

УДК 552.321.1; 550.4.08; 549.623.55; 549.623.54

А.А. Коньшев<sup>1</sup>, Я.О. Алферьева<sup>2</sup>, М.О. Аносова<sup>3</sup>, А.А. Русак<sup>4</sup>, Я.И. Корепанов<sup>5</sup>

## СОСТАВ СЛЮД ГРАНИТОВ САЛМИНСКОГО БАТОЛИТА КАК ИНДИКАТОР ФОРМИРОВАНИЯ Nb–Ta МИНЕРАЛИЗАЦИИ

*Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского. 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19**Институт экспериментальной минералогии. 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 4**ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», геологический факультет.**119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1**Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry named after V.I. Vernadsky. 119991, Moscow, st. Kosygin, 19**Institute of Experimental Mineralogy. 142432, Academician Osipyan Street, 4, Chernogolovka, Moscow Region**Moscow State University, Faculty of Geology. 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Последовательные дифференциаты кислых пород Салминского батолита представлены следующим рядом: биотит-амфиболовые граниты-рапакиви, биотитовые граниты, высокодифференцированные граниты (Li-сидерофиллитовые граниты и циннвальдитовые Li-F граниты). В этом ряду отмечается постепенное увеличение содержания Ta и Nb и уменьшение отношения Nb/Ta. Также наблюдается закономерное изменение значений коэффициента разделения Ta и Nb между слюдой и валовым составом породы. При сравнении Li-сидерофиллитовых гранитов и Li-F гранитов: у последних отмечается резкое уменьшение значения коэффициента разделения  $K_{Ta,Nb}$ , что обусловлено снижением содержания этих металлов в циннвальдите Li-F гранитов и приурочено к появлению в породах колумбита. Данные изучения образцов пород Салминского батолита позволяют предположить, что такой перелом в содержании Ta и Nb в слюдах высокодифференцированных гранитов и соответствующее уменьшение значения  $K_r$  этих металлов может служить диагностическим признаком присутствия колумбитовой минерализации в породе.

**Ключевые слова:** слюды, граниты А-типа, граниты-рапакиви, редкометалльные граниты, Li-F граниты.

The Salmi batholith's successive felsic rocks differentiates are represented by a series: biotite-amphibole granite-rapakivi, biotite granite, highly differentiated granites (Li-siderophyllite granite and zinnwaldite Li-F granite). In this series of rocks a gradual increase in content of Ta and Nb and a decrease in the Nb/Ta ratio is seen. A regular change in the separation factors of Ta and Nb between mica and the total composition of the rock is observed as well. When comparing Li-siderophyllite granites and Li-F granites, the latter have a sharp decrease in the separation coefficients  $K_{Ta, Nb}$ . This decrease is due to the fall in content of these metals in Li-F granites zinnwaldite and associated with the appearance of columbite in these rocks. The study of rock samples from the Salmi batholith suggests that the change of the Ta and Nb content in the mica of deeply differentiated granites and the corresponding decrease in the  $K_r$  value of these metals may be a diagnostic indication of the presence of columbite mineralization in the rock.

**Key words:** mica, A-type granite, rapakivi granite, rare-metal granite, Li-F granite.

**Введение.** Салминский батолит относится к анортозит-рапакиви-гранитным комплексам пород (АРГК), кислые породы которых сложены гранитами А-типа [Ларин, 2011]. Кислые породы Салминского батолита представляют собой ряд последовательных дифференциатов расплава от биотит-роговообманковых гранитов-рапакиви

до редкометалльных Li-F гранитов. С подобными высокодифференцированными гранитами связаны эндогенные месторождения Ta и Nb [Zaraisky et al., 2008].

Изучение изменения состава дифференциатов кислой магмы и минералов, закономерностей распределения Ta и Nb между разными фазами

<sup>1</sup> Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, лаборатория моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов; Институт экспериментальной минералогии, лаборатория моделей рудных месторождений, науч.с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: icelopa@gmail.com

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: YanaAlf@ya.ru

<sup>3</sup> Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, лаборатория изотопной геохимии и геохронологии, ст. науч. с., канд. хим. н.; e-mail: masha\_anosova@mail.ru

<sup>4</sup> Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, лаборатория геохимии мантии Земли, инж.; e-mail: aleks7975@yandex.ru

<sup>5</sup> Институт экспериментальной минералогии, лаборатория высокотемпературной электрохимии; мл. науч. с.; e-mail: yakoff@iem.ac.ru

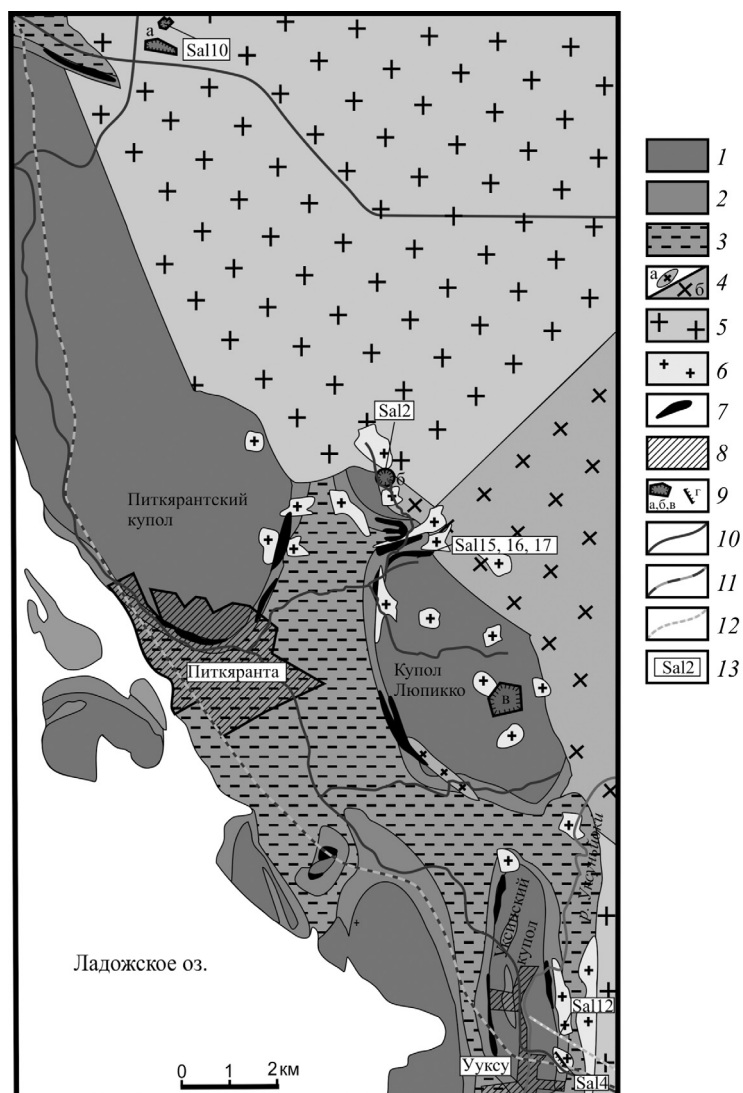


Рис. 1. Карта-схема Питкярантского рудного района (северо-западная часть Салминского батолита, Южная Карелия), с точками пробобора, по [Ивашенко, Голубев, 2015; Ларин, 2011] с учетом наших материалов: 1 — гнейсо-граниты куполов (AR<sub>2</sub>–PR<sub>1</sub>); 2 — сортавальская серия: амфиболиты, амфиболовые, графитистые и графитсодержащие сланцы, доломитовые и аподолмитовые кальцитовые мраморы и скарны по ним; 3 — ладожская серия: биотит-кварцевые, кварц-полевошпат-биотитовые, местами амфибол- и графитсодержащие сланцы с прослоями роговиков и скарноидов; 4 — биотит-роговообманковые граниты (I фаза) (а — риолит-порфиры, б — крупнокристаллические разновидности); 5 — биотитовые крупно- и мелкозернистые граниты (II фаза); 6 — участки, в которых развиты выходы даек высокодифференцированных топазсодержащих гранитов Li-F и Li-Sdph; 7 — скарны, грейзенизированные скарны и низкотемпературные метасоматиты по ним с железо-медь-цинк-оловянным оруденением и редкометалльной минерализацией; 8 — жилая застройка (показаны Питкяранта и Ууксу); 9 — карьеры (а — Репомяки, б — Муставаара (не в масштабе), в — щебеночный карьер «Мосавтодор», г — обнажения в бортах автодорог); 10 — автомобильные дороги; 11 — железная дорога; 12 — просека ЛЭП; 13 — номер и место пробобора

позволяет на примере Салминского батолита проследить эволюцию магматических систем АРГК и процессы концентрирования редких металлов.

**Геологический очерк.** Салминский батолит расположен в Южной Карелии на восточном берегу Ладожского озера. Батолит сложен разнообразными породами, образовавшимися 1547–1530 млн лет назад [Amelin et al., 1997], — от габбро и анортозитов до Li-F гранитов. Протолит гранитных пород, входящих в него, — нижнекоровые породы свекофенского времени и Карельского кратона [Newmark et al., 1994].

В районе г. Питкяранта батолит полого залегает под метаосадочными, карбонатсодержащими толщами палеопротерозоя, в которых локализованы многочисленные скарновые, грейзеновые и пегматитовые месторождения и рудопоявления Питкярантского рудного района. В этой части батолита проявлены многочисленные выходы незначительных по мощности тел топазсодержащих Li-сидерофиллитовых (Li-Sdph) и Li-F циннвальдитовых (Li-F) гранитов, в то время как основной объем этих гранитов скрыт на глубине. Массивные Li-Sdph граниты обнажены в карьере стройматери-

алов в гнейсогранитном куполе Люпикко, а Li-F граниты по данным бурения [Павлов, 1991] — под Уксинским куполом. Карта-схема пробобора показана на рис. 1.

**Материалы и методы исследований.** Составы пород анализировали на макро- и микроэлементный состав методами XRF и ICP-MS, минеральный состав исследован при помощи рентгеноспектрального микроанализа. В связи с наличием механических примесей в слюдах их микрокомпонентный состав во избежание искажения результата изучали при помощи точечных методов анализа, согласно [Васильев, Бородулин, 2010]: LA-ICP-MS и SIMS на Li и OH.

Петрокомпонентный состав пород определяли методом XRF в ИГЕМ РАН на вакуумном спектрометре последовательного действия «Axios mAX». Анализ выполнен по методике 439-РС НСАМ ВИМС, обеспечивающей получение результатов III категории точности количественного анализа по ГОСТ РФ 41-08-205-04. Суммарное содержание железа в пробах определено как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> общее.

Исследование микрокомпонентов методом ICP-MS проводили во ФГУП ИМГРЭ на масс-

спектрометре «Elan 6100 DRC». Для перевода проб в раствор применяли два типа пробоподготовки. Первый тип заключался в разложении проб и переводе их в раствор, второй тип пробоподготовки выполнен путем сплавления навесок проб с метаборатом лития с дальнейшим растворением полученного королька. Второй тип пробоподготовки способствует более корректному переводу редкоземельных элементов (РЗЭ) в анализируемый раствор из гранитоидов, что показано на примере выполнения методической работы с разными типами пробоподготовки [Ясныгина, Рассказов, 2008]. Дрейф прибора и матричные эффекты учитывались с использованием внутреннего стандарта, а также по периодическому измерению контрольной пробы (GSR-2, BCR-2). Каждую пробу анализировали из растворов, приготовленных по разной методике. Расхождение между параллельными измерениями не превысило 10 отн. %.

Исследование слюд на макрокомпоненты проводилось в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с использованием электронно-зондового микроанализатора «JEOL JXA-8230», оборудованным 5-ю волновыми спектрометрами, анализ выполняли при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 30 нА и сфокусированном пучке электронов. В качестве стандартов использовали синтетические и природные силикаты, чистые металлы и оксиды металлов.

Микроэлементный состав слюд изучали методом LA-ICP-MS, главным образом в ИГЕМ РАН, единичные исследования на Nb — в ГЕОХИ РАН. Для исследования использованы зерна минералов, препарированные в шашки, изготовленные из эпоксидной смолы.

Измерения в ИГЕМ РАН проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме «X-Series II» в сочетании с системой лазерного пробоотбора NWR-213. В качестве стандартов использовали образцы силикатных стекол NIST SRM 610, 612. Диаметр кратера аблирования 60 мкм, время 30 с. Погрешность анализа составляла 1–10 отн. %.

Измерения в ГЕОХИ РАН проводили на масс-спектрометре «Element XR» с ионизацией в индуктивно-связанной плазме, с системой лазерного пробоотбора UP-213. В качестве стандартов использованы образцы силикатных стекол NIST 610 и ML3B. Диаметр кратера аблирования 30 мкм, время 30 с. Погрешность анализа для разных элементов составляла 1–10 отн. %.

Li и OH в слюдах определяли при помощи вторично-ионной масс-спектрометрии на приборе «Cameca ims-4f» в ярославском филиале ФТИАН РАН. В качестве безводного стандарта использовали оливин.

Для верификации данных о содержании Li в слюде выполнен расчет по содержанию в ней F по эмпирически найденной закономерности, которая установлена на основе исследования природного материала слюд ряда сидерофиллит–циннвальдит из гранитов А-типа, согласно [Tischendorf, 1997]:

$$Liwt\% = (0,177 \cdot (Fwt\%)^{1,642}) / 2,1528. \quad (1)$$

Данные о составе слюд усредняли, число замеров см. в табл. 3, 4.

**Петрографическое описание пород.** В ходе работы изучали образцы гранитов из Салминского батолита разных ступеней дифференциации.

Овоидный биотит-роговообманковый гранит (образец Sal2) — порода, состоящая из гигантозернистых овоидов калиевого полевого шпата (кпш), часто с олигоклазовой каймой, погруженных в мелко-среднезернистую основную массу кварц-олигоклаз-кпш-биотит-роговообманкового состава. Овоиды кпш распределены в породе неравномерно: от преобладания по объему до почти полного исчезновения. Размеры вкрапленников кпш от 10 до 50 мм, размер минералов основной массы в среднем составляет 1 мм, размеры кристаллов кварца иногда достигают 5–8 мм, слюды — 4–5 мм. Содержание породообразующих минералов в основной массе (%): кварц (Q) 40–45, ортоклаз (Or) 25–30, плагиоклаз (Pl) 20–25.

Биотитовые граниты представлены среднезернистыми кварц-кпш-олигоклаз-биотитовыми гранитами (образец Sal10). Они содержат до 5% биотита и приблизительно в равных количествах кварц, плагиоклаз и кпш (%): Q 30–35, Pl 25–30, Or 25–30. Кристаллы полевого шпата имеют размеры 5–10 мм, темный горошковидный кварц — 1–3 мм, биотит — до 4–5 мм. В обнажениях также наблюдаются вариации изменения зернистости вплоть до мелкозернистых гранитов (размер зерен до 1 мм с редкими включениями кпш до 5 мм и горошковидного кварца до 1–3 мм) с теми же количественными соотношениями минералов.

Li-сидерофиллитовые (Li-Sdph) граниты (образцы Sal15, Sal16, Sal17) представляют из себя дайки небольшой мощности (1–2 м), инъецированные в гнейсо-гранитный купол Люпикко. Текстура в целом массивная. Иногда слабо проявлена полосчатость, связанная с неравномерным распределением слюды (от 2 до 10%). Идиоморфные лейсты слюды размером до 1 см погружены в мелкозернистую (до 1 мм) основную массу, состоящую из кварца, K-Na полевого шпата и альбита (Ab). Содержание породообразующих минералов в образцах составляет (%): Sal15: Q 45, Or 30, Ab 15–20; Sal16: Q 30–35, Or 15–20, Ab 40; Sal17: Q 40, Or 15–20, Ab 35. Породы слабоальбитизированы, топаз редок.

Циннвальдитовые Li-F граниты (образцы № Sal4 и Sal12) представлены дайками незначительной мощности (от нескольких сантиметров

до 80 см), инъецированными в Уксинский купол гнейсогранитов. Они состоят из кварца, кпш, альбита, циннвальдита, топаза. Дайки Li-F гранитов резко неоднородны как по минеральному составу, так и по структурным и текстурным особенностям. Они имеют полосчатую или такситовую текстуру. Полосчатость обусловлена изменением относительного количества альбита, кпш, кварца и слюды и чередованием мелкозернистых равномернозернистых участков с массивной текстурой (аплиты) с пегматоидными участками. Пегматоидные участки в дайках образуют полосы или линзы мощностью до 10 см. Границы между участками аплитовой и пегматитовой структуры резкие, хорошо выраженные, ориентированы параллельно контактам даек.

Содержание слюды в наиболее лейкократовых полосах составляет <1%, в меланократовых — 25–30%. Слюды заполняют интерстиции между альбитом, кварцем, кпш и топазом, относительное содержание Qz/Ab/Kfs меняется в пределах (12–50)/(30–70)/(12–40)% от суммы этих минералов. Размер зерен минералов в пегматоидных участках составляет для Q 15–20 мм, для Kfs до 40 мм. Содержание породообразующих минералов в образце № Sal4 (%): Q 25–30, Or 10, Ab 45–50, Toz 10; в образце № Sal12 (%): Q 30–35, Or 5–10, Ab 50, Toz 5. Количество топаза в породе значительно, но непостоянно (5–15%).

В Li-F гранитах наблюдаются игловидные кристаллы колумбита, сконцентрированные главным образом в виде включений в топазе. Флюорит встречен во включениях в топазах, а также в интерстициях между минералами, содержание в породе <1%.

По данным [Павлов, 1991], под Уксинским куполом залегает интрузивное тело расслоенных Li-F гранитов вскрытое бурением. В работе [Ларин, 2011] приводится состав обр. № 403-13 из скважины с глубины более 300 м, он практически идентичен по нормированному на хондрит спектру редких элементов обр. № Sal4 и Sal12. В связи с этим мы допускаем, что эти дайковые тела генетически связаны с Li-F гранитами, расположенными под Уксинским куполом. Спектры РЗЭ для изучаемых пород, нормированные на хондрит [Anders, Grevesse, 1989], показаны на рис. 2.

**Результаты исследований и их обсуждение.** От овоидных биотит-роговообманковых гранитов и равномернозернистых биотитовых гранитов к топазсодержащим Li-Sdph и Li-F гранитам отмечено постепенное уменьшение содержания железа и магния, увеличение количества натрия и уменьшение калия (табл. 1). Степень дифференциации изучаемых пород, характеризующаяся величиной отношения K/Rb, варьирует от 230 у биотит-роговообманковых овоидных гранитов до 20–22 у Li-F гранитов (табл. 2).

С ростом степени дифференциации гранитов происходит их общее обеднение по РЗЭ (рис. 2),

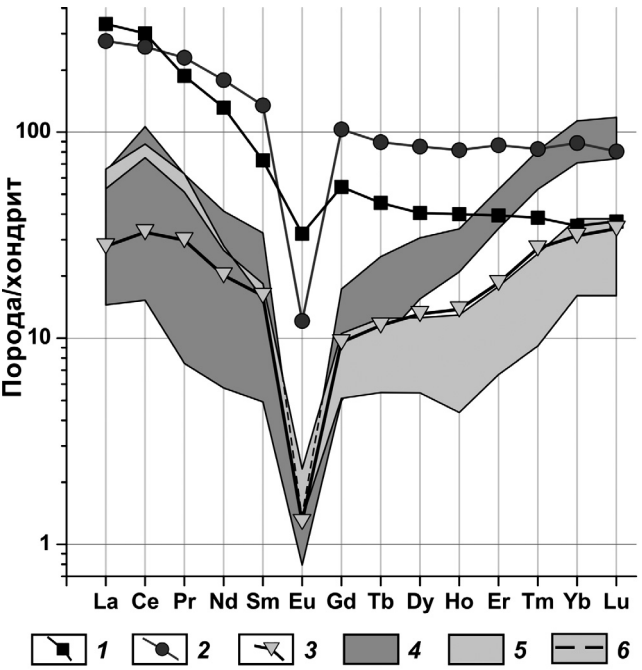


Рис. 2. Нормированные к содержанию в хондритах, по [Anders, Grevesse, 1989], спектры РЗЭ исследованных гранитов Салминского батолита: 1 — Bt-Amp граниты; 2 — Bt граниты; 3 — образец № 403-13 массивных Li-F гранитов, по [Ларин, 2011]; 4 — Li-Sdph граниты; 5 — Li-F граниты; 6 — верхний край поля Li-Sdph гранитов

Таблица 1

Химический состав пород Салминского батолита

Содержание, %	Bt-Amp граниты	Bt граниты	Li-Sdph граниты			Li-F граниты	
	Sal2*	Sal10*	Sal15*	Sal16*	Sal17*	Sal4*	Sal12*
SiO <sub>2</sub>	71,17	73,79	77,42	73,55	74,95	72,91	74,38
TiO <sub>2</sub>	0,30	0,14	0,06	0,07	0,03	0,02	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,24	12,88	11,89	14,32	13,87	17,07	15,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	2,30	1,82	1,64	1,33	0,72	0,96
MnO	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,03
MgO	0,21	0,07	0,03	0,06	0,02	0,05	0,04
CaO	0,66	0,74	0,08	0,22	0,26	0,21	0,10
Na <sub>2</sub> O	2,83	3,38	2,34	5,01	4,63	6,32	6,64
K <sub>2</sub> O	6,15	4,89	5,11	2,96	3,48	1,93	1,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
ППП	0,91	0,92	0,85	0,78	1,22	0,66	1,06
F	—	0,49	0,32	<0,1	0,22	1,05	0,75
S	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Сумма	98,73	98,70	99,09	97,84	98,80	100,32	99,44
Сумма + ППП	99,64	99,62	99,94	98,62	100,02	100,98	100,50

Примечание. Прочерк — не определяли. \* Номера образцов.

небольшое увеличение содержания отмечено только для Er, Tm, Yb и Lu в Li-Sdph гранитах. Li-F граниты заметно обеднены всеми REE относительно других пород, их спектры практически иден-

Таблица 2

## Микроэлементный состав пород Салминского батолита

Содержание, ppm	Bt-Amp граниты	Bt-граниты	Li-Sdph граниты			Li-F граниты	
	Sal2	Sal10	Sal15	Sal16	Sal17	Sal4	Sal12
Li	51	101	182	76	91	453	370
Be	3,2	17,14	5,27	8,04	8,43	11,08	11,25
B	10,63	8,48	4,5	8,8	3,9	9,72	4,6
V	5,94	1,39	1,87	4,47	1,11	0,79	0,76
Co	1,4	0,82	0,45	0,48	0,84	0,65	0,52
Cu	2,6	3,09	3,07	3,56	4,41	5,43	2,73
Zn	86,86	92,37	24	11,4	17,8	59,36	13,7
Ga	25,73	38,28	26,07	29,07	26,87	70,21	33,77
Ge	1,92	1,89	3,62	3,21	2,98	<ПО	2,8
As	1,58	<ПО	1,94	1,33	1,82	<ПО	0,90
Rb	222	335	586	347	504	639	395
Cs	3,32	3,66	2,69	1,28	1,28	6,91	2,64
Sr	127	69	15	17	19	64	60
Ba	1278	164	0,4	10	3	116	5
Zr	444	338	88	90	83	57	41
Hf	11,8	14,1	9,5	10,6	11,2	10	7,9
Nb	33,6	88,2	74,7	62,1	106,4	101,3	114,4
Ta	2,85	6,63	22,54	16,14	34,44	38,62	70,04
Mo	0,53	1,27	1,59	1,32	2,64	<ПО	1,66
Sn	6,14	14,35	11,87	5,58	4,61	12,06	4,5
W	1,3	3,12	4,99	2,51	4,01	4,55	6,1
Ag	1,53	0,87	0,45	0,4	0,41	<ПО	0,24
Tl	1,32	1,83	1,76	0,963	1,32	2,23	0,786
Pb	22,1	38,1	23,6	20,5	28,8	19,5	12,2
Bi	0,03	0,02	0,01	0,02	0,06	0,01	0,03
Th	22,5	35,9	44,9	26,3	39,8	28,4	26,4
U	2,85	10,58	8,97	8,96	6,85	5,54	3,71
Y	59,13	119,3	29,53	31,53	39,03	11,32	3,48
La	78,7	64,9	3,41	5,02	15,13	12,47	15,53
Ce	181,6	156,4	9,21	12,3	64,1	45,29	52,8
Pr	16,68	20,49	0,673	0,99	5,56	4,56	5,6
Nd	59,61	80,91	2,6	3,05	18,69	12,08	12,69
Sm	10,72	19,83	0,72	0,70	4,77	2,71	2,23
Eu	1,80	0,68	0,04	0,14	0,07	0,13	0,08
Gd	10,65	20,3	0,98	0,99	3,41	2,07	1,01
Tb	1,65	3,25	0,35	0,33	0,90	0,45	0,20
Dy	9,83	20,63	3,76	3,98	7,45	3,05	1,32
Ho	2,22	4,55	1,17	1,17	1,89	0,72	0,24
Er	6,26	13,73	5,41	5,99	8,39	2,84	1,06
Tm	0,93	2	1,28	1,32	1,97	0,62	0,22
Yb	5,7	14,41	11,52	11,62	18,42	6,17	2,61
Lu	0,89	1,96	1,83	1,83	2,87	0,92	0,39
K/Rb	230,5	121,2	72,4	70,8	57,3	25	21,8
Zr/Hf	37,6	23,9	9,3	8,5	7,4	5,6	5,1
Nb/Ta	11,8	13,3	3,3	3,8	3,1	2,6	1,6
Y/No	26,6	26,2	25,3	27	20,7	15,7	14,3
TE <sub>1,3,4</sub> *	1	1,02	1,19	1,2	1,29	1,29	1,32

\* — Величина тетраэдрэффекта в 1-й, 3-й и 4-й тетрадах РЗЭ.  
<ПО — ниже предела обнаружения.

тичны по форме и концентрации РЗЭ, спектрам REE фанерозойских Li-F гранитов и онгонитов [Коваленко и др., 1983]. В рассматриваемом ряду дифференциатов выявлено повышение отношения количества тяжелых REE к легким (HREE/LREE).

Во всех представленных образцах гранитов проявлена негативная Eu аномалия, которая углубляется по мере возрастания степени кристаллизационной дифференциации. Наименьшая концентрация Eu характерна для Li-Sdph и Li-F гранитов. В этих же гранитах выявлен тетрад-эффект М-типа [Masuda et al., 1987], наиболее хорошо проявленный для 3 и 4 тетрад. С учетом аналитической погрешности метода ICP-MS тетрад-эффект принимается значимым, если  $TE > 1,1$  (М-тип), наиболее корректные оценки дает совместное использование в расчетах 1-й, 3-й и 4-й тетрад ( $TE_{1,3,4}$ ) [Irber, 1999; Ясныгина, Рассказов, 2008]. Суммарный тетрад-эффект для 1-й, 3-й и 4-й тетрад ( $TE_{1,3,4}$ ), оцененный по данным [Irber, 1999], см. в табл. 2.

Li-F граниты характеризуются низким отношением Y/No (15,7–14,3), в то время как у других описанных пород оно составляет 20,7–26,6 (табл. 2), хондритовое значение равно 28 [Anders, Grevesse, 1989]. Уменьшение отношения Y/No в остаточных расплавах может быть связано как с выносом иттрия солевыми фторидными расплавами, формирующимися на поздних этапах становления гранитных интрузий [Veksler, 2005; Перетяжко, Савина, 2010; Граменицкий, Шекина, 2005], так и с кристаллизацией богатых иттрием минералов, например флюорита, в который по данным рентгеноспектрального микроанализа входит до 0,6–0,65 масс.% Y.

В рассмотренной серии пород с увеличением степени кристаллизационной дифференциации наблюдается закономерное увеличение содержания Ta и Nb (табл. 2). Это связано с распределением указанных металлов в пользу остаточного силикатного расплава. Значение отношения Nb/Ta в ряду последовательных дифференциатов уменьшается от 12 до 1,6, отношение Zr/Hf — от 38 до 5,1. По значениям отношений Nb/Ta и Zr/Hf рассматриваемые породы находятся за пределами границ потенциально Та-рудных объектов: Nb/Ta=1 и Zr/Hf=5 [Zaraisky et al., 2008], но наиболее дифференцированные разности Li-F гранитов вплотную приближаются к ним (рис. 3).

Ta и Nb в виде изоморфных примесей входят в состав слюд. Для всех исследуемых типов пород их содержание в слюде выше, чем валовое содержание в породе. Эта особенность сохраняется даже в том случае, когда в породе формируются рудные Та-Nb минералы, в частности колумбит. В связи с этим представляет интерес сравнение содержания Ta и Nb в слюде и валовом составе породы в гранитах без Та-Nb минерализации и в гранитах с наличием таковой. Отношение концентрации Та

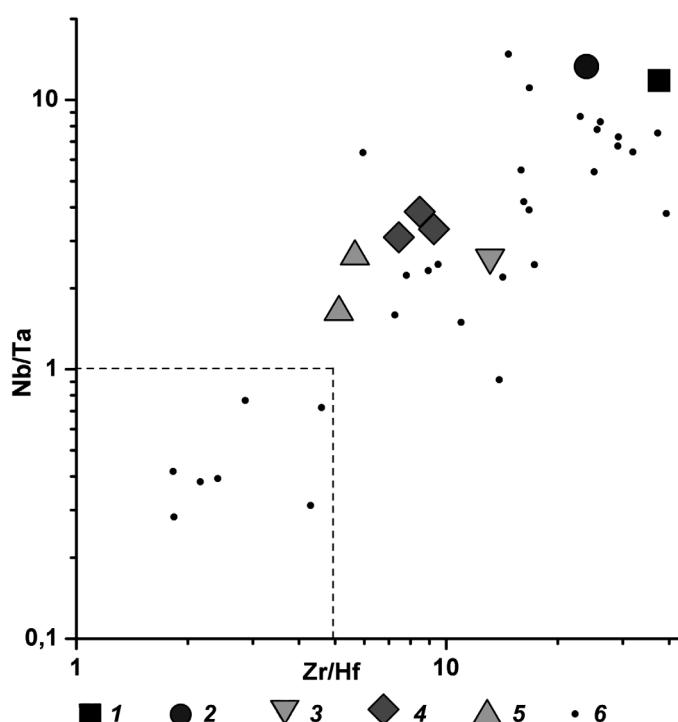


Рис. 3. Отношение Nb/Ta в породе к индикатору потенциальной рудоносности Zr/Hf, по [Zaraisky et al., 2008]: 1 — Bt-Amp граниты; 2 — Bt граниты; 3 — образец № 403-13 массивных Li-F гранитов, по [Ларин, 2011]; 4 — Li-Sdph граниты; 5 — Li-F граниты; 6 — породы Восточного Забайкалья, генетически связанные с Ta-Nb месторождениями Орловское, Этыкинское, Ачиканское. Пунктир — потенциально рудные Ta-Nb объекты, по [Zaraisky et al., 2008]

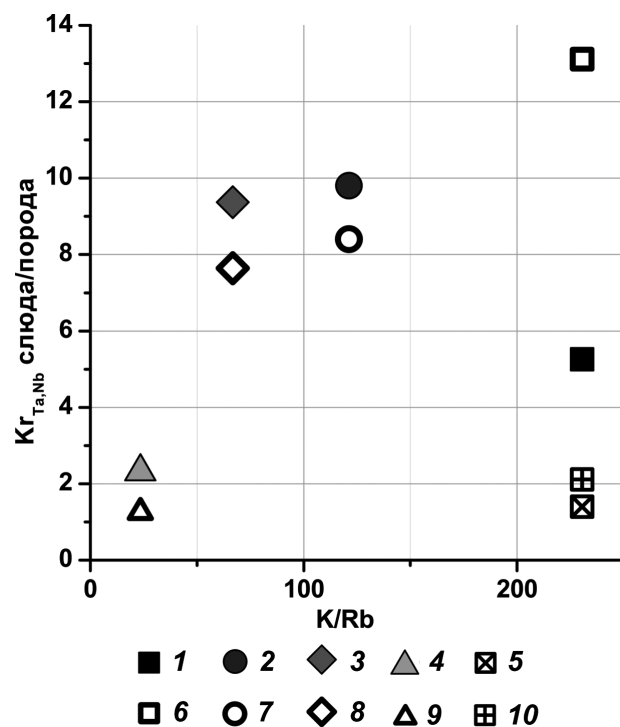


Рис. 4. Отношение содержания Ta и Nb (ppm) в слюдах к их содержанию в породе относительно K/Rb индикатора кристаллизационной дифференциации пород, по [Александров, 1980]: 1–5 —  $Kr_{Ta}$ ; 6–10 —  $Kr_{Nb}$ ; 1 и 6 — в Bt-Amp гранитах; 2 и 7 — в Bt гранитах; 3 и 8 — в Li-Sdph гранитах; 4 и 9 — в Li-F гранитах; 5 и 10 — в Bt-Amp гранитах для слюды из калиевошпатовых ооидов

и Nb в слюде к концентрации этих элементов в описанных разновидностях гранитов показано на (рис. 4). Поскольку породы содержат небольшое (до 10%) количество слюд, полученные данные близки к значениям коэффициентов разделения Ta и Nb между слюдой и силикатным расплавом.

Значение коэффициента разделения  $Kr_{Nb} = Nb_{\text{слюда}}/Nb_{\text{порода}}$  постепенно уменьшается в ряду дифференциации. Наибольшее значение  $Kr_{Nb}$  (13) характерно для биотитов основной массы ооидных гранитов, при переходе к равномернозернистым биотитовым гранитам —  $Kr_{Nb}=8$ . В среднем  $Kr_{Nb}$  для пары биотит–порода близок к 10. Этот результат хорошо согласуется с данными [Acosta-Vigil et al., 2010; Nash, Crecraft, 1985], согласно которым значения коэффициента разделения Nb между кислым расплавом и биотитом составляют  $Kr_{Nb}=8,7\div 9,1$ .

Наиболее значительное снижение величины  $Kr_{Nb}$  происходит при переходе от Li-Sdph гранитов к циннвальдитовым Li-F гранитам. Значение  $Kr_{Nb}$  уменьшается почти до единицы, содержание Nb в слюде и в валовом составе пород становится приблизительно одинаковым;  $K_r$  для Ta на ранних стадиях дифференциации демонстрирует рост от 5 до 10 и понижение в наиболее поздних разновидностях пород примерно до 2.

Полученные значения  $K_r$  свидетельствуют о существенном рассеянии Nb и Ta в кристалличе-

ском материале пород в процессе формирования слюд. Возможность накопления этих металлов в последовательных дифференциатах гранитного расплава ограничена количеством слюд и других темновесных минералов, образующихся на разных этапах становления интрузии. Большое количество биотита в ранних продуктах кристаллизации может стать причиной того, что эти минералы не накапливались в остаточных порциях глубокодифференцированного гранитного расплава [Алферьева и др., 2018a].

Изменение значений  $Kr_{Nb}$  и  $Kr_{Ta}$  между слюдой и породой может быть вызвано несколькими причинами: 1) низкие значения  $K_r$  металлов на заключительных этапах дифференциации могут быть обусловлены свойствами слюд Li-сидерофиллита и циннвальдита; 2) уменьшение значения  $K_r$  металлов может быть связано с изменением  $P$ - $T$  параметров кристаллизации; 3) резкое снижение  $K_r$  металлов между слюдой и породой при переходе к Li-F гранитам может быть обусловлено началом кристаллизации колумбита.

Как следует из данных табл. 2, в последовательных дифференциатах гранитного расплава вплоть до Li-F гранитов происходит постепенный рост содержания Ta и Nb. В слюдах это отмечено только до Li-Sdph гранитов (табл. 3). В циннвальдите колумбитсодержащих Li-F гранитов содержание этих металлов снижается. Данные изучения

образцов пород Салминского батолита позволяют предположить, что такой перелом в содержании Та и Nb в слюдах глубокодифференцированных гранитов и соответствующее уменьшение значения  $K_r$  для этих металлов может служить диагностическим признаком присутствия колумбитовой минерализации в породе.

Таблица 3

Микроэлементный состав слюд, ppm

Состав	Bt-Amp граниты		Bt-граниты	Li-Sdph граниты			Li-F граниты	
	Sal2 Ov	Sal2 Osn	Sal10	Sal15	Sal16	Sal17	Sal4	Sal12
Li*	694	—	1367	5523	4287	3662	17380	12973
Li**	730	926	2145	4295	4197	3948	16230	13627
Li	426	518	3059	5252	5354	5064	13357	14210
Ti	17419	16908	21407	8321	7799	5963	1398	1437
Zn	740	742	2710	1461	796	1924	773	1021
Ga	41	53	253	253	226	244	108	154
Ge	<ПО	<ПО	11	10	10	13	3	6
Rb	544	573	2639	4599	4602	5698	7462	7618
Y	3	18	<ПО	32	<ПО	17	1	<ПО
Nb	71	441	741	822	304	748	109	164
Sn	<ПО	35	200	358	287	129	103	219
Ba	946	481	64	7	11	4	11	26
Ta	4	15	65	147	141	443	117	112
W	<ПО	1	2	20	18	10	36	24
Tl	<ПО	<ПО	20	25	24	33	22	31
Кол-во изм.**	3	2	3	3	3	3	4	3
Кол-во изм.	2	2	6	7	4	6	20	5

Примечания. Данные получены с помощью метода LA-ICP-MS, кроме: \* — расчетные данные, по [Tischendorf, 1997], \*\* — SIMS. Ov — слюда из каймы овоида, Osn — слюда из основной массы.

Необходимо отметить, что связь между колумбитом и низким содержанием Та и Nb в слюде отмечена только для последних этапов кристаллизационной дифференциации расплава. На рис. 4 показано, что  $K_{r_{Nb,Ta}}$  между биотитом, содержащимся в овоидах гранитов-рапакиви, и породой имеет значения, близкие к 1–2. По данным [Shebanov et al., 1996], овоиды формировались на ранних стадиях становления массива. Низкое содержание в них Та и Nb не может быть связано с образованием колумбита. Возможно, оно отражает исходную низкую концентрацию этих элементов в расплаве или является следствием кристаллизации ильменита, в который Та и Nb входят в виде примеси в значительном количестве (до 0,5–0,6 масс%).

Слюды в рассматриваемых породах представлены рядом сидерофиллит–Li-сидерофиллит–циннвальдит (рис. 5). Такой тренд эволюции

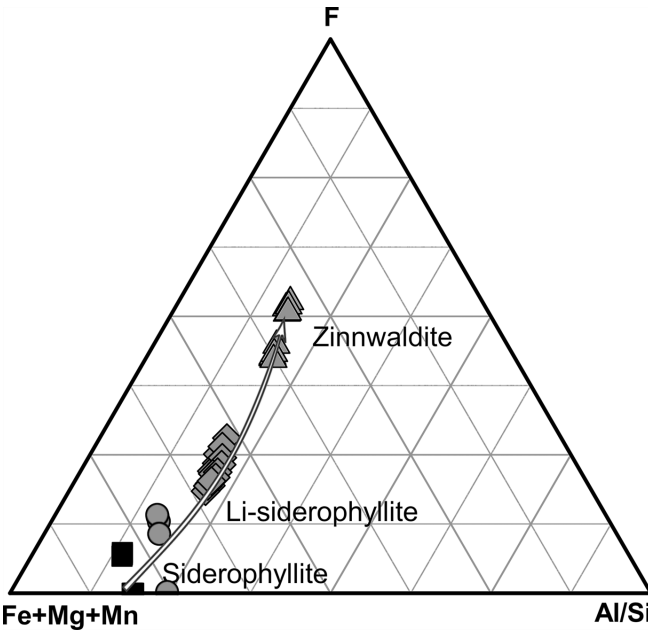


Рис. 5. Треугольная диаграмма экспресс-классификации слюд на основе микрозондового анализа. Стрелка — тренд изменения состава слюд по мере роста степени кристаллизационной дифференциации пород. Показаны отдельные анализы слюд без усреднения состава, значки на диаграмме соответствуют рис. 3

состава слюд характерен для гранитов А-типа [Breiter et al., 2017]. По мере увеличения степени кристаллизационной дифференциации пород в слюдах закономерно увеличивается количество F, Li и других литофильных элементов. Это отражает эволюцию состава остаточного расплава в магматической камере. Накопление этих элементов может приводить к значительным изменениям фазовых отношений в системе, например, к смещению эвтектического состава расплава [Manning, 1981] и увеличению растворимости в расплаве водного флюида [Holz et al., 1993; Алферьева и др., 2018б].

Концентрация летучих компонентов (F, Cl) в породе не дает количественной оценки содержания их в системе в процессе кристаллизации. К важным источникам данных о условиях кристаллизации относятся слюды, которые за счет изоморфизма OH-Cl-F в анионной группе фиксируют особенности флюидного режима и состава летучих компонентов в системе.

Содержание F (масс.%) по данным рентгено-спектрального микроанализа в слюдах Li-Sdph и Li-F гранитов составило 2,5–3,2 и 5,4–6,4 масс.% соответственно, а отношение F/Cl — 12–28 и 423–1874 соответственно. У биотит-роговообманковых овоидных гранитов и равномернозернистых биотитовых эти значения составляют 0,9 и 1,4 масс.% F, а отношение F/Cl=1,6÷3 (табл. 4), это показатель увеличения роли F и уменьшения роли Cl во флюиде по мере роста степени дифференциации рассматриваемых пород.

Полуколичественные оценки содержания F в природном магматическом флюиде по составу

Таблица 4  
Состав слюд пород Салминского батолита, масс.%

Состав	Bt-Amp граниты		Bt- граниты	Li-Sdph граниты			Li-F граниты	
	Sal2 Ov	Sal2 Osn	Sal10	Sal15	Sal16	Sal17	Sal4	Sal12
TiO <sub>2</sub>	3,66	0,19	1,12	0,91	0,70	0,67	0,15	0,18
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	<ПО	0,01
MnO	0,40	0,37	0,31	0,35	0,30	0,37	0,90	0,61
FeO	32,96	42,00	37,29	26,01	26,15	27,61	13,54	16,56
MgO	2,56	3,57	0,28	0,03	0,04	0,05	0,07	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,31	15,40	15,78	18,79	19,44	19,26	19,68	20,60
SiO <sub>2</sub>	33,96	24,82	31,29	36,08	36,45	35,36	43,96	41,47
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	<ПО	0,03	0,06	0,02	<ПО	0,01	0,03
NiO	<ПО	<ПО	<ПО	0,01	<ПО	0,01	<ПО	<ПО
ZnO	0,17	0,16	0,24	0,13	0,08	0,16	0,13	0,10
CaO	0,01	0,02	<ПО	0,02	0,01	0,01	<ПО	0,01
BaO	0,14	<ПО	0,01	0,01	0,01	0,01	<ПО	<ПО
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,01	0,11	0,19	0,13	0,14	0,19	0,20
K <sub>2</sub> O	8,98	0,16	6,98	9,62	9,78	9,57	10,24	10,05
ОН (SIMS)	3,59	2,42	3,23	3,37	3,57	3,50	1,81	2,83
Cl	0,56	0,02	0,39	0,12	0,14	0,20	0,01	0,02
F	0,90	<ПО	1,36	3,19	2,73	2,48	6,41	5,37
Сумма	100,29	89,16	98,44	98,90	99,57	99,39	97,10	98,23
F/Cl	1,61	0,00	3,04	28,01	20,41	12,44	1873,80	422,89
Число измерений	3	2	5	5	5	5	5	5

Примечание. <ПО — ниже предела обнаружения. Ov — слюда из каймы овоида, Osn — слюда из основной массы Bt-Amp гранита-рапакиви.

слюд для представленных пород были выполнены при помощи минеральных геофториметров [Аксюк, 2002]. Оценка концентрации М HF (М — моль/дм<sup>3</sup>) в природном флюиде при образовании слюд составила для овоидных биотитовых гранитов 0,02 М, для биотитовых равномернозернистых гранитов — 0,047 М, для Li-F гранитов — 0,24–0,34 М [Коньшев и др., 2017]. В расчетах принималось, что активность воды равна единице, а Li изоморфно замещает Mg. Для расчетов также необходимо знать температуру образования слюд. Для Li-Sdph гранитов в настоящее время таких оценок образования нет, поэтому значения концентрации F во флюиде для них не получены.

Тренд дифференциации гранитного расплава Салминского батолита не уникален. Образование

на заключительных этапах кристаллизации глубокодифференцированных разновидностей гранитов с Ta-Nb минерализацией отмечено как для массивов гранитов-рапакиви, так и для обычных биотитовых гранитов и сиенитов в разных регионах [Бескин, 2014]. Однако в настоящее время данных о содержании F в природном магматическом флюиде для подобных объектов немного. Согласно работе [Аксюк, 2009], во флюиде позднемагматического этапа становления Орловского и Этыкинского Ta-Nb месторождений в Восточном Забайкалье содержалось 0,43 и 0,73 М HF соответственно. Редкометалльные граниты этих месторождений образовались как наиболее дифференцированная разновидность пород серии биотитовый гранит — Li-F амазонитовый гранит [Зарайский, 2009; Сырицо, 2001; Баданина, 2010]. Сравнение значений содержания HF в их флюидах показывает, что условия образования наиболее дифференцированных разновидностей гранитов Салминского батолита близки к условиям формирования рудных объектов Восточного Забайкалья.

**Заключение.** В рассмотренной серии гранитов слюды — индикаторы существования Ta-Nb минерализации. Резкое уменьшение концентрации Ta и Nb в слюде относительно содержания в породе при увеличении степени кристаллизационной дифференциации и высокой концентрации HF в природном флюиде — показатель благоприятных условий для формирования колумбита.

**Благодарности.** Выражаем благодарность В.О. Япаскурту, Е.А. Минервиной, А.И. Якушеву, Н.В. Васильеву, А.Н. Некрасову, Д.А. Варламову, С.Г. Симакину, принимавшим активное участие в получении фактических данных.

Часть аналитических данных получена в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии, геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) с использованием электронно-зондового микроанализатора «JEOL JXA-8230», приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

**Финансирование.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-05-01101 А и 14-05-31098 мол\_а).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксюк А.М. Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. 2002. Т. 10, № 6. С. 628–642.
- Аксюк А.М. Режим фтора в глубинных гидротермальных флюидах и приповерхностных водах (экспериментальные исследования): Автореф. докт. дисс. М., 2009.
- Александров И.В. Геохимия рассеянных и рудных элементов в гранитоидах. М.: Наука, 1980.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Рост отношения Ta/Nb в остаточных гранитных расплавах (расчеты на основе экспериментальных данных из различных источников) // Тез. докл. Всеросс. ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Сер. ВЕСЭМПГ-2018, 18–19 апреля. ГЕОХИ РАН. М., 2018.
- Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В. и др. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного орловского массива в восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18, № 2. С. 139–167.
- Бескин С.М. Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометалльные граниты). М.: Научный мир, 2014. 112 с.
- Васильев Н.В., Бородулин Г.П. О тантале и ниобии в литиевых слюдах // Мат-лы междунар. конф. «Геохимия магматических пород», Школа «Щелочной магматизм Земли», Коктебель, 2010.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов, иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // Геохимия. 2005. № 1. С. 45–59.
- Зарайский Г.П., Аксюк А. М., Девятова В.Н. и др. Цирконий-гафниевый индикатор фракционирования редкометалльных гранитов // Петрология. 2009. Т. 17, № 1. С. 28–50.
- Иващенко В.И., Голубев А.И. Новые аспекты минералогии и металлогении Питкярантского рудного района // Тр. КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 127–148.
- Коваленко В.И., Коваль П.В., Конусова В.В. Смирнова Е.В., Балашов Ю.А. К геохимии редкоземельных элементов в интрузивных породах известково-щелочной серии // Геохимия. 1983. № 2. С. 172–188.
- Коньшев А.А., Аносова М.О., Минервина Е.А. Слюды гранитов Салминского плутона: разновидности, индикаторные особенности // Мат-лы III междунар. геол. конференция «Граниты и эволюция Земли: мантия, кора и гранитообразование». Екатеринбург, 2010. С. 133–135.
- Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.
- Павлов Г.М. Расслоенность в малоглубинной интрузии редкометалльных литий-фтористых гранитов Северного Приладожья: Автореф. канд. дисс. М., 1991.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород, как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмешиваемости в магматических системах // Петрология. 2010. Т. 18, № 5. С. 536–566.
- Сырицо Л.Ф., Табунс Э.В., Волкова Е.В. и др. Геохимическая модель формирования Li-F гранитов орловского массива, Восточное Забайкалье // Петрология. 2001. Т. 9, № 3. С. 313–336.
- 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.
- Acosta-Vigil A., Buick I., Hermann J. et al. Mechanisms of crustal anatexis: A geochemical study of partially melted metapelitic enclaves and host dacite, SE Spain // Petrology. 2010. Vol. 51. P. 785–821.
- 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 // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53. P. 197–214.
- Breiter K., Vankova M., Vasinova-Galilova M. et al. Lithium and trace-element concentrations in trioctahedral micas from granites of different geochemical types measured via laser ablation ICP-MS // Mineral. Magazine. 2017. Vol. 81(1). P. 15–33.
- 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 // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63, N 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 // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1987. N 21. P. 119–124.
- Nash W., Crecraft H. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49. P. 2309–2322.
- Neymark L.A., Amelin Yu.V., Larin A.M. Pb-Nd-Sr isotopic and geochemical constraints on origin of the 1.54–1.56 Ga Salmi Rapakivi Granite-Anorthosite Batholith (Karelia, Russia) // Mineral. and Petrol. 1994. Vol. 50. P. 173–193.
- Shebanov A.D., Belyaev A.M., Savatenkov V.M. The significance of residual source material (restite) in rapakivi granite petrogenesis: an example from Salmi batholith, Russian Karelia // Symp. on Rapakivi Granites and Related Rocks, Abstr. Vol. Helsinki, Finland, University of Helsinki: University Press, 1996. P. 65.
- Tischendorf G., Gottesmann B., Forster H.J., Trumbull R.B. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation // Mineral. Magazine. 1997. Vol. 61, N 6. P. 809–834.
- Veksler V.I., Dorfman A.M., Kamenetsky M. et al. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2005, Vol. 69. N 11. P. 2847–2860.
- Zaraisky G.P., Aksyuk A.M., Devyatova V.N. et al. Zr/Hf ratio as an indicator of fractionation of rare-metal granites by the example of the Kukulbei complex, Eastern Transbaikalia // Petrology. 2008. Vol. 16, N 7. P. 710–736.

Поступила в редакцию 25.10.2018

Поступила с доработки 03.12.2018

Принята к публикации 11.12.2018