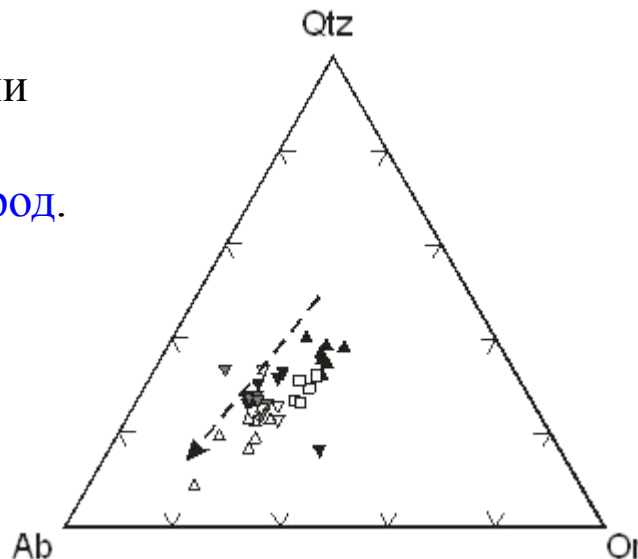
Проблемы классификации: смешение магм.



- Признаки смешения основной и кислой магмы в продуктах извержения вулкана Кизимен, Камчатка. А) Вкрапленники кварца и оливина. Б) Сложнозональные вкрапленники плагиоклаза; В, Г) Вкрапленники роговой обманки на границе контрастных по составу расплавов.
- Плечов, 2008.

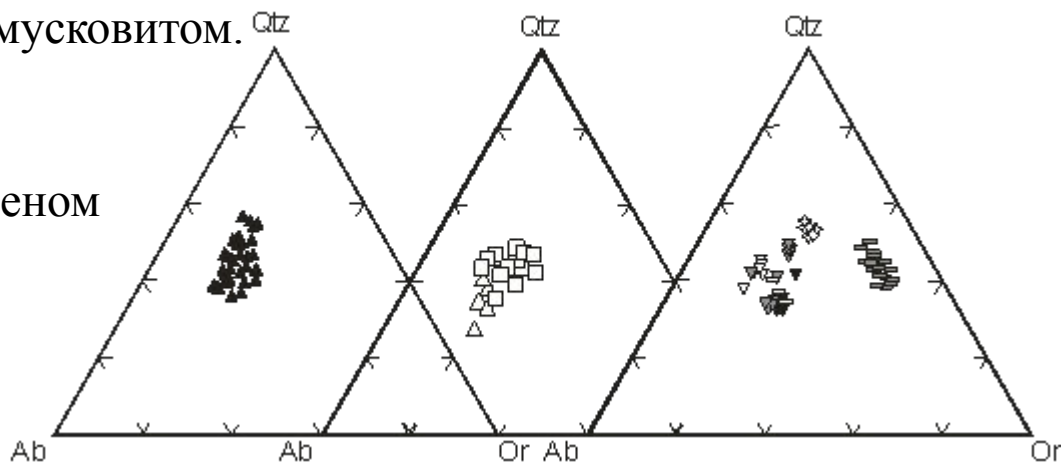
Проблемы классификации: несоответствие состава породы и расплава

Процесс фракционной кристаллизации («онгонитовый тренд») хорошо виден на примере **состава пород.**



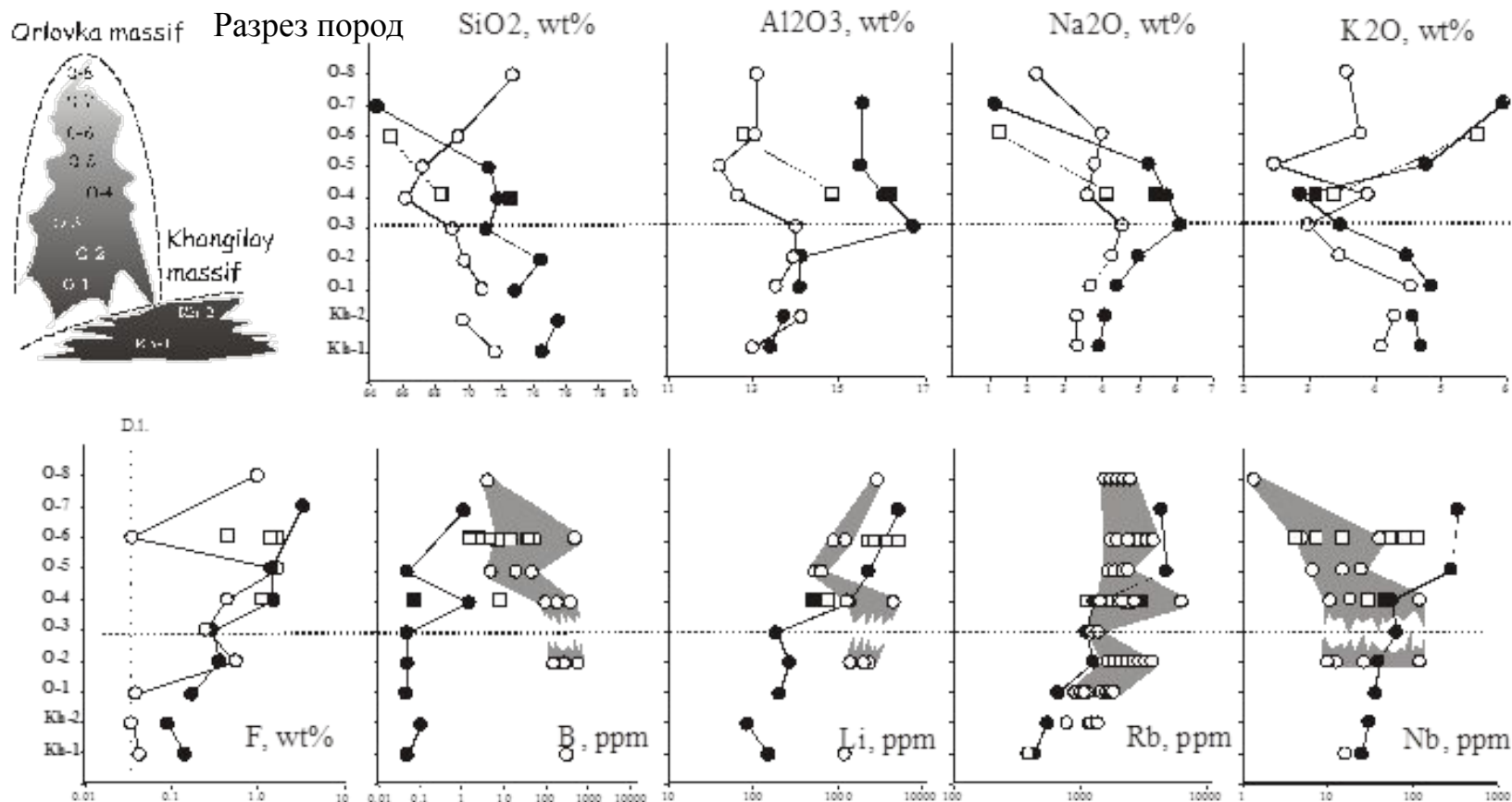
На расплавленном уровне тренд фракционирования выдерживается только до момента кристаллизации Ми-Аб гранитов с Li-Fe мусковитом.

Расплав Амаз гранитов не является конечным членом этой системы.



Прт граниты Ми-Му граниты Леп-Амаз граниты

Соотношение состава породы (затемнённый кружок) и расплава (полый кружок) выявило наличие двух этапов в кристаллизации массива



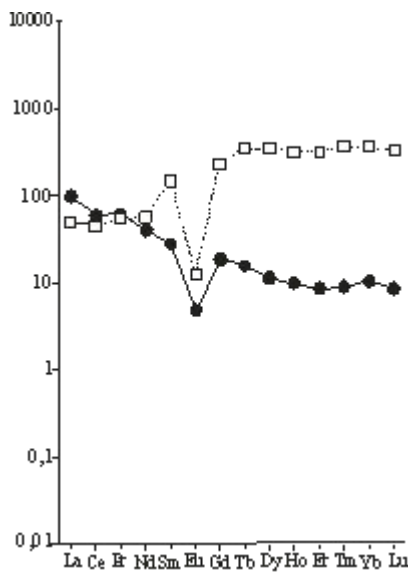
1 этап - до кристаллизации Ми-Аб гранитов с Му (О-3) состав расплава близок составу дочерних гранитов

2 этап - с начала кристаллизации Амаз гранитов с Li-слюдами расплав резко обедняется Al, Na, Li, F, Nb и Ta по сравнению с породой.

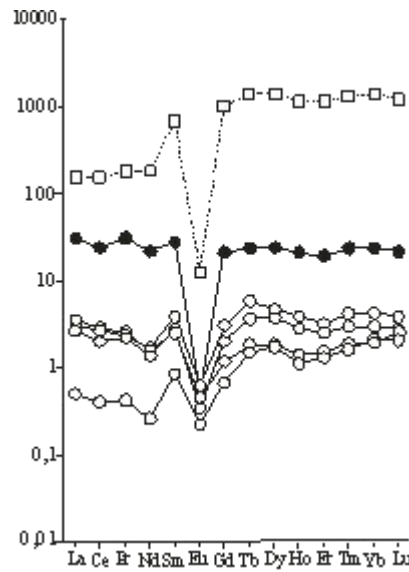
Соотношение состава породы и расплава на примере распределения РЗЭ.

Нормированные на хондрит спектры распределения РЗЭ в расплавах и породах снизу вверх по разрезу выполяживаются, степень отрицательной Eu аномалии возрастает, La/Yb отношение падает.

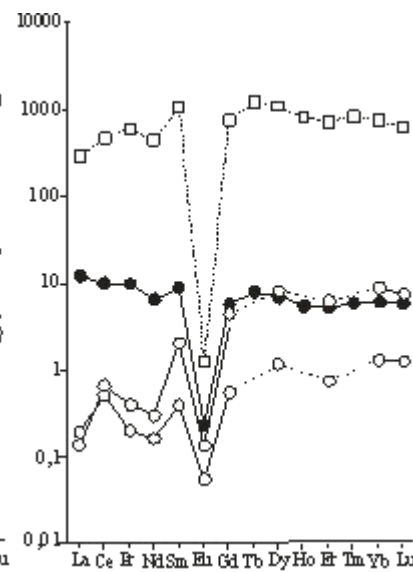
«Тетрад-эффект» в спектрах распределения РЗЭ наиболее контрастно выражен в Амаз гранитах и их расплавах.



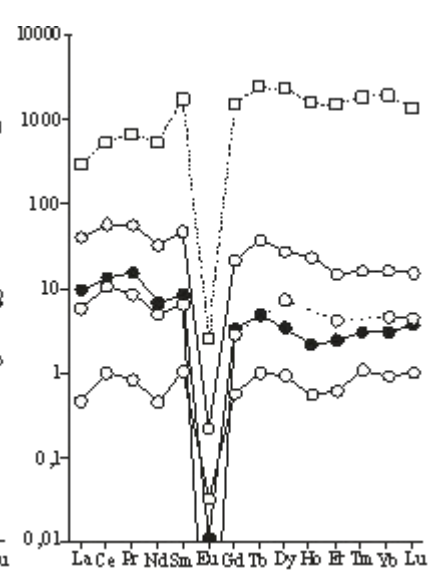
Прт граниты



Ми-Аб граниты
с Му



Амаз граниты
с Fe-Леп
(большой купол)

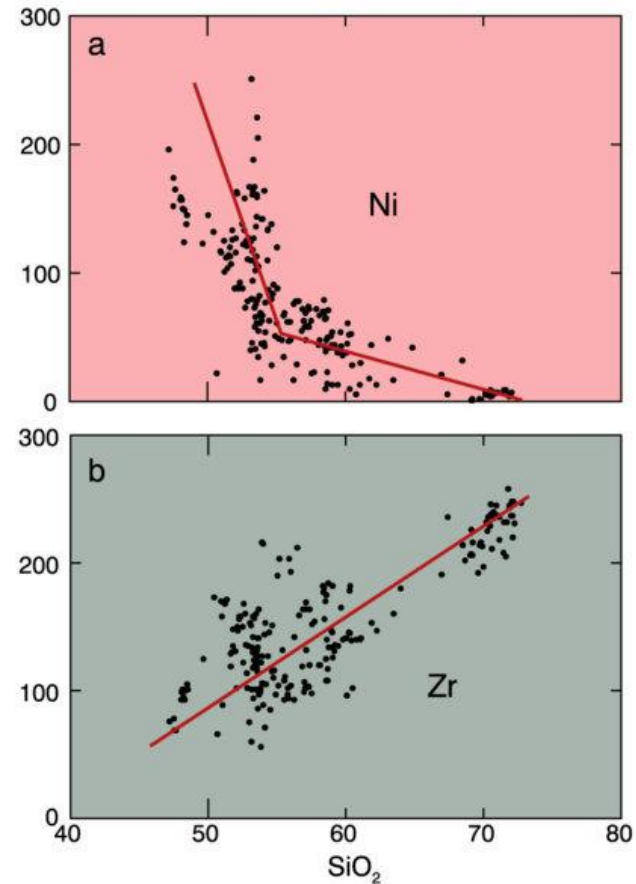
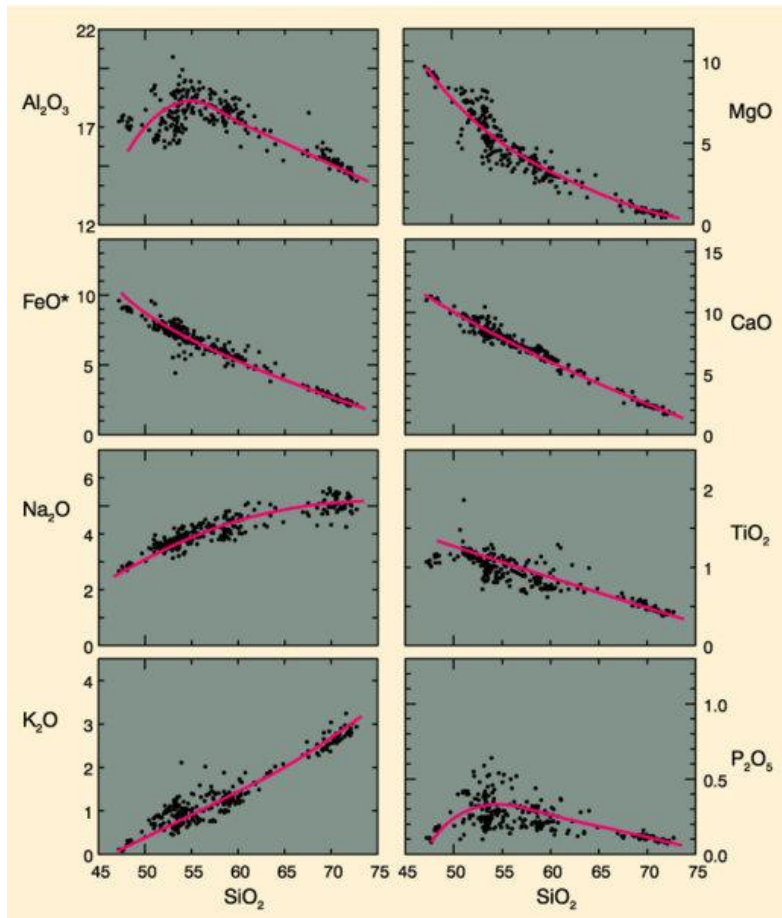


Амаз граниты
с Fe-Леп
(малый купол)

Полые кружки – расплавы. Затемнённые кружки – породы. Квадрат - флюориты



Вариации изменения содержания главных и редких элементов (ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА). Вариационные дивариантные диаграммы А.Харкера. Быстро и наглядно представлен большой объём аналитической информации. Петрогенные и примеси. Понятие «тренды».



Тренд (от англ. *trend* — *тенденция*) — основная тенденция изменения временного ряда. Тренды могут быть описаны различными уравнениями — линейными, логарифмическими, степенными и т. д. Фактический тип тренда устанавливают на основе подбора его функциональной модели статистическими методами либо сглаживанием исходного временного ряда.

Что отражают вариационные диаграммы

Процессы смешения двух магм

Добавление или отсадка твёрдой фазы

Процессы контаминации

Добавление расплава выделившегося после частичного плавления породы

Процессы кристаллизационного фракционирования

Ассимиляцию и фракционную кристаллизацию...

Всё это часто трудно обнаружить для главных элементов, но хорошо расшифровывается на **примесных элементах и изотопных отношениях**.

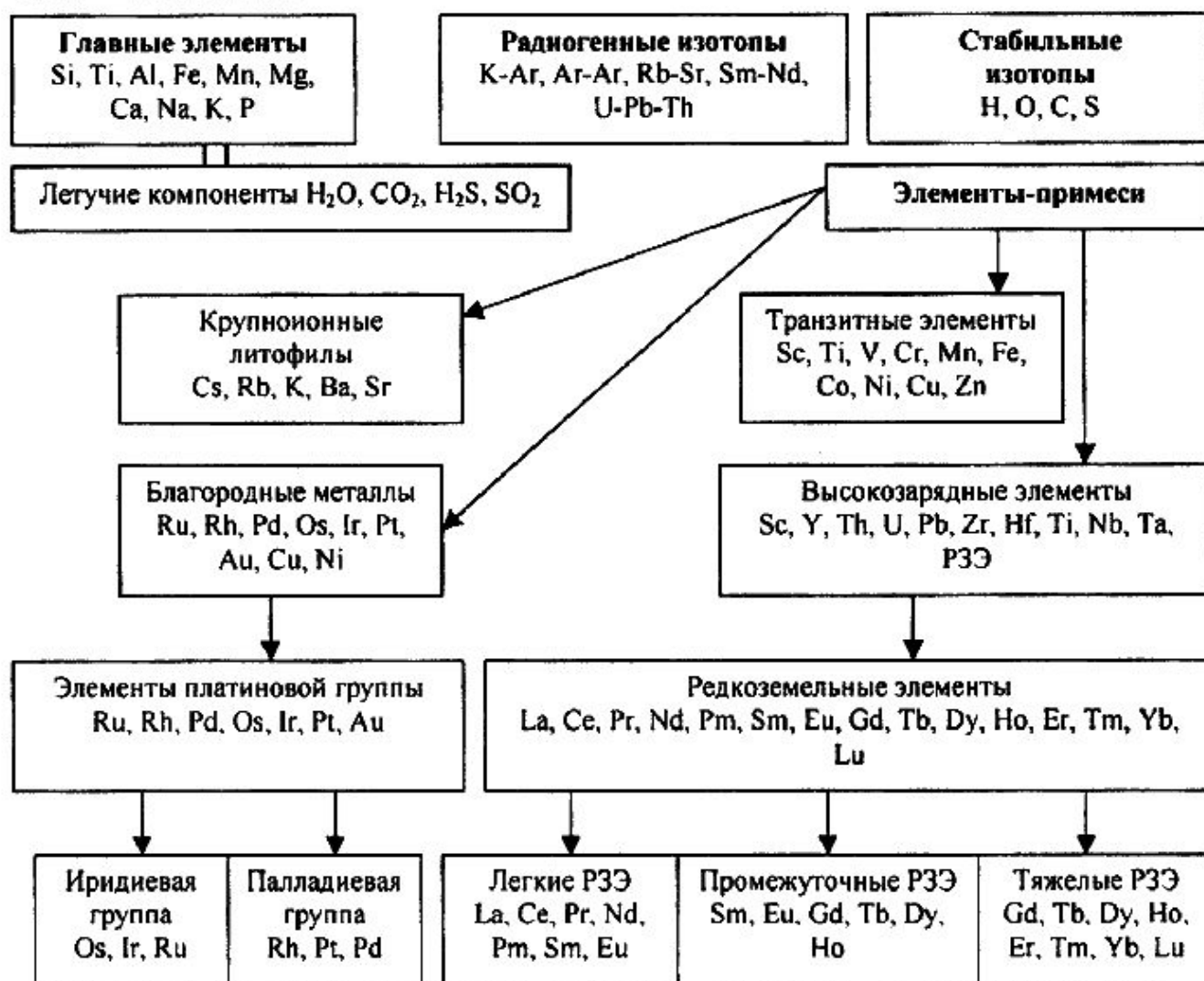


Рис. 1.1. Группы элементов, используемые при геохимических исследованиях



Рис. 1.2. Диаграмма ионный радиус — ионный заряд для элементов-примесей: ионный потенциал (отношение заряда к радиусу), равный 2, разделяет поля крупноионных литофилов и высокозарядных элементов

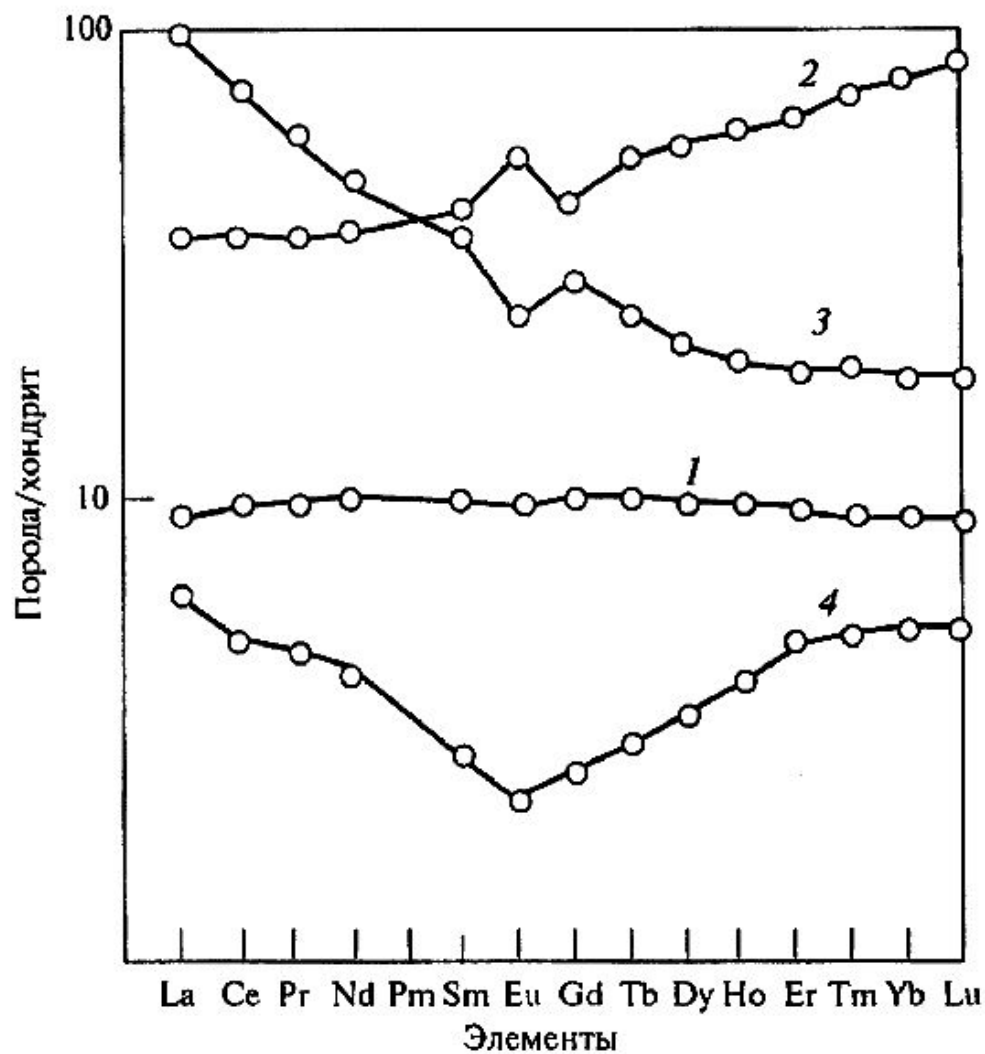


Рис. 1.4. Кривые распределения редкоземельных элементов, нормированные по хондриту (пояснения в тексте)

Графическое представление г/х данных

- Нормированные мультиэлементные диаграммы - спайдер-граммы (spider-паук)
- Варьирует как набор элементов, так и их последовательность
- Нормирование на состав примитивной мантии, хондрит C1, MORB – примитивные базальты срединно-океанических хребтов
- Используются несовместимые элементы (обычно 13), чьи концентрации высоки в породах основного состава. Рост степени несовместимости справа налево
(в соответствии с мантийной минералогией).

MORB-normalized Spider

Separates LIL and HFS

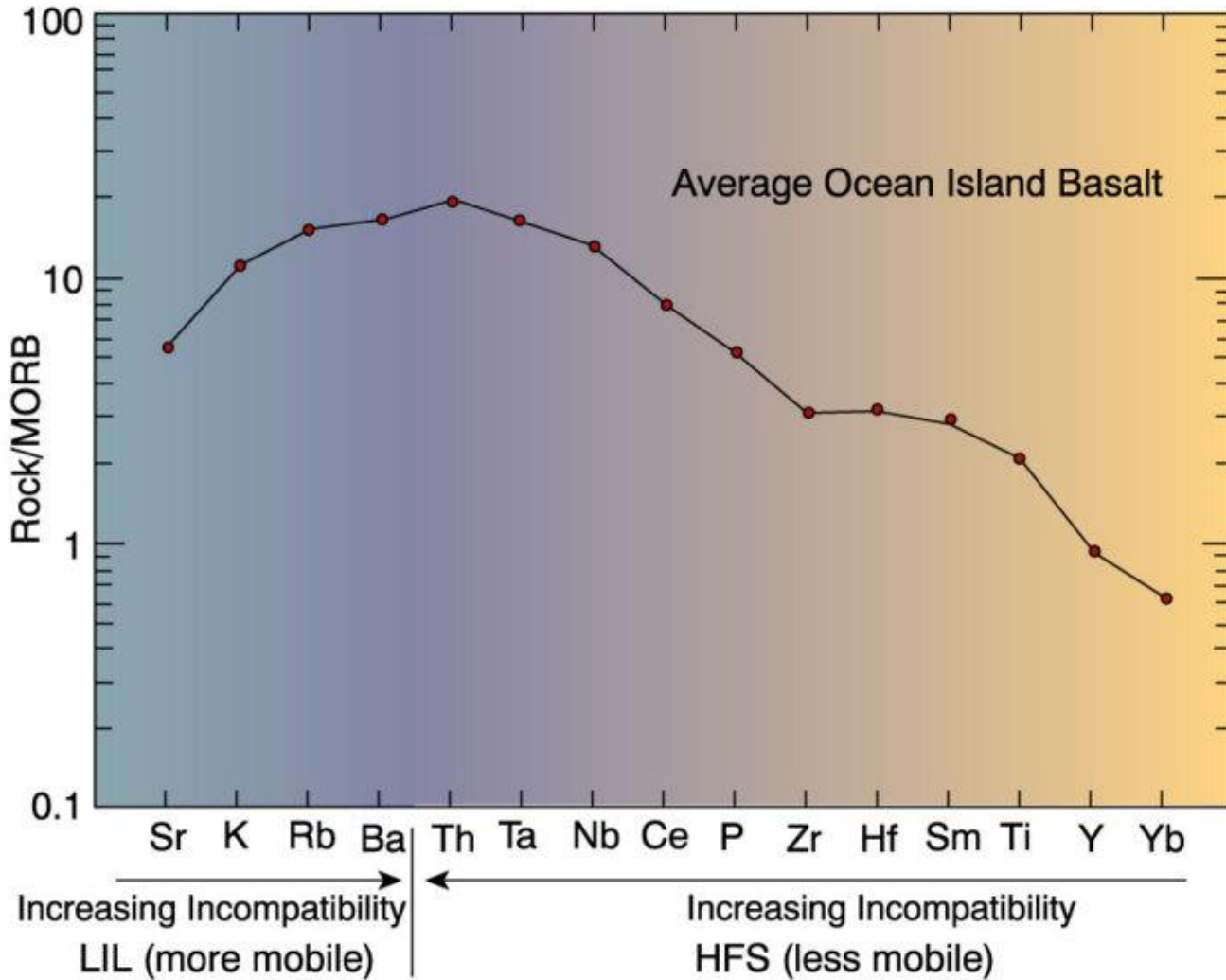


Figure 9-7. Ocean island basalt plotted on a mid-ocean ridge basalt (MORB) normalized spider diagram of the type used by Pearce (1983). Data from Sun and McDonough (1989). From Winter (2001) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

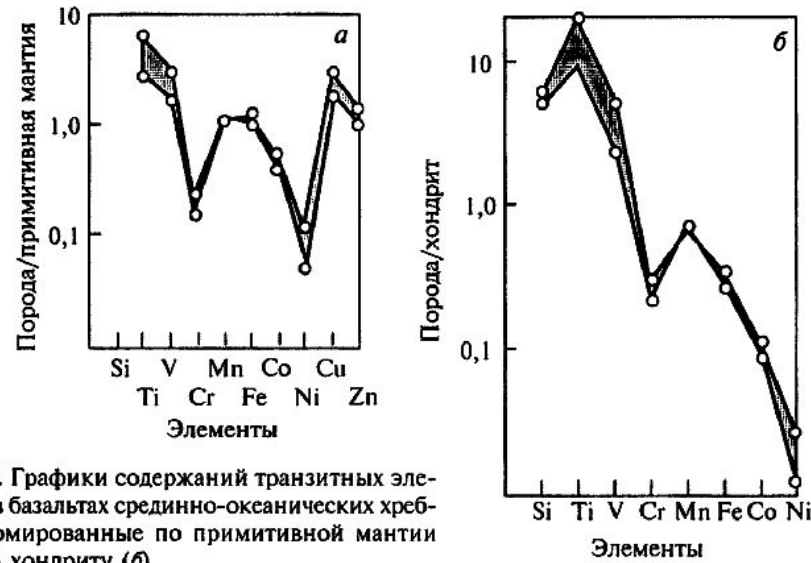


Рис. 1.5. Графики содержаний транзитных элементов в базальтах срединно-океанических хребтов, нормированные по примитивной мантии (а) и по хондриту (б)

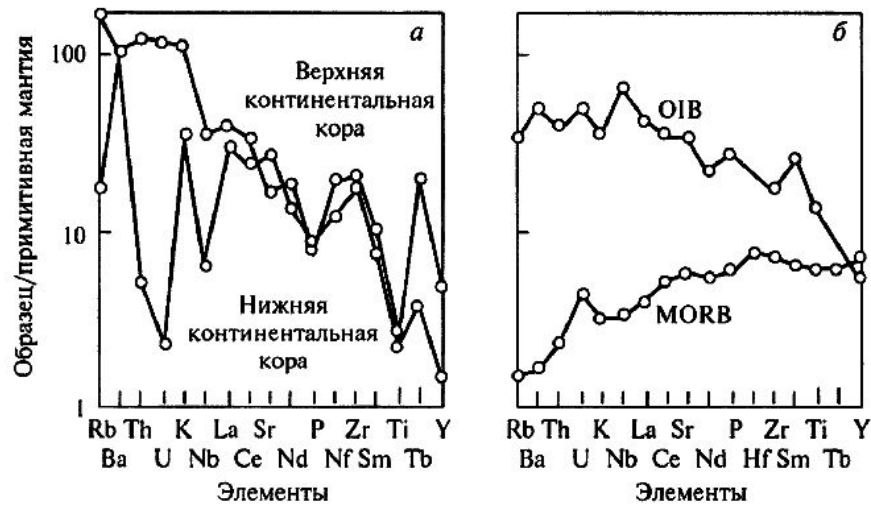


Рис. 1.6. Спайдер-диаграммы, нормированные по составу примитивной мантии (значения для нормализации, McDonough, 1992) для средних составов нижней и верхней континентальной коры (а) и для средних составов базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов (б) [220]

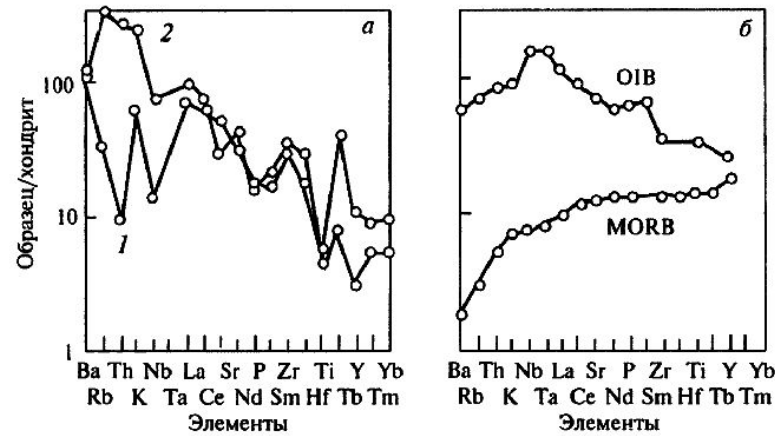


Рис. 1.7. Спайдер-диаграммы, нормированные по хондриту (значения для нормализации по Thompson, 1982) для средних составов нижней 1 и верхней 2 континентальной коры (а) и для средних составов базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов (б) [220]

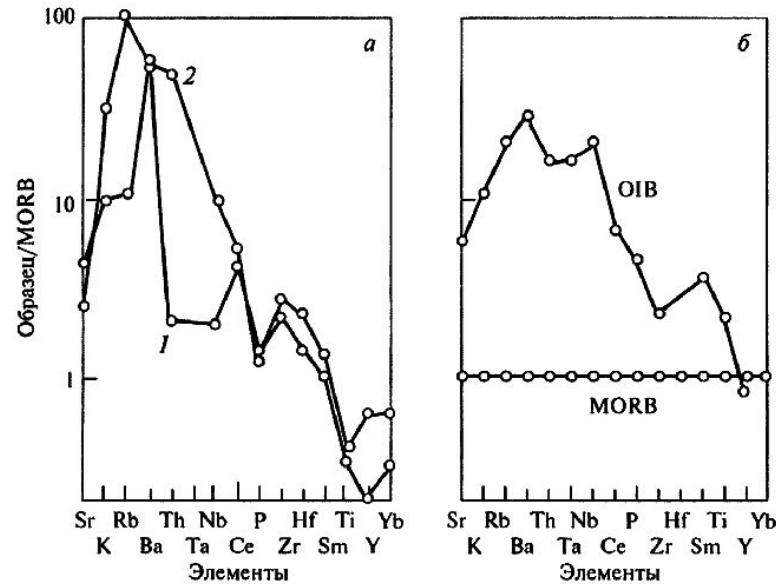
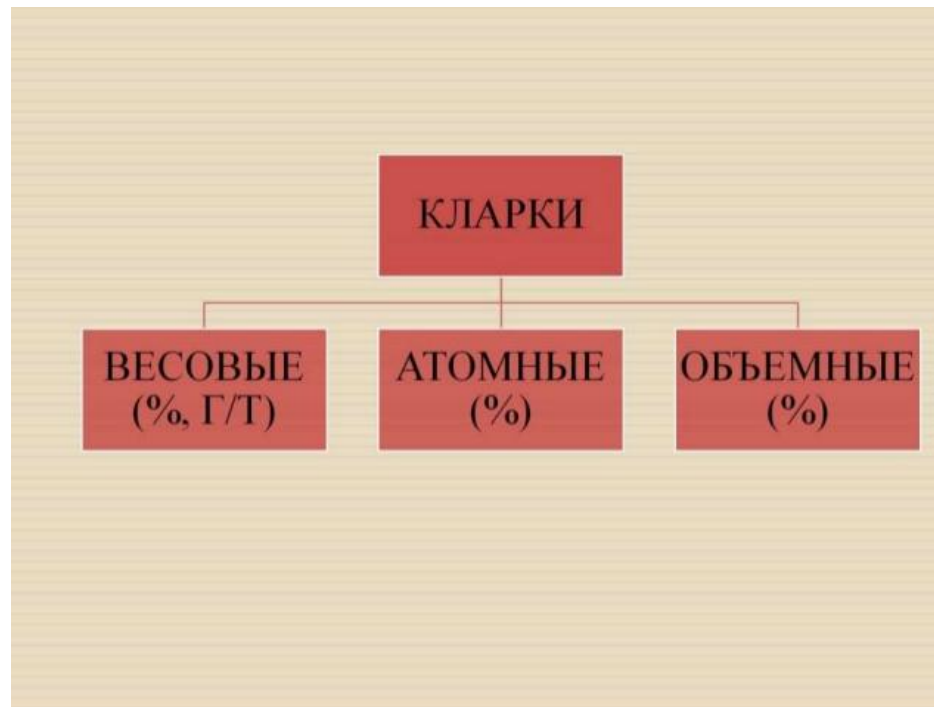


Рис. 1.8. Спайдер-диаграммы, нормированные по MORB (значения для нормализации, Saunders, Tarney, 1984, с дополнениями, Sun, 1980) для средних составов нижней 1 и верхней 2 континентальной коры (а) и для средних составов базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов (б) [220]

Кларковое число́ (или *кларки элементов*, ещё чаще говорят просто *кларк* элемента) — числа, выражающие среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле, космических телах, геохимических или космохимических системах и др., по отношению к общей массе этой системы. Выражается в % или г/т



В 1937 году В.И. Вернадским для количественной характеристики степени отличия содержания химического элемента в том или ином природном объекте от кларка литосферы введены показатели:

- кларк концентрации (КК)
- кларк рассеяния (КР)

$$KK = k_i / K_i, \text{ где}$$

k_i - содержание элемента в изучаемом природном теле;

K_i – кларк этого элемента в литосфере.

Если KK меньше единицы, то для этого элемента рассчитывают KP :

$$KP = K_i / k_i$$

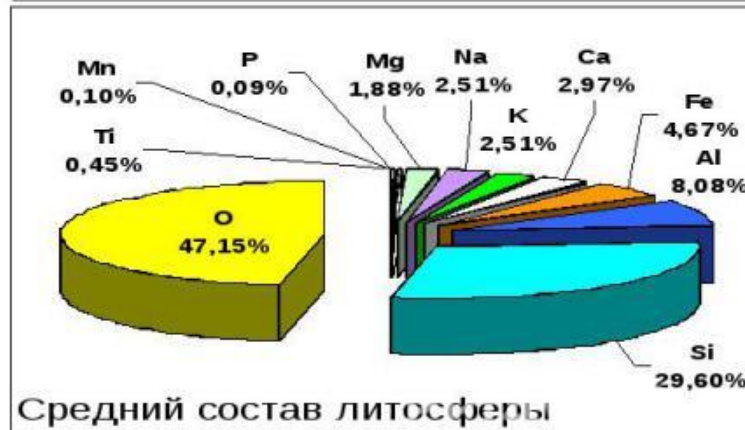
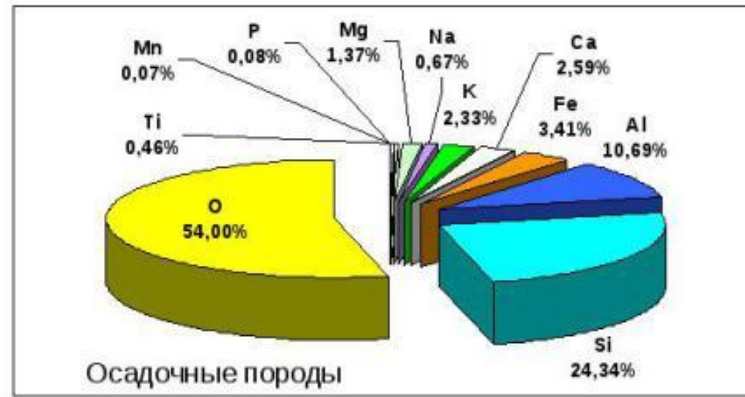
Коэффициент накопления микроэлементов –

$$R = 1/n * \sum(k_i / K_i)$$

Кларк и

Соотношение кларков основных породообразующих элементов в осадочных породах и литосфере

В осадочных породах резко повышена роль кислорода и алюминия, высокое, по сравнению с ультраосновными и основными породами, содержание кремния.



Кларк
и

Связь отдельных элементов с породами определенного
состава выражена в том,
что:

существуют элементы, которые
в основных и кислых породах распространены примерно одинаково
Ga, Ge, Se, Ne, Re, Sr, Nb, Cd, In, Hf;

существуют элементы, которые в
основных породах накапливаются в значительно больших количествах,
чем в кислых
Cr, Sc, Ni, V, Co, Pt;

существуют элементы,
содержание которых в кислых породах заметно выше, чем в основных
Li, Be, Rb, TR, Ba, Tl, Th, U, Ta.

DR:AWER

Exchange equilibrium of a component i between two phases (solid and liquid)

$$i_{(\text{liquid})} = i_{(\text{solid})}$$
$$K = \frac{a_i^{\text{liquid}}}{a_i^{\text{solid}}} = \frac{\gamma_i^{\text{liquid}} X_i^{\text{liquid}}}{\gamma_i^{\text{solid}} X_i^{\text{solid}}}$$

K = equilibrium constant

Равновесное распределение компонента i между двумя фазами (твердой – минералом и жидкой – расплавом).

K_D – коэффициент распределения содержания элемента в минерале к содержанию в расплаве.

Распределение редких элементов в минерале и расплаве, из которого минерал кристаллизуется, подчиняется определенной закономерности при достижении равновесия в системе.

Фундаментальный закон, который контролирует распределение элемента между сосуществующими фазами, известен как **закон Нернста** (связь термодинамики с электрохимией: определяет относительное содержание растворимого компонента в двух несмешивающихся жидкостях. Для идеальных разбавленных растворов!).

Закон Генри (частный случай более общего закона Нернста) - при постоянной температуре и невысоких давлениях растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. Закон действует для идеальных растворов и невысоких давлений!

Закон Генри определяет, что в бесконечно разбавленных растворах активности компонентов прямо пропорциональны их концентрациям.

Что это означает применительно к минералам и равновесным с ними расплавам:

коэффициенты распределения для редких элементов между минералом и расплавом являются постоянными величинами и зависят не от изменения концентрации редких элементов, а от температуры и, в меньшей степени, давления.

Коэффициенты распределения индивидуальны для различных типов расплавов (по содержанию кремнезема) и минералов с различной структурой.

Геохимический смысл коэффициентов распределения (разделения) являются мерой рассеяния или концентрирования элементов **в природных процессах**. Они отражают **динамику** поведения элементов, позволяют реконструировать механизмы дифференциации магм разного состава, оценить роль процесса фракционирования и состава остаточных продуктов при кристаллизации магматического расплава. Можно моделировать процессы рудообразования и магмообразование.

Как получить данные по коэффициентам распределения?

Источники информации

- Метод термодинамического расчёта K_p
- Экспериментальное измерение в условиях меняющихся температур, давлений и состава минералов
- Анализ поведения элементов при фракционной кристаллизации последовательно образующихся фаз магматического расплава
- Непосредственное определение отношений элементов между включениями и основной массой или стеклом эффузивных и субвулканических пород

1. Методы термодинамического расчёта Кр.

Ограничение : отсутствие данных по т/д константам кристаллических фаз, а также входящих в их состав и расплав компонентов

2. Экспериментальное измерение Кр редких элементов

Проблемы: различные условия экспериментов и различные значения физико-химических параметров

3. Анализ поведения элементов при фракционной кристаллизации последовательно образующихся фаз магматического расплава

Приём: изучение многофазных плутонов базальтоидного (например Скэргард, Гренландия) и гранитоидного состава. Анализ концентрации элемента в кумулятивных минералах и вышележащих горизонтах базальтов.

4. Непосредственное определение отношений элементов между вкрапленниками и основной массой или стеклом эффузивных и субвулканических пород

Важнейший источник информации для Кр.

Характер изменения концентрации элемента-примеси при разных значениях K_p

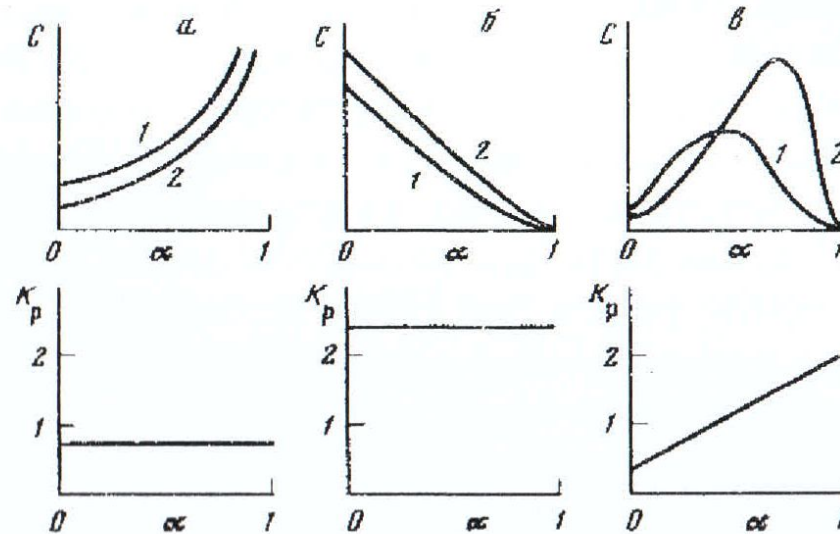


Рис. 4.3. Характер изменения концентрации (C) элемента – примеси при разных значениях коэффициента распределения (K_p) в ходе фракционной кристаллизации (по И. Д. Рябчикову): 1–2 – фазы: 1 – жидкая, 2 – твердая. α – степень раскристаллизованности системы

- А – при постоянном K_p значения которого меньше 1, концентрации элемента монотонно растут в обеих фазах
- Б - при постоянном K_p , но большем 1- эти концентрации монотонно уменьшаются в жидкой и твёрдой фазах
- В – при переменных значениях K_p возможно прохождение концентраций элемента через максимум

Реальные процессы отличаются от идеализированных расчётов. Есть проблема «**граничного слоя**» на границе кристалл-расплав – градиент концентрации РЭ и различные скорости диффузии могут медленно выравнять концентрации по всему объёму ассоциирующих фаз.

Введено понятие – **эффективный коэффициент распределения**. Расчёт по валовым содержаниям РЭ во вкрапленниках и базисе эффузивных пород. Более надёжный индикатор.

Комбинированный коэффициент распределения $K_{комб}$

рассчитывается как сумма произведений частных K_r (для отдельных минералов) на весовые доли вкрапленников каждого минерала:

$$K_{комб} = K_i X_a + K_j X_b + \dots$$

Зная величину $K_{комб}$, можно рассчитать концентрацию элемента в любом объёме остаточного расплава для модели фракционной кристаллизации магмы в соответствии с законом Релея:

$$C_L^i = C_0^i F^{(K-1)}$$

C_L^i - Концентрация элемента в остаточном расплаве

C_0^i - Концентрация элемента в исходном расплаве

F - Доля остаточного расплава

K - Комбинированный $K_{комб}$

Мономинеральный баланс рубидия в гранодиорите Шахтаминского комплекса в Восточном Забайкалье

Минералы	Содержание минерала в породе, %	Содержание Rb в минерале, г/т	Кол-во Rb, приходящееся на минерал, г/т	% Rb, приходящий на минерал	Общее содержание Rb в породе, г/т
Плагиоклаз	38,6	55	DD	DD	
К-На полевой шпат	29,4	362	DD	DD	
Кварц	21,6	-	-	-	
Биотит	5,3	695	DD	DD	
Роговая обманка	5,1	36	DD	DD	
Сумма	100,0		DD		198

Rb не образует собственных минералов. Аналог калия.

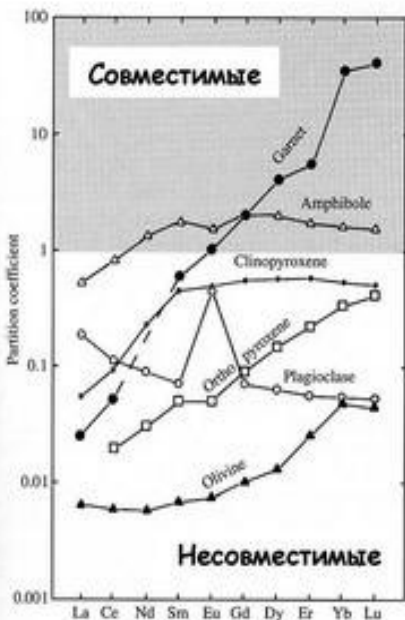
Баланс зависит от содержания К в минерале и/или от содержания в породе

- **incompatible** **несовместимые элементы** концентрируются в расплаве

$$K_D \text{ or } D \ll 1$$

- **compatible** **совместимые элементы** концентрируются в минерале

$$K_D \text{ or } D \gg 1$$



КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Р.З.Э. МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ И БАЗАЛЬТОВЫМ РАСПЛАВОМ

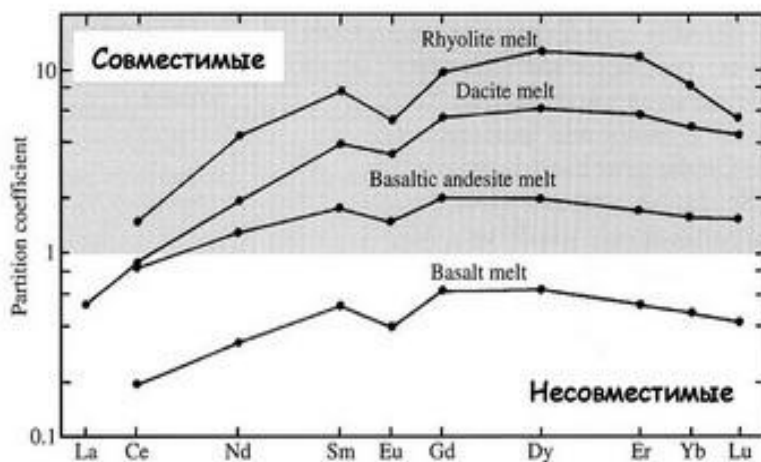
В случае оливина, плагиоклаза и пироксенов Р.З.Э. проявляют свойства несовместимых элементов, однако для амфиболов и граната коэффициенты распределения тяжелых редких земель оказываются выше единицы.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛ - РАСПЛАВ В БАЗАЛЬТОВОЙ СИСТЕМЕ

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph	Magnetite
Rb	0.010	0.022	0.031	0.042	0.071	0.29	
Sr	0.014	0.040	0.060	0.012	1.830	0.46	
Ba	0.010	0.013	0.026	0.023	0.23	0.42	
Ni	14	5	7	0.955	0.01	6.8	29
Cr	0.70	10	34	1.345	0.01	2.00	7.4
La	0.007	0.03	0.056	0.001	0.148	0.544	2
Ce	0.006	0.02	0.092	0.007	0.082	0.843	2
Nd	0.006	0.03	0.230	0.026	0.055	1.340	2
Sm	0.007	0.05	0.445	0.102	0.039	1.804	1
Eu	0.007	0.05	0.474	0.243	0.1/1.5*	1.557	1
Dy	0.013	0.15	0.582	1.940	0.023	2.024	1
Er	0.026	0.23	0.583	4.700	0.020	1.740	1.5
Yb	0.049	0.34	0.542	8.167	0.023	1.642	1.4
Lu	0.045	0.42	0.506	6.950	0.019	1.563	

Data from Rollinson (1993) *Eu²⁺/Eu³⁺ /values are estimated

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Р.З.Э. МЕЖДУ АМФИБОЛОМ И РАСПЛАВАМИ РАЗНОГО СОСТАВА



ПРАВИЛА ГОЛЬДШМИДА

1. Два иона одной валентности и близкого радиуса легко образуют взаимные твердые растворы (Fe-Mg или Mg-Ni в оливинах).
2. В таких растворах обычно ион меньшего размера характеризуется более высоким значением D (например, Ni в оливинах - см. таблицу).
3. Если же два иона близкого радиуса имеют разную валентность, то более высокозарядный катион в большей степени концентрируется в кристалле (например, Li и Mn в оливине или K и Ba в плагиоклазе).

Общие закономерности распределения редких химических элементов

Факторы:

1. Концентрация элементов в исходных магмах
2. Характер минеральных ассоциаций и количественные соотношения выделяющихся из магмы минералов, в которые элементы входят в качестве примеси КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ
3. Последовательность кристаллизации минералов из магматического расплава
4. Температура магматического расплава
5. Состав флюидной фазы, сосуществующей с расплавом

«Удобство позиции» (Н.В. Белов, 1959)

Факторы кристаллохимического (изоморфного) рассеяния редких элементов
(по Л.В. Таусону, 1977)

1. Кристаллохимические свойства элементов (характер связи, размеры ионов...)
2. Особенности структуры и состава минералов
3. Условия образования изоморфных смесей (температура, давление, концентрационные соотношения элементов ...)

Неизоморфные формы нахождения элементов:

1. Эпитаксические включения в породообразующих и акцессорных минералах магматических пород
2. Микроскопические и субмикроскопические выделения рудных минералов в окисной, сульфидной или самородной формах, находящихся как внутри Породообразующих минералов, так и в межзерновом пространстве (в интерстициях)
3. Различные формы адсорбции вещества – от выделений в межблочном Положении до молекулярного рассеяния в теле кристаллов минералов
4. Формы распада твёрдых растворов – от структур распада до атомарного рассеяния
5. Микроскопические и субмикроскопические выделения рудного вещества, В микротрещинах пород в результате миграции вещества на позднемагматическом

Факторы, определяющие геохимическую специфику магматических пород

- Геохимические особенности магматических пород в значительной степени зависят от химического состава и минералогии родоначальных пород или расплавов.
- Содержание главных и редких элементов определяется типом и степенью плавления, хотя состав магмы может существенно изменяться по мере продвижения к поверхности.

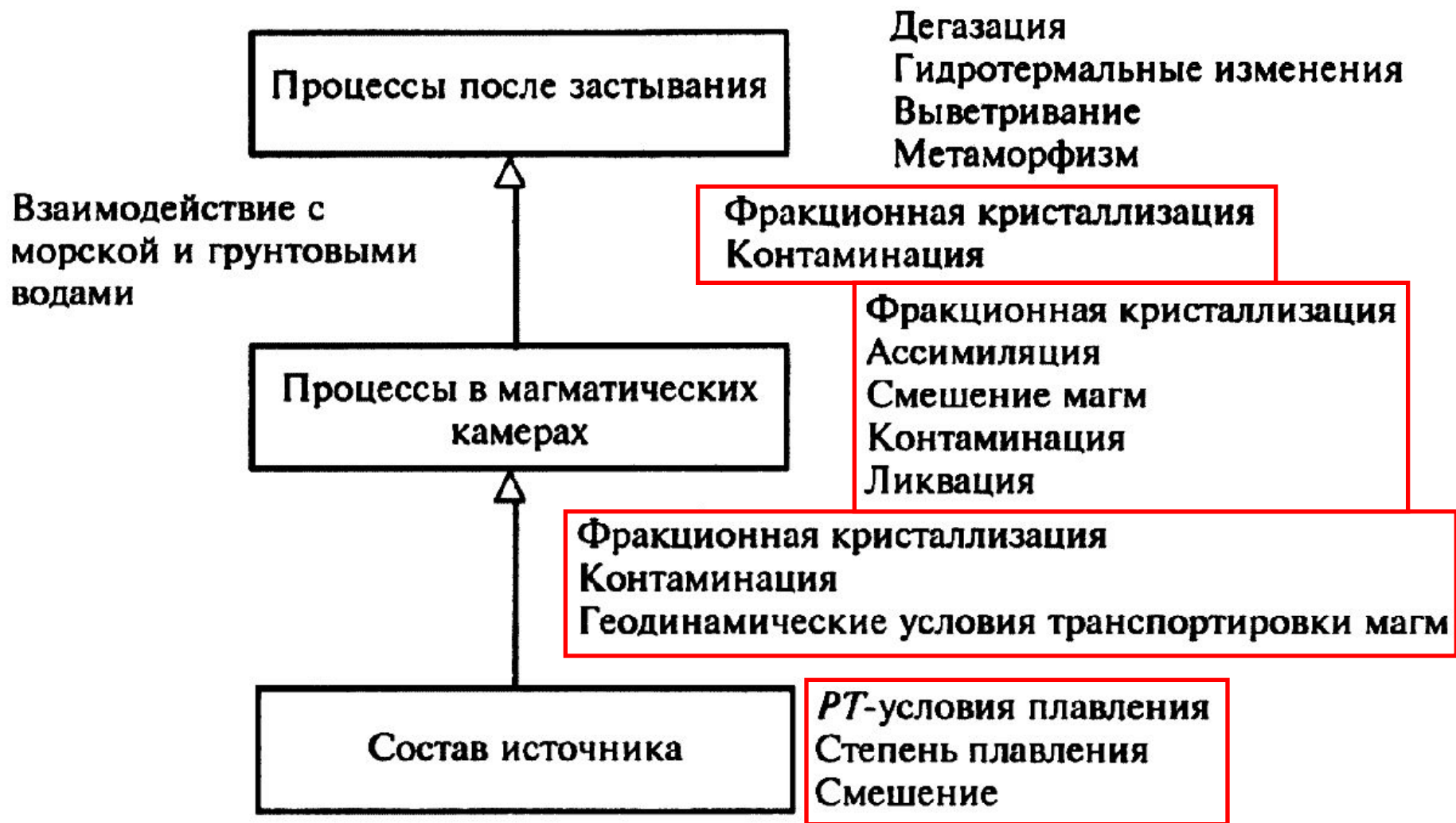


Рис. 1.10. Диаграмма, иллюстрирующая главные процессы, контролирующие химический состав магматических пород

Эволюция магматического очага

- **Плавление** (полное или частичное) – зарождение очага;
- **Кристаллизационная** и **гравитационная дифференциация** при понижении T ;
- Взаимодействие с вмещающими породами (**ассимиляция**) и другими магмами (**смещение магм, гибридизм**).
Контаминация - изменение первоначального химического или минер. состава в результате взаимодействия с посторонним источником вещества.
- **Ликвация** – распад магмы на несмешивающиеся жидкости.

Моделирование геохимических процессов (численное моделирование)