

ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ БИОТИТАХ

© 2004 г. С. Г. Скублов, Г. М. Другова

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: skublov@ad.igpp.ras.spb.ru

Поступила в редакцию 25.12.2002 г.

В биотитах из высокометаморфизованного комплекса в провинции Гренвилл, Канада, рассмотренных Р.Кретцем в [1], содержание легких РЗЭ варьирует от 40 до 100-кратного хондритовому, а тяжелых – 5–10-кратному. Кривые распределения, крутопадающие от La до Eu и достаточно пологие от Eu до Lu. Однако у всех биотитов хорошо выражена отрицательная Eu-аномалия, как и у сосуществующих с ними гранатов и амфиболов.

Ф.Беа, изучавший распределение РЗЭ между минералами и лейкосомой в глиноземистых мигматитах комплекса Пена Негра, Испания, описывает биотиты, которые при содержании TiO_2 более 3% характеризуются плоским профилем распределения РЗЭ с положительной Eu-аномалией и с содержанием РЗЭ от 0.05 до 1–2 от хондритового уровня, с отношением La/Lu от 30 до 5 [2]. Разница в распределении РЗЭ в биотитах из лейкосомы, мезосомы и меланосомы мигматитов отсутствует. Форма кривых распределения РЗЭ сильно напоминает таковые в плагиоклазе и калиевом полевом шпате. В результате авторы приходят к выводу, что все изученные биотиты кристаллизовались в период мигматизации, а распределение РЗЭ в них унаследовано от геохимии образующихся в это же время гранитоидов [2].

П.Янг исследовал биотиты и гранаты из низко- и среднетемпературных метапелитов Западного Лабрадора, Канада [3]. Распределение РЗЭ в биотитах оказалось более дифференцированное, чем в биотитах из мигматитов [2], с уровнем содержания РЗЭ в 0.4–30 раз выше хондритового для легких РЗЭ и от 0.1 до 1 – в области тяжелых РЗЭ. Почти все биотиты характеризуются отрицательной Eu-аномалией. Форма кривых распределения РЗЭ в биотитах часто имеет корытообразную форму с крутым понижением от легких к средним РЗЭ, сходную с кривыми для вмещающих пород. Положительная Eu-аномалия отмечена лишь у биотита из гранитного прожилка. Имеющиеся литературные данные показывают, что содержание и распределение РЗЭ в биотитах зависит прежде всего от степени метаморфизма и

от состава исходных пород [2, 3]. Биотиты характеризуются понижением содержания от легких к тяжелым РЗЭ.

Нами были исследованы биотиты из пород беломорского комплекса и толщи Корва-тундра, непосредственно прилегающей к комплексу с севера. Содержание РЗЭ и редких элементов в биотитах определялись в монофракциях методом ИНАА А.А. Кольцовым, составы биотитов изучались на электронном микроанализаторе М.Д. Толкачевым и М.Р. Павловым в ИГГД РАН. С целью исследования зональности по редкоземельным и редким элементам биотиты были проанализированы на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ИМИ РАН, г. Ярославль, по стандартной методике (аналитики С.Г. Симакин и Е.В. Потапов). При нормировании содержания РЗЭ в биотитах состав хондрита был заимствован из [4].

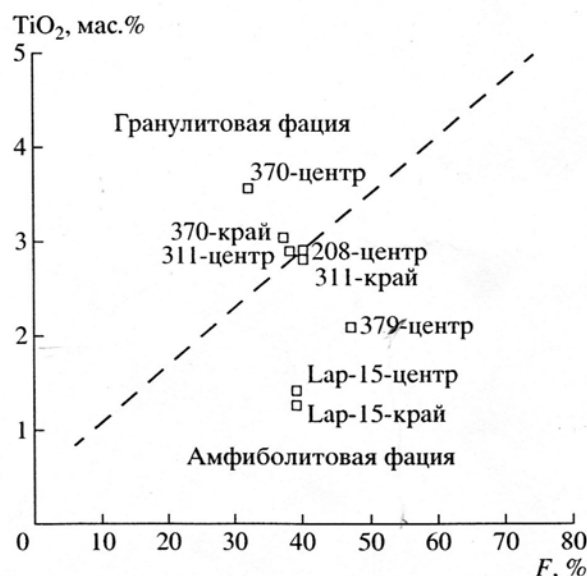


Рис. 1. Соотношение содержания TiO_2 и общей железистости F для биотитов.

Таблица 1. Химический состав биотитов из метаморфических пород, мас. %

| Компонент | Беломорский комплекс | | | | | | Толща Корва-тундра | |
|--------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|-------|
| | Гнейсы | | | | | | Двуслюдяные сланцы | |
| | 311e | | 370 | | 379 | 208 | Lap-15 | |
| | центр | край | центр | край | центр | край | центр | край |
| SiO ₂ | 36.71 | 36.38 | 38.13 | 37.64 | 37.16 | 35.84 | 38.08 | 37.95 |
| TiO ₂ | 2.92 | 2.84 | 3.56 | 3.06 | 2.10 | 2.91 | 1.43 | 1.29 |
| Al ₂ O ₃ | 20.44 | 20.59 | 19.04 | 18.90 | 20.06 | 15.93 | 19.20 | 19.10 |
| FeO* | 14.32 | 15.69 | 11.98 | 14.19 | 17.17 | 15.67 | 15.74 | 15.23 |
| MnO | 0.10 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | — | — | 0.19 | 0.12 |
| MgO | 12.82 | 13.50 | 14.57 | 13.44 | 11.21 | 13.43 | 13.54 | 13.62 |
| CaO | 0.14 | 0.14 | — | — | — | 0.13 | 0.09 | 0.04 |
| Na ₂ O | 0.02 | — | — | — | — | 0.41 | — | — |
| K ₂ O | 8.53 | 6.86 | 8.72 | 8.62 | 8.29 | 9.04 | 9.21 | 9.43 |
| Сумма | 96.00 | 96.01 | 96.01 | 95.87 | 95.99 | 93.36 | 97.48 | 96.78 |

Примечание. FeO* — суммарное железо. Прочерк — содержание элемента ниже порога чувствительности элемента микрозонда. Образец Lap-15 из коллекции А. В. Кротова, остальные из коллекции Г. М. Друговой.

Биотиты из диафторированных гранулитов беломорского комплекса по соотношению содержания TiO₂ и общей железистости попадают в поле перехода от гранулитовой к амфиболитовой

фации, а биотит из двуслюдяного сланца толща Корва-тундра — в поле низкотемпературной амфиболитовой фации (рис. 1, табл. 1). Геологическое положение изученных образцов, параметры метаморфизма и составы сосуществующих минералов приведены в [5, 6].

Изученные биотиты слабо зональны по главным элементам (табл. 1). В биотитах из беломорских гнейсов (обр. 311e и 370) краевые части более железистые и титанистые, чем центральные. Состав краевых частей биотитов приближается к составу биотитов амфиболитовой фации, что и определяет регрессивный характер процесса. Биотит из обр. 379 по составу близок к биотиту из толща Корва-тундра, оба они практически не зональны по главным элементам.

В четырех биотитах содержание РЗЭ было определено на ионном микрозонде в локальных точках диаметром около 20 мк (табл. 2). В процессе определения количество Eu получалось сильно завышенным из-за эффекта наложения Ва, содержание которого может превышать содержание Eu в 10000 раз. Поэтому в табл. 2 приведены скорректированные концентрации Eu с использованием методики, приведенной в [7]. Два биотита (обр. 311e и 370), помимо ионного микрозонда, были исследованы методом нейтронной активации (ИНАА), исключая влияние Ва. Поэтому мы считаем, что максимальное содер-

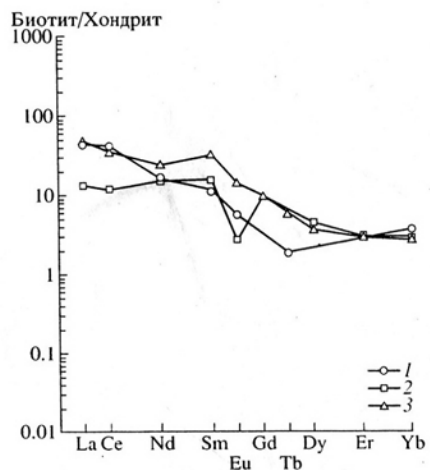


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в биотите из обр. 311e по данным ИНАА (1), ионного микрозонда (2) и ICP-MS (3).

Таблица 2. Содержание редкоземельных и редких элементов в биотитах по данным ионного микрозонда, г/г

| Компонент | Беломорский комплекс | | | | | | Толща Корва-тундра | |
|-----------|----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------------|--|
| | Гнейсы | | | | | | Двуслюдяные сланцы | |
| | 311e | | 370 | | 208 | Lap-15 | | |
| | центр | край | центр | край | центр | край | центр | |
| La | 3.12 | 1.66 | 0.96 | 0.58 | 8.37 | 7.26 | 2.27 | |
| Ce | 7.38 | 1.89 | 0.27 | 0.27 | 15.38 | 7.28 | 1.57 | |
| Nd | 6.96 | 2.29 | 0.38 | 0.45 | 7.00 | 8.54 | 2.27 | |
| Sm | 2.34 | 0.58 | 0.10 | 0.18 | 1.05 | 2.13 | 0.51 | |
| Eu | 0.15 | 0.16 | 0.03 | 0.05 | 0.18 | 0.18 | 0.19 | |
| Dy | 1.13 | 0.43 | 0.15 | 0.15 | 0.45 | 1.16 | 0.42 | |
| Er | 0.48 | 0.17 | 0.07 | 0.10 | 0.22 | 0.49 | 0.23 | |
| Yb | 0.46 | 0.11 | 0.01 | 0.05 | 0.06 | 0.32 | 0.09 | |
| Ti | 19918 | 19630 | 20041 | 19471 | 18856 | 8658 | 8904 | |
| V | 875 | 845 | 617 | 596 | 611 | 245 | 248 | |
| Cr | 1333 | 1337 | 645 | 632 | 987 | 494 | 492 | |
| Y | 3.6 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 2.9 | 0.8 | |
| Zr | 1.37 | 0.49 | 1.07 | 1.20 | 3.23 | 0.43 | 0.57 | |
| Nb | 2.4 | 2.0 | 29.7 | 27.2 | 31.8 | 21.5 | 20.6 | |
| Сумма РЗЭ | 22.0 | 7.3 | 2.0 | 1.8 | 32.7 | 27.4 | 7.5 | |

жание Eu в биотитах не должно превышать содержания, полученных при использовании ИНАА. Кроме того, биотит из обр. 311e был исследован на содержание РЗЭ тремя методами: ионным микрозондом, ИНАА и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Кривые распределения РЗЭ повторяют друг друга в пределах погрешности методов (рис. 2). Более высокое содержание La и Ce для методов ИНАА и ICP-MS объясняется возможным наличием в монофракции биотита включений акцессорных минералов-концентраторов легких РЗЭ (монацита, апатита и др.).

Общий вид спектров распределения РЗЭ в биотитах по данным ионного микрозонда показывает закономерное снижение от легких к тяжелым РЗЭ и повышение суммы РЗЭ при понижении температуры кристаллизации биотитов (от обр. 370 к обр. 208 и от обр. 311e к обр. Lap-15, рис. 3). Однако в каждом зерне биотита, проанализированном в центре и крае, наблюдается зональность, выраженная в понижении суммы РЗЭ от центра к краю. Для самого высокотемпературного биотита из обр. 370 сумма РЗЭ понижается незначительно — с 2 до 1.9 г/г. Для двух других биотитов понижение более заметно — с 22 до 7.3 г/г (обр. 311e) и с 27.4 до 7.5 г/г (обр. Lap-15). Содержание Ti в проанализированных центрах и краях колеблется в пределах погрешности ионного ми-

крозонда (табл. 2). Не исключено, что такая зональность по РЗЭ является ростовой, отражающей фракционирование РЗЭ при кристаллизации

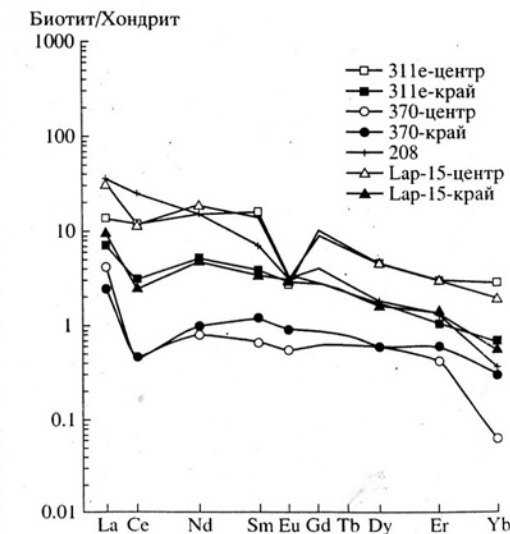


Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ в биотитах по данным ионного микрозонда.

Таблица 3. Содержание редкоземельных и редких элементов в биотитах по данным ИНАА, г/т

| Компонент | Беломорский комплекс | | |
|-----------|----------------------|------|------|
| | Гнейсы | | |
| | 311e | 370 | 379 |
| La | 10.51 | 3.09 | 12.2 |
| Ce | 24.9 | 8.0 | 26.0 |
| Nd | 7.8 | <3.0 | 11.2 |
| Sm | 1.75 | 0.84 | 2.18 |
| Eu | 0.32 | 0.17 | 0.33 |
| Tb | <0.1 | 0.18 | 0.32 |
| Yb | 0.60 | 0.50 | 0.73 |
| Sc | 12.6 | 28 | 30.1 |
| Cr | 1383 | 769 | 1070 |
| Co | 61.9 | 62.1 | 46.2 |
| Cs | 10.8 | 3.2 | 7.0 |
| Hf | 1.3 | 4.0 | 2.0 |
| Ta | 0.58 | 0.81 | 1.60 |
| Сумма РЗЭ | 46.0 | 14.8 | 53.0 |

биотита, а в высокотемпературном биотите она была выположена в процессе температурного воздействия при прогрессивном метаморфизме.

Исследование распределения РЗЭ методом ИНАА в биотитах беломорского комплекса (табл. 3), отобранных из слабоизмененных гранулитов с высокомагнезильным гранатом (обр. 311e), из гранулитов, значительно измененных в условиях амфиболитовой фации (обр. 370) и дважды измененных в условиях средне- и низкотемпературной амфиболитовой фации гранулитов (обр. 379), показало, что преобразование гранатов и биотитов при повторном метаморфизме происходит не синхронно. Если в гранатах в этом ряду четко увеличивается железистость, марганцовистость и содержание тяжелых РЗЭ [8], то по содержанию TiO_2 в биотите ближе всего к гранулитовому составу относится биотит из обр. 370, затем достаточно измененный биотит из обр. 311e, а биотит из обр. 379 из зоны расщепления и мусковитизации попадает в поле низкотемпературной амфиболитовой фации (табл. 1, рис. 1). Именно в этой последовательности повышается сумма РЗЭ в биотитах (табл. 3).

Все сосуществующие с биотитами гранаты имеют хорошо выраженную отрицательную Eu-аномалию, которая повторяется в биотитах из обр. 370 и 379 (рис. 4). Другой особенностью распределения РЗЭ в данных биотитах является подобие формы кривых распределения РЗЭ с сосуществующими гранатами в области легких и средних РЗЭ (обр. 311e и 379, рис. 4). Все три биотита значительно обеднены тяжелыми РЗЭ по сравнению с сосуществующими гранатами, что подтверждает роль граната как главного концентратора тяжелых РЗЭ. Наличие Eu-аномалии – отрицательной в биотитах метаморфических пород [1, 3] и положительной в биотитах из мигматитов и пород, испытывавших щелочной метасоматоз [2], – можно считать унаследованной от геохимии вмещающих пород. Отсутствие положительной Eu-аномалии в биотитах беломорского комплекса свидетельствует о кристаллизации биотитов одновременно с гранатами или вскоре после гранатов, но не в период мигматизации, сопровождаемой обычно щелочным метасоматозом.

Способность ряда минералов наследовать форму кривых распределения РЗЭ от раннего минерала, по которому развивается вторичный минерал, была продемонстрирована при изучении распределения РЗЭ в амфиблах и гранатах из метаморфических пород нюрндуканского комплекса Северо-Западного Прибайкалья [9]. Следы подобной унаследованности выявились при кристаллизации биотитов беломорского комплекса, которые, возможно, развивались по гранатам, повторяя форму кривых распределения в гранатах в области легких и средних РЗЭ (рис. 4).

Данные по геохимии РЗЭ в биотитах позволяют сделать некоторые предварительные выводы. По сравнению с другими темноцветными минералами биотиты бедны РЗЭ, а их распределение имеет достаточно сложный характер. Общее содержание РЗЭ в биотитах обратно пропорционально температуре метаморфизма. Форма кривых распределения РЗЭ в биотитах зависит от содержания РЗЭ в исходной породе и минерального парагенезиса. Сравнение распределения РЗЭ в сосуществующих биотитах и гранатах в ряде случаев обнаруживает практически полное совпадение их спектров, особенно в области легких и средних РЗЭ. Скорее всего, это объясняется унаследованием от граната формы распределения РЗЭ в биотите при образовании последнего по гранату.

Биотиты из гнейсов обнаруживают отрицательную Eu-аномалию, сходную с таковой в гранатах. Положительная Eu-аномалия появляется лишь в биотитах из гранитоидов и жильного материала мигматитов и связана с кристаллизацией этих биотитов в обстановке высокой щелочной метаморфогенных флюидов. Биотиты обнару-

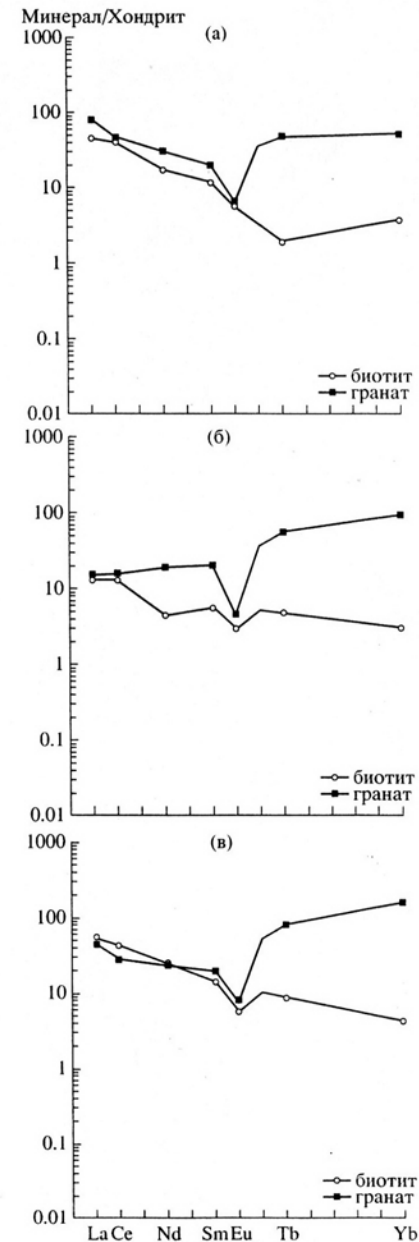


Рис. 4. Спектры распределения РЗЭ в сосуществующих биотитах и гранатах: (а) – из обр. 311e; (б) – из обр. 370; (в) – из обр. 379.

живают зональность по РЗЭ, лучше сохраняющуюся в более низкотемпературных биотитах. Изучение гранат-биотитовых пар из беломорского комплекса показывает, что их преобразование при диафорезе происходило не синхронно, вызывая нарушение равновесия в сосуществующих минералах и разброс значений определяемых по ним температур.

Относительная легкость биотитов реагировать на изменение геохимии метаморфогенных флюидов [2 и др.] представляется особенно ценной при исследовании петрогенезиса полиметаморфических комплексов. Так, в беломорском комплексе, испытывавшем неоднократную мигматизацию, биотиты сохраняют геохимические черты формирования в домигматитовый этап.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kretz R., Campbell J.L., Hoffman E.L. et al. Approaches to equilibrium in the distribution of trace elements among the principal minerals in a high grade metamorphic terrane // J. Metam. Geol. 1999. V. 17. P. 41–59.
2. Bea F., Pereira M.D., Stroh A. Mineral/leucosome trace element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study) // Chem. Geology. 1994. V. 117. P. 291–312.
3. Yang P., Rivers T., Jackson S. Crystal-chemical and thermal controls on trace-element partitioning between coexisting garnet and biotite in metamorphic rocks from western Labrador // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 443–468.
4. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chem. Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.
5. Другова Г.М. Главные этапы метаморфической эволюции чупинской толщи Беломорского складчатого пояса // Записки ВМО. 1999. № 3. С. 49–57.
6. Перчук Л.Л., Кротов А.В. Петрология слюдистых сланцев пояса Тана в южном тектоническом обрамлении Лапландского гранулитового комплекса // Петрология. 1998. Т. 6. № 2. С. 165–196.
7. Bottazzi P., Ottoni L., Vannucci R., Zanetti A. An accurate procedure for the quantification of rare earth elements in silicates // Proc. of the Ninth Int. Conf. on SIMS. 1993. P. 927–930.
8. Другова Г.М., Скублов С.Г., Вревский А.Б., Козлов Н.Е. Распределение редкоземельных элементов в гранатах Лапландского гранулитового пояса и сопредельных территорий // Геохимия. 2001. № 2. С. 232–237.
9. Другова Г.М., Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в метаморфических амфиблах // Геохимия. 2003. № 2. С. 1–9.