

А. А. Русак¹, А. А. Коньшев^{2, 3}, И. А. Алексеев⁴

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

³ Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

ФАЗЫ-КОНЦЕНТРАТОРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВЫСОКОДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ГРАНИТОВ САЛМИНСКОГО БАТОЛИТА

Аннотация

Представлены данные по поиску фаз-концентраторов редкоземельных элементов, ответственных за их вынос при образовании породы и проявление тетрад-эффекта в них. Тетрад-эффект — это нарушение нормального распределения редкоземельных элементов при нормировании на хондрит, проявленное в виде искажения спектра на четыре части (тетрады). Объект исследования — высокодифференцированные топазсодержащие граниты Салминского батолита, Южная Карелия.

Ключевые слова:

топазсодержащие граниты, граниты А-типа, тетрад-эффект, анортозит-рапакивигранитсодержащие комплексы.

A. A. Rusak¹, A. A. Konyshev^{2, 3}, I. A. Alekseev⁴

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

³ Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

⁴ Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg, Russia

PHASES-CONCENTRATORS OF RARE EARTH ELEMENTS FROM HIGHLY DIFFERENTIATED GRANITES OF THE SALMI BATHOLITH

Abstract

The paper presents data on the search for concentrator phases of rare earth elements responsible for their removal in the formation of rocks and the manifestation of the tetrad effect. The tetrad effect is a violation of the normal distribution of rare earth elements when normalized to chondrite, manifested as a distortion of the spectrum into four parts (tetrads). The object of study is highly differentiated topaz-bearing granite of Salmi batholith, South Karelia.

Keywords:

topaz-bearing granite, A-type granite, tetrad effect, anorthosite-rapakivigranite complexes.

Введение

В природных объектах тетрад-эффект наблюдается как нарушение формы нормированного на хондрит спектра редкоземельных элементов (РЗЭ), выраженное в его разделении на четыре части (тетрады): La–Nd, Sm–Gd, Gd–Ho и Er–Lu (Fidelis, Siekierski, 1966). Выпуклые изгибы между конечными элементами тетрад называются М-тип, а вогнутые изгибы — W-тип (Masuda et al., 1987; Masuda, Ikeuchi, 1979). Возникновение этого эффекта связывают

с комплексообразованием в водной среде с участием не до конца заполненной электронной f-оболочки (Kawabe, 1992).

На характер спектров РЗЭ могут влиять различные летучие, водные и солевые компоненты (Попова и др. 2017; Бычков и др., 2012; Луканин, Дернов-Пегарев, 2010), содержащиеся во флюидной фазе, связанной с гранитным магматизмом. Появление спектров РЗЭ с выраженными тетрадными эффектами в гранитоидах нередко связывается с влиянием флюидов, содержащих комплексы РЗЭ с фтором (Irber, 1999). Образование комплексов РЗЭ в растворах добавляет ковалентный вклад в ионную химическую связь в такие комплексные соединения РЗЭ и влияет на форму тетрад-эффекта (Naas, 1995). Обычно данное проявление тетрад стремится к W-типу, а на магматической стадии проявлен M-тип.

Ранее в результате изучения спектров распределения РЗЭ в образцах высокодифференцированных гранитов Салминского батолита был обнаружен тетрад-эффект M-типа (Коньшев, 2017).

Цель работы — обнаружение фаз-концентраторов РЗЭ, ответственных за образование тетрад-эффекта в породах, изучение распределения РЗЭ между фазами.

Геологический очерк

Салминский батолит относится к анортозит-рапакивигранитному комплексу пород (АРГК), большая часть которого в современном эрозионном срезе сложена гранитами-рапакиви. Он расположен в Южной Карелии, на восточном берегу Ладожского озера. Площадь батолита занимает около 4500 км², а длина — 125 км. Породы батолита представлены широким перечнем пород от габбро и анортозитов до Li–F гранитов, образовавшихся в период 1,53–1,547 млрд лет назад (Amelin et al., 1997).

Материал и методика исследований

В Питкярантском рудном районе были отобраны образцы гранитной серии пород, в том числе высокодифференцированные разновидности: Li-сидерофиллитовые топазсодержащие граниты и редкометалльные топаз-циннвальдитовые граниты (Li–F граниты). В результате полевых работ 2017 г. статистический материал по петрохимии пород был значительно расширен и представлен в работах (Konyshev et al., 2018; Коньшев и др., 2020). В данной работе были рассмотрены минералы из трёх образцов пород: 230617-3 — топазсодержащей дайки Li-сидерофиллитовых гранитов, обнаженной в южном борту щебеночного карьера в куполе гнейсогранитов Люпикко; и 260617-2 и Sal4 — дайковых тел Li–F гранитов, секущих гнейсограниты Уксинского купола гнейсогранитов. Образец 260617-2 по концентрации РЗЭ является наиболее богатым по сравнению с остальными образцами Li–F гранитов (Коньшев и др., 2020). Образец 230617-3 пространственно связан с массивными Li-сидерофиллитовыми гранитами.

Для изучения минеральных фаз-концентраторов РЗЭ изготавливались прозрачно-полированные шлифы пород для работ методами оптической микроскопии, также для этих целей выделялась монофракция топаза при помощи растворения породы в концентрированной HF или дробления породы с последующим отделением минералов высокой плотности в тяжелых жидкостях. Минеральные зерна монтировались на двусторонний скотч и заливались эпоксидной смолой, после чего полученная таким путем шашка полировалась при

помощи алмазных порошков с контролем глубины полировки методом оптической микроскопии. Полученная пашка в дальнейшем, во избежание искажения состава из-за микровключений, изучалась точечными методами: рентгеноспектральным микроанализом (RSMA — ИЭМ РАН, ГЕОХИ РАН), лазерной абляцией (LA-ICP-MS — ГЕОХИ РАН), а также вторичной ионной масс-спектрометрией (SIMS — ЯФ ФТИАН РАН). Все результаты по содержанию РЗЭ нормированы на хондрит по (Anders, Grevesse, 1989), результаты представлены на (рис. 1–3).

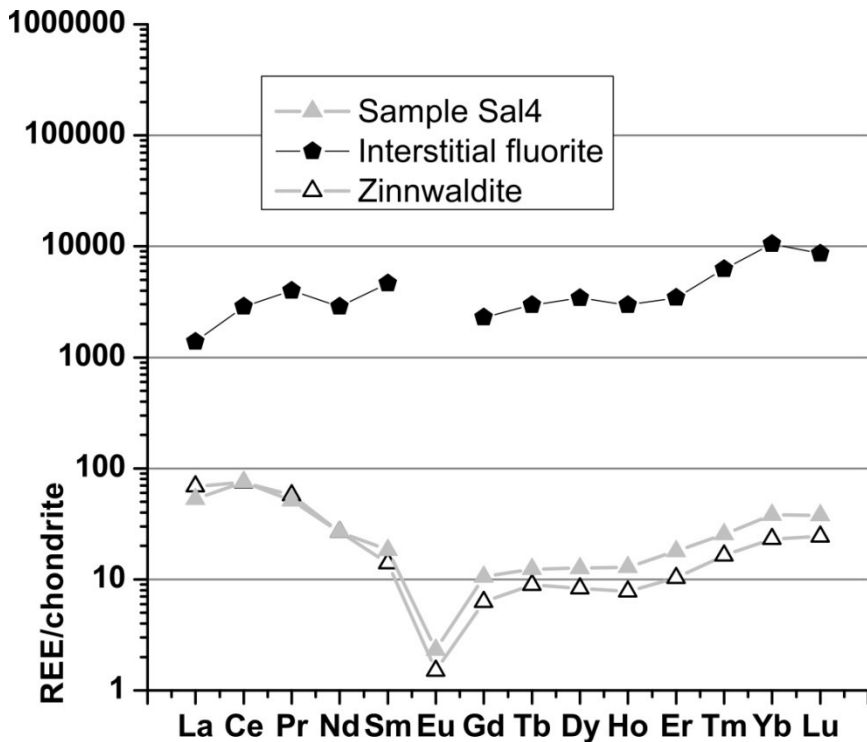


Рис. 1. Нормированные на хондрит спектры РЗЭ из минералов образца Li–F гранитов Sal4

Fig. 1. REE spectra from minerals of the sample of Li–F granites Sal 4, normalized to chondrite

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было установлено (Konyshev et al., 2018; Конышев и др., 2020), что в ряду гранитных дифференциатов Vt–Amr граниты → Vt граниты → высокодифференцированные граниты (Li-сидерофиллитовые и редкометалльные Li–F циннвальдитовые граниты) повышается отношение количества тяжелых REE к легким (HREE/LREE). С ростом степени дифференциации гранитов происходит их общее обеднение по РЗЭ, небольшое увеличение содержания отмечено только для Er, Tm, Yb и Lu в Li-сидерофиллитовых гранитах. Li–F циннвальдитовые граниты заметно обеднены всеми REE относительно других пород. Общая тенденция увеличения содержаний HREE с возрастанием степени

дифференциации может быть связана с фракционированием полевых шпатов в процессе дифференциации, а также с привносом HREE в систему.

Из породообразующих минералов была проанализирована слюда из Sal4. Её нормированный спектр в целом повторяет спектр породы, хотя содержание РЗЭ в ней несколько ниже (рис. 1).

По литературным данным (Ясныгина, Рассказов, 2008), в спектрах РЗЭ породообразующих минералов редкометалльных гранитов также выявлен тетрад-эффект, причем в слюдах он выше, чем в полевых шпатах.

Интерстициональный флюорит из Sal4 имеет ураганные значения РЗЭ. В целом в третьей и четвертой тетрадах повторяет спектр породы, хотя тетрад-эффект несколько выше: $TE_3 = 1,22$ и $1,07$; $TE_4 = 1,48$ и $1,2$ соответственно, здесь и далее тетрад-эффект рассчитан по (Irber, 1999). Наблюдается вынос La и привнос Sm.

В бастнезитоподобном карбонате РЗЭ из образца 260617-2 тетрад-эффект выражен слабо, слабее чем в породе (рис. 2).

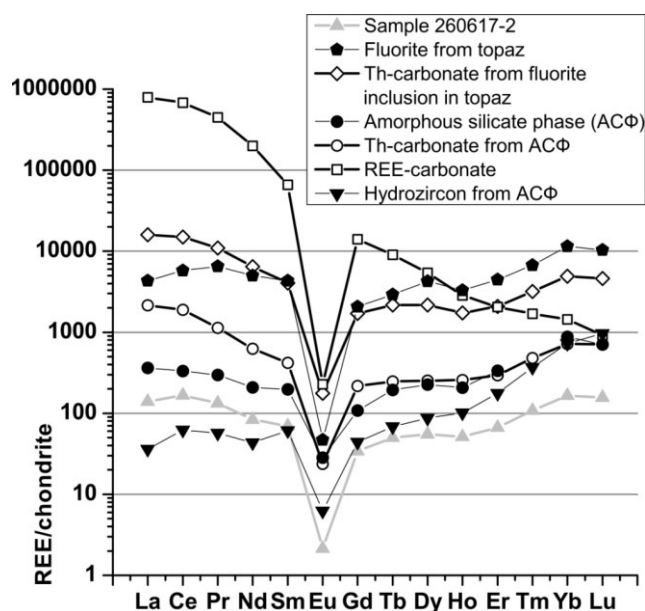


Рис. 2. Нормированные на хондрит спектры РЗЭ из минералов образца Li-F гранитов 260617-2

Fig. 2. REE spectra from minerals of the sample of Li-F granites 260617-2, normalized to chondrite

Во флюорите из включения в топазе из 260617-2 наблюдается такая же ураганная концентрация РЗЭ, что и для флюорита из образца Sal4, за исключением отсутствия привноса Sm. Тетрад-эффект проявлен также, как и в породе, за исключением третьей тетрады — несколько выше: $TE_3 = 1,35$, в породе $1,26$.

Th-карбонаты были обнаружены во включениях аморфной силикатной фазы (далее АСФ) в топазе из 260617-2 и в АСФ с флюоритом, также находящейся в топазе из 260617-2. Нормированные спектры РЗЭ в этих Th-карбонатах в целом схожи, хотя наблюдается явно большая концентрация РЗЭ из Th-карбоната,

ассоциирующего с F-содержащей фазой (флюоритом). Тетрад-эффект в них в первой тетраде ниже, чем для породы $TE_1 = 1,26$ (у обоих), в то время как в породе он составляет 1,38. В третьей тетраде в Th-карбонате из АСФ тетрад-эффект значительно меньше, чем в породе, а в другом Th-карбонате он равен значению в породе $TE_3 = 1,06$ и 1,26 соответственно. В четвертой тетраде тетрад-эффекты в Th-карбонатах и породе практически равны: $TE_4 = 1,28, 1,27, 1,3$.

Стоит обратить внимание на то, что, будучи карбонатами, так же как и бастнезитоподобная разность, Th-содержащие карбонаты имеют спектр HREE, практически идентичный наблюдаемому в породе.

Спектр гидроциркона из включения с АСФ из 260617-2 в общем и целом характерен для цирконов — сильно приподнятое HREE-крыло нормированного спектра. В сравнении со спектром породы, HREE выше, а LREE ниже, а также наблюдается тетрад-эффект, характерный для породы, в первой тетраде тетрад-эффект несколько более выражен $TE_1 = 1,5$, а в породе 1,38.

АСФ, на состав которой изначально возлагались большие ожидания как на включение минералообразующей среды, способной выносить некоторые РЗЭ, приводя к образованию тетрад-эффекта в породе, показала спектр, характерный в целом для породы. Тетрад-эффект в АСФ, по сравнению с породой в первой тетраде, ниже, в третьей — выше, а в четвертой из-за технических ограничений, связанных с измерением содержаний Тm методом SIMS, определить тетрад-эффект не представляется возможным: $TE_1 = 1,14$ и 1,38; $TE_3 = 1,4$ и 1,26 соответственно.

Для включений бастнезитоподобных карбонатов во флюорите из образца 230617-3 в распределении нормированных спектров РЗЭ в общем наблюдается схожая картина, как и для подобных РЗЭ-карбонатов из образца 260617-2 (рис. 3).

Похожая картина наблюдается и для монацита. Значимый тетрад-эффект в них проявлен только в первой тетраде у монацита и одного из карбонатов.

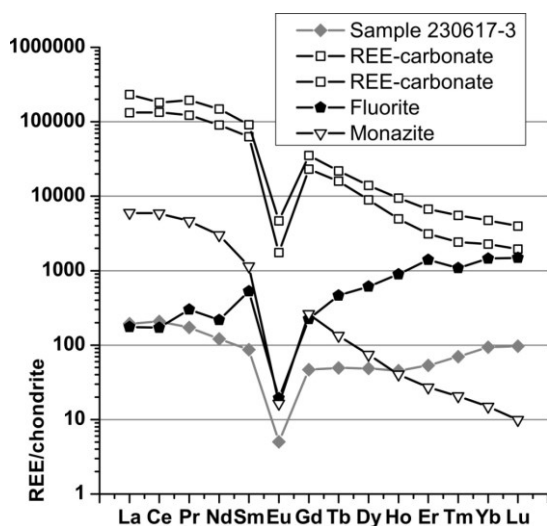


Рис. 3. Нормированные на хондрит спектры РЗЭ из минералов образца Li-сидерофиллитовых гранитов 230617-3

Fig. 3. REE spectra from minerals of the sample of Li-siderophyllite granites 230617-2, normalized to chondrite

Крайне интересным выглядит нормированный спектр флюорита из образца 230617-3, в котором РЗЭ-карбонаты были обнаружены. Нормальное распределение РЗЭ, характерное для породы, в нём нарушено, наблюдается привнос Pr, Sm, Eu и тенденция к обогащению HREE в сравнении со спектром РЗЭ в породе, что не похоже на спектры флюоритов из 260617-2 и Sal4. Общее содержание РЗЭ во флюорите из 230617-3 на один порядок меньше значений из флюоритов из двух других пород.

Выводы

Резюмируя полученные результаты, можно заключить, что обеднение высококодифференцированных пород по LREE и относительное их обогащение HREE связано с кристаллизационной отсадкой полевых шпатов, РЗЭ-карбонатов и монацита в процессе кристаллизации расплава. Фазой-концентратором РЗЭ, вносящей основной вклад в их содержание в породах как когерентных элементов, судя по всему, является флюорит, так как он является наиболее распространённым из представленных минералов, способным содержать до 12500 ppm ΣРЗЭ. К сожалению, фаз-концентраторов РЗЭ, ответственных за их вынос и формирование тетрад-эффекта в нормированных спектрах пород, обнаружено не было. Повышенные концентрации по некоторым РЗЭ во флюорите и отличающийся спектр нормированных РЗЭ от такового в породе был обнаружен во флюорите из образца 230617-3, что требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-05-01101.

Литература

Бычков А. Ю., Матвеева С. С., Суцневская Т. М., Некрасов С. Ю., Игнатъев А. В. Изотопно-геохимические критерии режима фильтрации гетерогенных флюидов при формировании месторождений грейзеновой формации // *Геохимия*. 2012. № 11. С. 1058–1063.

Коньшев А. А. Распределение РЗЭ в гранитах Салминского плутона: тетрад-эффект и его вероятные причины, связь с накоплением редких металлов // *Материалы XXVIII Молодежной научной конференции памяти К. О. Кратца*. СПб., 2017. С. 273–276.

Коньшев А. А., Чевычелов В. Ю., Шаповалов Ю. Б. Два типа высококодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита, Южная Карелия // *Геохимия*. 2020. № 1. С. 1–23. (В печати).

Луканин О. А., Дернов-Пегарев В. Ф. Распределение редкоземельных элементов между водно-хлоридной флюидной фазой и расплавом в процессе дегазации гранитных магм, вызванной снижением давления // *Геохимия*. 2010. № 10. С. 1–21.

Попова Ю. А., Матвеева С. С., Бычков А. Ю., Тарнопольская М. Е., Бычкова Я. В. Поведение лантановидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье) // *Геохимия*. 2017. № 2. С. 178–185.

Ясныгина Т. А., Рассказов С. В. Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах Окинской зоны Восточного Саяна // *Геохимия*. 2008. № 8. С. 877–880.

Amelin Yu. V., Larin A. M., Tucker R. D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution // *Contrib Mineral Petrol.* 1997. Vol. 127. P. 353–368.

Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: meteoritic and solar // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1989. Vol. 53. P. 197–214.

Fidelis I., Siekierski S. The regularities in stability constants of some rare earth complexes // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1966. No. 28. P. 185–188.

Haas J. R., Shock E. L., Sassani D. C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. Vol. 59, No. 21. P. 4329–4350.

Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999. Vol 63, No. 3/4. P. 489–508.

Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y., Takenaka T. Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types W and M // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1987. No. 21. P. 119–124.

Kawabe I. Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory // *Geochem. J.* 1992. Vol 26. P. 309–335.

Konyshov A. A., Chevychelov V. Yu., Shapovalov Yu. B. Geochemical specifics of highly differentiated topaz-bearing granite of the Salmi batholith // *Doklady Akademii Nauk.* 2018. Vol. 483, No. 5. P. 1542–1546.

Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1979. Vol. 13. P. 19–22.

Сведения об авторах

Русак Александра Андреевна

аспирант, МГУ им. М. В. Ломоносова, aleks7975@yandex.ru

Коньшев Артем Александрович

кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, ГЕОХИ РАН, ИЭМ РАН, icelopa@gmail.com

Алексеев Иван Александрович

кандидат геолого-минералогических наук, доцент, СПбГУ, I.Alekseev@spbu.ru

Rusak Alexandra Andreevna

Post-graduate Student, Lomonosov Moscow State University, aleks7975@yandex.ru

Konyshov Artem Aleksandrovich

PhD (Geology & Mineralogy), Researcher, GEOKHI RAS, IEM RAS, icelopa@gmail.com

Alekseev Ivan Aleksandrovich

PhD (Geology & Mineralogy), Associate Professor, SPbSU, I.Alekseev@spbu.ru