

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].

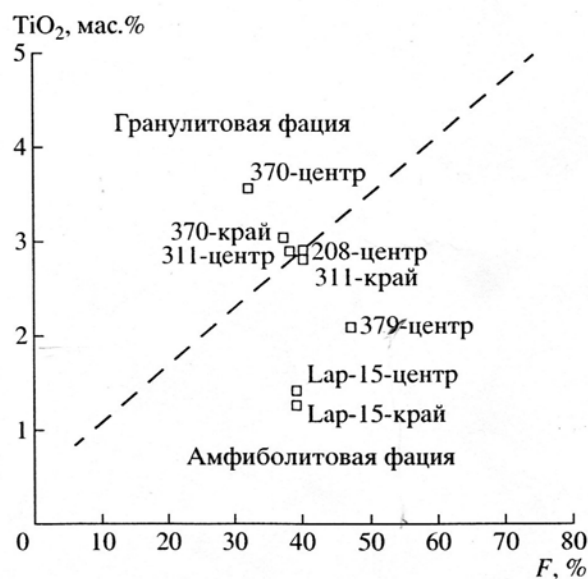


Рис. 1. Соотношение содержания TiO_2 и общей железистости F для биотитов.

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-

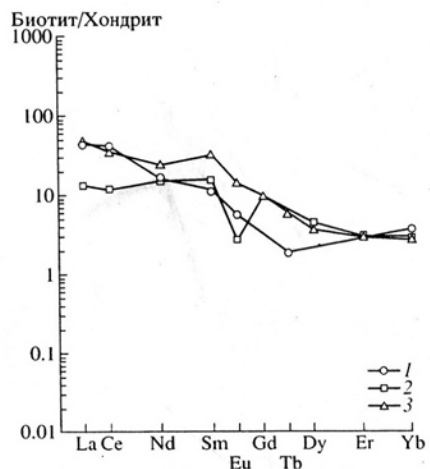


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в биотите из обр. 311e по данным ИНАА (1), ионного микрозонда (2) и ICP-MS (3).

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

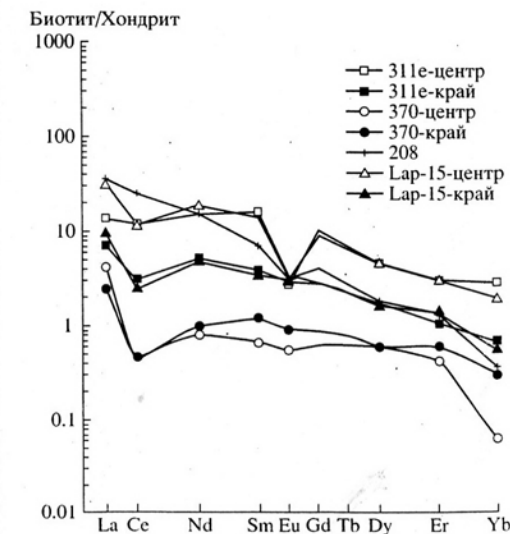


Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ в биотитах по данным ионного микрозонда.

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 расщелачивания 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 амфиболах и гранатах из метаморфических пород нюрнбургского 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-

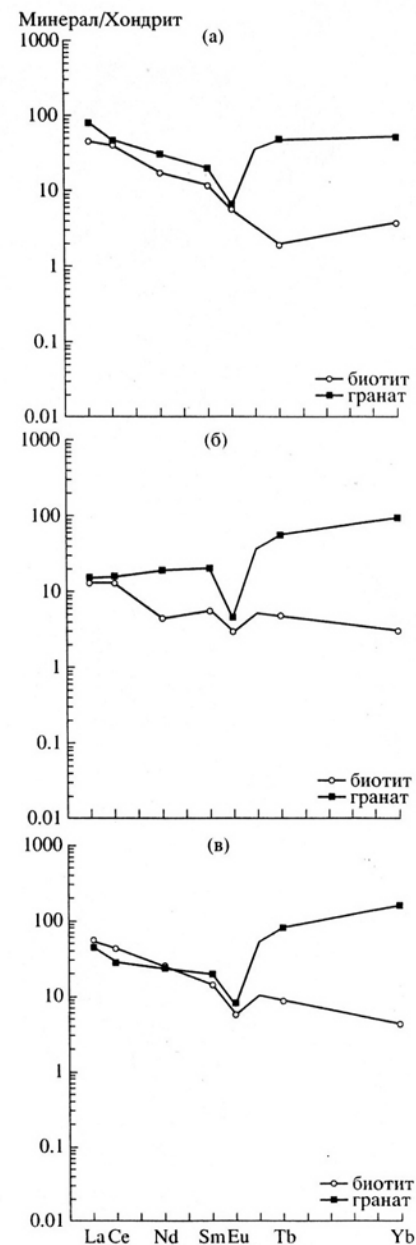


Рис. 4. Спектры распределения РЗЭ в сосуществующих биотитах и гранатах: (а) – из обр. 311e; (б) – из обр. 370; (в) – из обр. 379.

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 highgrade 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 амфиболах // Геохимия. 2003. № 2. С. 1–9.