

УДК 546.65+550.425 (470.5)

Поведение РЗЭ в минералах Шабровского гранодиорит-гранитного массива

Шардакова Г.Ю., Прибавкин С.В.
Институт геологии и УрО РАН (ИГГ УрО РАН)

Поведение РЗЭ в процессе эволюции магматических расплавов играет важную роль для определения условий петрогенезиса. Для серий пород различных геодинамических обстановок, в особенности, гранитоидов, оно охарактеризовано достаточно полно. За последние 10 лет появились новые, полученные на современном аналитическом уровне, данные о геохимии РЗЭ в гранитоидах Урала [Веа, 1996; Шардакова, Зинькова, 1997; Прибавкин, 2000; Шардакова, 2001 и др.], однако информация о концентрациях этих элементов в минералах фрагментарна, хотя именно она необходима для углубления представлений об условиях генезиса пород.

В настоящей статье обсуждаются данные по геохимии породообразующих минералов в породах Шабровского гранодиорит-гранитного массива. Массив расположен в 20 км южнее г. Екатеринбурга, близ пос. Шабровский. Он имеет полукруглую форму, общей площадью около 50 км²; с юга, востока и запада окружен вулканогенно-осадочными и метаморфическими толщами кунгурковской свиты (D₁kh), на севере прорывает породы Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива. Западный контакт тектонический, а восточный – интрузивный.

Массив сложен кварцевыми диоритами и гранодиоритами, занимающими около трети площади массива, и гранитами, содержащими множество ксенолитов различного состава и генезиса. Жильная ассоциация представлена дайками гранитов, аплитов и пегматитов, являющихся дифференциатами основных интрузивных фаз массива, а также синплутоническими дайками гранодиоритов [Прибавкин, 2000].

Гранитоиды характеризуются порфирированной структурой, вкрапленники представлены калишпатом и плагиоклазом. Граниты имеют слабую протоматическую ориентировку, выраженную в направленном расположении чешуек биотита. Кварцевые диориты и гранодиориты состоят из калишпата (15-17%), плагиоклаза (40-50%), кварца (15-20%), биотита (15-18%), роговой обманки (0,5-5%). Минеральный состав гранитов: плагиоклаз (45-47%), кварц (20-25%), калишпат (20-25%), биотит (7-10%), роговая обманка (0,1-0,5%). Акцессорная ассоциация включает сфен, магнетит, апатит, циркон, первичный эпидот, ортит. Петрографические наблюдения в шлифах, а также замеры содержаний F и Cl в апатитах-узниках согласно известной методике [Ферштатер и др., 1984], показали наличие 2-х этапов кристаллизации минералов в гранодиоритах: сначала

кристаллизуются минералы «базитовой» котектики – роговая обманка +плагиоклаз (+биотит+эпидот), затем – «гранитной» – калишпат и кварц.

Гранитоиды относятся к субщелочному типу серий, являются среднекалиевыми, переходными от металюминиевых к пералюминиевым разностям ($ASI=0.7-1.2$) [Le Maitre, 1989; Maniag, Piccoli, 1989]. Химические анализы пород опубликованы в работах Шардакова, Пушкарев, 1995; Прибавкин, 2000]. Шабровские гранитоиды имеют содержания РЗЭ 30-120 г/т, La/Yb - 17-45. Они практически не несут Eu-аномалии, что типично для окраинно-континентальных образований [Орогенный..., 1994]. Поведение РЗЭ в ряду пород кварцевый диорит-гранодиорит-гранит характеризуется монотонным понижением содержаний как легких, так и тяжелых РЗЭ (табл. 1, рис.1); модельные расчеты на основе реальных коэффициентов разделения РЗЭ минерал/порода указывают на то, что ведущим механизмом генерации была кристаллизационная дифференциация [Шардакова, 1997].

Шабровский массив входит в группу тоналит-гранодиоритовых массивов, образующих ряд латеральной геохимической зональности окраинно-континентального гранитоидного магматизма С-З мегаблока Урала [Орогенный..., 1994].

На РЗЭ элементы проанализированы минералы из главных разновидностей и рассчитан вклад каждого минерала в баланс РЗЭ пород. Монофракции были выделены в тяжелых жидкостях по удельному весу с дочисткой вручную и контролем в иммерсии; чистота монофракций не менее 96-98%. Анализы пород и минералов на РЗЭ в навесках выполнены методом ICP-MS под рук. проф. Ф. Беа (Университет Гранада, Испания) и Д.З. Журавлевым (ИМГРЭ, Москва). Точность измерений при содержаниях 100 г/т и более - 2 отн. %, до 10 г/т - 5 отн. %. При подсчете балансов использован ряд анализов единичных зерен минералов, сделанных Ф.Беа (по материалам авторов) в Прикладной Лаборатории ICP-MS Перкин Элмер (Уберлинген, Германия) и приведенных в работе [Веа, 1996].

Роговые обманки из кварцевого диорита и гранодиорита, имеющие близкий химический состав [Прибавкин, 2000], содержат переменное количество РЗЭ (48.72 и 167.11 г/т), близкое к уровню пород (рис. 2); величина La/Yb в них ниже, чем в гранитоидах, и несколько различается в обеих породах. Eu-аномалия колеблется от слабой положительной до отрицательной.

Плагиоклазы характеризуются величинами суммы РЗЭ, более низкими, чем уровень пород (кварцевого диорита и гранодиорита). В граните тренды распределения РЗЭ в породе и плагиоклазе сближены. Содержания РЗЭ в плагиоклазах растут от 6.69 в кварцевом диорите до 37.27 в граните, La/Yb-отношение меняется незакономерно, максимальная величина наблюдается в гранодиорите - 37.86. Следует отметить ярко выраженную тенденцию к понижению величины Eu-аномалии от плагиоклазов более основной породы к кислой: величина Eu/Eu^* меняется от 33 (кв. диорит) через 0.85 (гранодиорит) к 0.6 (гранит).

Калишпаты имеют субпараллельный вид тренда распределения РЗЭ и низкие суммарные содержания (см. табл.1), ниже, чем во вмещающих их породах. Основным отличием является величина Eu/Eu^* , убывающая от 13 до 1. При этом коэффициент разделения $Eu K_{кпш/плаг}^{Eu}$ между калишпатом и плагиоклазом составляет 0.22 (кв. диорит) и 1.31 (гранодиорит).

Биотит из кварцевого диорита имеет минимальную величину суммы РЗЭ (<1 г/т), тогда как в других типах пород - около 100 г/т. Последняя цифра является несколько завышенной, поскольку это анализы не единичного зерна, как в первом случае, а монофракций биотита, которые очень трудно очистить от микровключений акцессорных минералов. Однако отсутствие существенной отрицательной аномалии Eu в биотитах указывает на то, что «насыщенность» микровключениями была не слишком высока, т.к. все «узники» биотитов - апатит, сфен, циркон, ортит имеют $Eu/Eu^* < 1$ [Веа, 1996].

Был проанализирован также эпидот из гранита. Наблюдения в шлифах, а также сравнительно высокие (сумма РЗЭ – 227 г/т), превышающие уровень породы в 7 раз, концентрации РЗЭ позволяют утвердиться во мнении, что это первично магматический, а не вторичный минерал. Он имеет слабую положительную аномалию Eu, тогда как плагиоклаз в граните – с аномалией отрицательной. Существует мнение [Веа, 1996], что такой эпидот, кристаллизуясь близодновременно с плагиоклазом и обладая большей экстрагирующей способностью по отношению к Eu, несет положительную аномалию, тогда как на плагиоклаз остается дефицит Eu. Исследования автора показывают [Шардакова и др., 2001], что это верно далеко не для всех случаев, и, вероятно, вхождение Eu в плагиоклаз зависит от целого ряда факторов.

Таким образом, можно утверждать, что для роговой обманки, плагиоклаза, калишпата характерна единая тенденция – возрастание суммы РЗЭ по мере роста кремнекислотности пород, тогда как общее содержание РЗЭ в последних понижается в процессе дифференциации. Балансовые расчеты вклада каждого минерала в общее содержание РЗЭ пород показывают следующее: в кварцевом диорите основными концентраторами и носителями РЗЭ являются акцессорные минералы (94%); доля плагиоклаза составляет 3.11%, амфибола – 1.68%, калишпата – 0.35%, биотита <1%. В гранодиорите вклад акцессорных минералов понижается до 73%, и возрастает доля амфибола (6%), плагиоклаза (5.6%), биотита (13.69%). В граните на долю акцессорных минералов приходится уже 36%, тогда как плагиоклаз вносит уже около 50%, и биотит – 15.56% (без учета в расчетах калишпата!). Таким образом, факт «обогащения» породообразующих минералов по мере эволюционированности пород вызывает возрастание их роли как концентраторов и носителей РЗЭ.

Отдельного внимания заслуживает Eu. В плагиоклазах величина Eu/Eu* должна отражать уровень накопления Eu в минерале и степень восстановительности среды, что подробно описано в литературе [Антипин, 1994]. В восстановительных условиях Eu находится преимущественно в двухвалентной форме, в окислительных – значительная доля его ионов переходит в трехвалентное состояние. Величина Eu/Eu* в шабровских плагиоклазах сильно колеблется. В пределах единой серии пород наблюдаются образцы с положительной, практически нулевой и отрицательной аномалией Eu (см. рис. 1 и табл.); понижение величины Eu/Eu* происходит по мере роста SiO₂ пород. Менее контрастные различия наблюдаются и для плагиоклазов ряда других тоналит-гранодиоритовых массивов [Шардакова, 2001]. Таким образом, можно выделить общую для гранитоидных серий тенденцию: повышение доли Eu³⁺ по сравнению с Eu²⁺ происходит от более основных членов серий к более кислым и указывает на постепенное повышение окисленности среды в ходе магматической дифференциации, что подтверждается расчетами доли Eu³⁺ и Eu²⁺ по методу Филпоттса [Phillpotts, 1970]. Наряду с этим, величина аномалии Eu в случае шабровских гранитоидов прямо зависит также от основности плагиоклазов.

Исследования рентгенолюминесценции полевых шпатов [Вотяков и др., 1993, Рокачук и др., 2000], показали, что отношение интенсивностей Mn²⁺/Fe³⁺ может служить независимым индикатором окислительно-восстановительного режима. Как видно из табл. 2, в шабровских гранитоидах от ранних к поздним членам серии возрастает величина Mn²⁺/Fe³⁺, указывая на рост роли Mn²⁺ по сравнению с Fe³⁺, т.е. на более восстановительные условия. Возникшее противоречие показывает, что поведение Eu в плагиоклазах, по-видимому, определяется целым комплексом факторов (состав минералов, состав расплава, температура, давление воды и пр.), а не только фугитивностью кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-05-65184) и ФЦП “Интеграция”.

Таблица 1.
Содержания и баланс РЗЭ в породах Шабровского массива

элемент	тоналит	плагиоклаз	%	кпш	%	биотит	%	амфибол	%	акц
La	19,55	1,47	4,06	0,78	0,44	0,22	0,11	3,82	0,78	94,61
Ce	52,81	2,62	2,68	1,71	0,36	0,31	0,06	17,4	1,32	95,59
Pr	5,89	0,2	1,83	0,21	0,39	0,02	0,03	2,66	1,81	95,93
Nd	23,87	0,52	1,18	0,47	0,22	0,11	0,05	12,5	2,09	96,47
Sm	4,32	0,12	1,5	0,06	0,15	0,04	0,09	2,74	2,54	95,72
Eu	1,38	1,3	51,02	0,28	2,24	0,11	0,8	0,86	2,5	43,44
Gd	3,72	0,12	1,74	0,07	0,21	0,06	0,16	2,43	2,61	95,28
Tb	0,44	0,02	2,45	0,01	0,25	0,01	0,23	0,48	4,36	92,7
Dy	1,82	0,14	4,16	0,05	0,3	0,05	0,28	2,32	5,11	90,15
Ho	0,37	0,03	4,43	0,01	0,3	0,01	0,27	0,51	5,57	89,43
Er	0,96	0,07	3,94	0,03	0,34	0,02	0,21	1,36	5,67	89,83
Tm	0,12	0,01	4,43	0	0	0,01	0,82	0,2	6,56	88,2
Yb	0,83	0,06	3,91	0,02	0,27	0,01	0,12	1,24	5,98	89,72
Lu	0,13	0,01	4,25	0	0	0	0	0,2	6,3	89,45
Eu/Eu*	1.05	33.11		13.20		1.31		1.02		
ΣРЗЭ	116,21	6,69		3,7		0,98		48,72		
***			3,11		0,35		0,077		1,68	94,785

	кв.диор	плагиоклаз	%	кпш	%	биотит	%	амфибол	%	акц
La	19,35	2,65	6,85	2,75	1,73	43,71	25,23	23,8	4,71	61,48
Ce	48,69	5,29	5,43	4,55	1,14	43,8	10,05	63,05	4,96	78,42
Pr	5,46	0,64	5,86	0,62	1,39	7,22	14,77	10,37	7,27	70,71
Nd	20,41	1,75	4,29	2,08	1,24	24,59	13,46	48,11	9,03	71,98
Sm	4,06	0,58	7,14	0,57	1,71	4,18	11,5	1,51	1,42	78,22
Eu	1,17	0,13	5,56	0,17	1,77	1,32	12,6	1,88	6,15	73,92
Gd	2,69	0,38	7,06	0,44	2	2,31	9,59	7,54	10,74	70,61
Tb	0,31	0,05	8,06	0,06	2,36	0,26	9,37	0,91	11,24	68,96
Dy	1,62	0,18	5,56	0,3	2,26	1,11	7,65	4,5	10,64	73,89
Ho	0,26	0,04	7,69	0,06	2,82	0,17	7,3	0,82	12,08	70,11
Er	0,64	0,09	7,03	0,17	3,24	0,59	10,3	2,17	12,99	66,44
Tm	0,75	0,01	0,67	0,02	0,33	0,08	1,19	0,29	1,48	96,34
Yb	0,59	0,07	5,93	0,11	2,27	0,56	10,6	1,81	11,75	69,44
Lu	0,06	0,01	8,33	0,01	2,03	0,12	22,34	0,35	22,34	44,95
Eu/Eu*	1.08	0.85		1.04		1.10		0.50		
ΣРЗЭ	106,06	11,87		11,91		130,02		167,11		
***			5,6		1,37		13,69		6,03	73,31

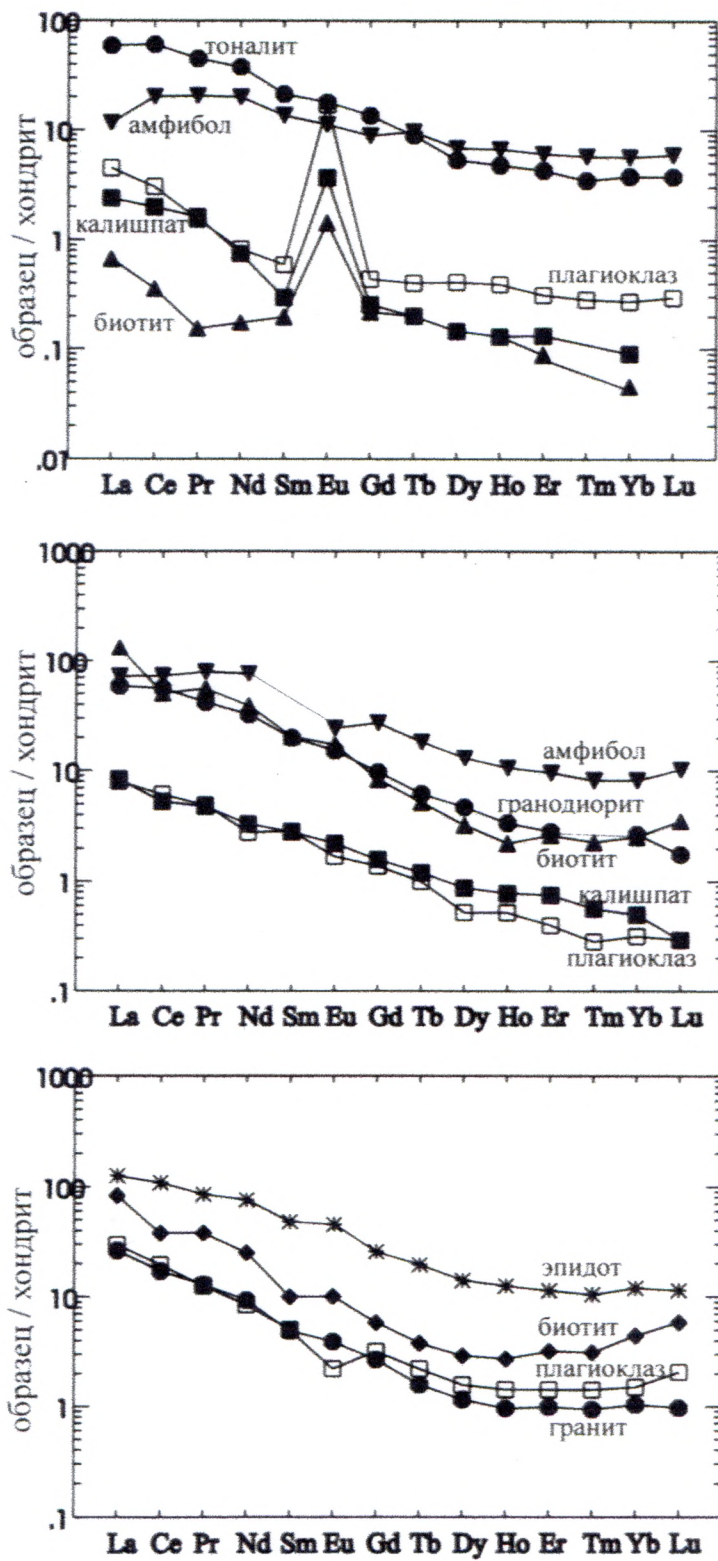


Рис. 1. Нормированные по хондриту тренды распределения РЗЭ в шабровских гранитоидах и минералах из них.

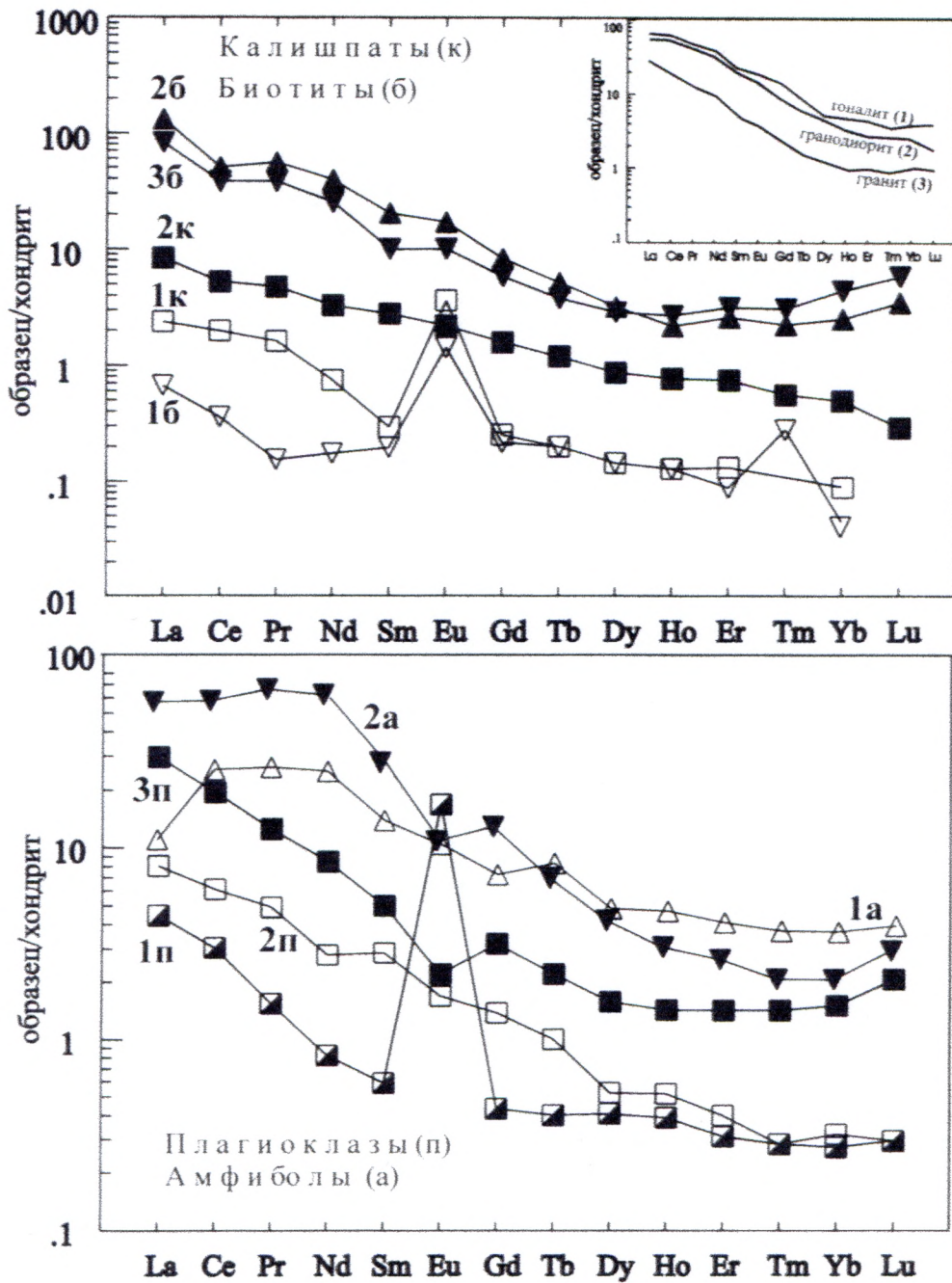


Рис. 2. Нормированные по хондриту тренды распределения РЗЭ в породообразующих минералах из гранитоидов Шабровского массива. На малом рисунке показано относительное поведение РЗЭ в серии гранитоидов.

элемент	гранит	плагиклаз	%	биотит	%	эпидот	%	акц
La	8,7	9,77	49,42	27,35	18,87	41,4	0,24	31,47
Ce	14,82	16,92	50,25	32,78	13,27	93,96	0,32	36,16
Pr	1,68	1,63	42,69	4,93	17,61	11,12	0,33	39,37
Nd	5,89	5,34	39,88	15,9	16,19	48,06	0,41	43,51
Sm	1	1,02	44,97	2,04	12,26	9,84	0,49	42,27
Eu	0,3	0,17	24,77	0,78	15,5	3,03	0,5	59,23
Gd	0,75	0,88	51,97	1,62	13,05	7,11	0,48	34,5
Tb	0,08	0,11	61,27	0,19	14,43	0,97	0,61	23,69
Dy	0,4	0,54	60	1	15,15	4,83	0,61	24,24
Ho	0,07	0,11	65,41	0,21	17,03	0,97	0,66	16,91
Er	0,22	0,32	63,14	0,72	19,37	2,58	0,58	16,91
Tm	0,03	0,05	66,67	0,11	20	0,37	0,56	12,77
Yb	0,23	0,33	63,41	0,98	25,68	2,65	0,58	10,34
Lu	0,03	0,07	93,33	0,2	36,36	0,39	0,59	0
Eu/Eu*	1.07	0.60		1.31		1.11		
ΣРЗЭ	34,2	37,26		88,81		227,28		
***			47,95		15,58		0,33	36,46

Примечание:

содержания РЗЭ приведены в г/т, *** - доля суммы РЗЭ минерала в общем содержании РЗЭ породы, %. Балансы рассчитаны с учетом минерального состава пород, среднего по 3-м шлифам.

Таблица 2.

Интенсивность собственных центров люминесценции Mn^{2+} и Fe^{3+} в полевых шпатах из гранитоидов Шабровского массива

№	Минерал	Порода	Интенсивность ЦЛ, отн.ед.		
			Fe^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{2+}/Fe^{3+}
4	плагноклаз №27	гранодиорит	23	29	0.39
5	калишпат	гранодиорит	97	16	0.16
6	плагноклаз №18	гранит	128	159	1.24
7	калишпат	гранит	190	129	0.67
8	плагноклаз №14	Микропегматит-гранит	173	324	1.88
9	плагноклаз №12	аплит	Н.о	104	-
10	калишпат	аплит	96	211	2.20

Спектры рентгенолюминесценции получены О.Л.Галаховой (ИГГ УрО РАН) приборе УРС-55 с трубкой БСВ-2-Си для возбуждения свечения, монохроматор МДР-2, электронная схема регистрации люминесцентного свечения, состоящая из ФЭУ-39 или ФЭУ-79 с системой оцифровки.

Литература

1. В.С. Антипин Геохимическая эволюция известково-щелочного и субщелочного магматизма. Новосибирск: Наука, 1992. 221 с.
2. С.Л. Вотяков, А.А. Краснобаев, В.Я. Крохалев Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург, УИФ «Наука», 1993, с. 98-109.
3. С.В. Прибавкин. Петрология основных пород в гранитоидах Шабровского и Шарташского массивов. Дисс. ...к. г.-м. н. Екатеринбург, 2000. 243 с.
4. Т.А. Рокачук и др. Люминесценция салических породообразующих минералов. Киев, 2000, с. 6-42.
5. Орогенный гранитоидный магматизм Урала. Миасс: УрО РАН. 1994. 247 с.
6. Г.Б. Феритатер и др. Распределение фтора и хлора в апатите, включенном в разные породообразующие минералы магматических пород // Геохимия, 1984. Т. 276, N 5. С. 1228-1233.
7. Г.Ю. Шардакова, Е.В. Пушкарев Геохимия Шабровского гранодиоритового массива // Ежегодник-1994 / Ин-т геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург, 1995. С. 157-159.
8. Г.Ю. Шардакова, Е.А. Зинькова Распределение РЗЭ в породах и минералах гранитоидов в субширотном разрезе Среднего Урала // Ежегодник-1996 / ИГТ УрО РАН. Екатеринбург, 1997. С. 143-146.
9. Г.Ю. Шардакова Редкие элементы в плагиоклазах из гранитоидов тоналит-гранодиоритовых массивов Урала. Уральский геологический журнал. 2001. № 5(23).С. 163-168.
10. Г.Ю. Шардакова, Е.А. Зинькова, Е.С. Шагалов Поведение РЗЭ в породообразующих и аксессуарных минералах гранитоидов тоналит-гранодиоритовых массивов Урала. В сб.: Петрология магматических и метаморфических комплексов. Томск. 2001. 10 с.
11. F. Bea Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protholiths // Journal of Petrology, 1996. Vol. 37. N 3. P. 551-552.
12. R.W. Le Maitre A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. 1971. Blackwell, Oxford. 193 p.
13. P.D. Maniar and P.M. Piccoli. Tectonic discrimination of granitoids // Geological Society of America Bulletin. 1989. Vol.101. P. 635-643.
14. J.A. Phillipotts Redox estimation from a calculation of Eu^{2+} and Eu^{3+} concentrations in natural phases. Earth and Planet. Sci. Lett., 1970. V.9, N 3. P.257-268.