

## О СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ ЕВРОПИЯ В ГРАНИТОИДАХ

Известно, что распределение РЗЭ в гранитоидах часто характеризуется аномальным поведением европия, по сравнению с другими элементами. Наблюдаются либо дефицит европия (отрицательная аномалия), либо, обогащение им (положительная); реже порода не имеет европиевой аномалии. Это означает, что коэффициенты распределения Eu для кристаллизующихся минеральных фаз сильно варьируют. Eu может присутствовать в породе, подобно Fe, как в двух- так и в трехвалентном состоянии. При этом соотношение  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  контролируется окислительно-восстановительными условиями системы, кристаллохимическими особенностями и составом минералов [1, 7, 9].

В данной статье рассматриваются некоторые аспекты поведения Eu в уральских гранитоидах (названия массивов приведены в примечании к таблице). В них основными минеральными фазами, включающими Eu, являются плагиоклаз, роговая обманка и биотит.

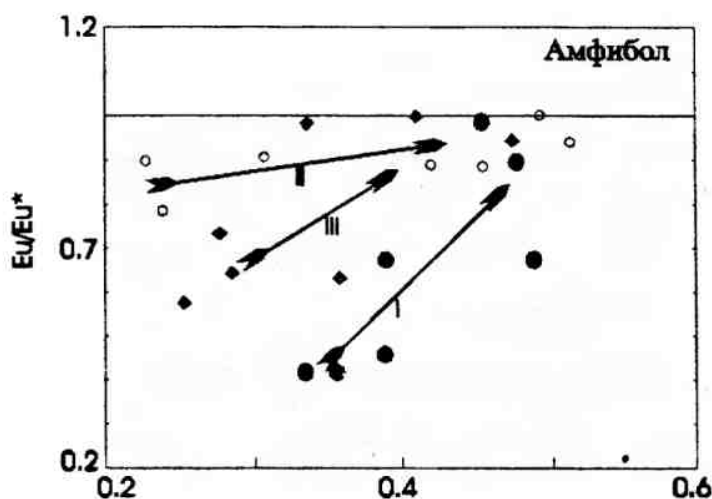
В плагиоклазах европий замещает Ca и Na, приводя к образованию положительной аномалии. Наши исследования показали, что плагиоклазы из гранодиоритов изученных массивов [3], в которых содержания альбитового компонента очень близки (25-30%), характеризуются разной величиной Eu-аномалии - от положительной до значительной отрицательной (см. таблицу). Поскольку наиболее близкими Eu кристаллохимическими особенностями обладает Sr, на основании его сходного с Eu поведением можно рассчитать концентрацию разовалентного Eu в расплаве. Наиболее приемлем метод Филпоттса для двух сосуществующих фаз [6]. Расчеты показывают (см. таблицу), что в плагиоклазах из двух гранодиоритов, не имеющих Eu аномалии, поведение Eu в плагиоклазах различно. В одном случае двух- и трехвалентный Eu содержится в плагиоклазе примерно в равных количествах, и аномалия Eu практически отсутствует (обр.1), в другом - весь Eu трехвалентный, и наблюдается отрицательная аномалия (обр.2). В гранодиорите с отрицательной Eu-аномалией плагиоклаз характеризуется значительной величиной положительной аномалии, и весь Eu двухвалентный (обр.3). Таким образом, величина Eu-аномалии в плагиоклазах из рассматриваемых гранитоидов не зависит от их основности.

Расчет  $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  в минералах гранодиоритов

Минерал, порода	Sr	Eu	$D^{Eu^{2+}}_{B/A}$	$D^{Eu^{3+}}_{B/A}$	$Eu^{3+}$	$Eu^{2+}$	$\frac{Eu^{2+}}{Eu^{3+}}$	$\frac{Eu}{Eu^*}$	$\frac{Fe_2O_3}{FeO}$
<u>обр. 1</u>									
Плагиоклаз	1001	0,50	31,25	0,48	0,22	0,28	1,27	1,03	-
Биотит	31	0,68	0,032	2,07	0,70	-	-	1,95	0,74
Амфибол	-	2,70	-	-	-	-	2,70	0,75	0,76
Порода	802	0,84	-	-	-	-	-	1,03	-
<u>обр. 2</u>									
Плагиоклаз	211	0,13	0,02	6,67	0,20	-	-	0,85	-
Биотит	40	1,32	4,80	0,15	1,33	-	-	1,30	0,68
Амфибол	-	1,88	-	-	1,88	-	-	0,71	0,74
Порода	851	1,17	-	-	-	-	-	1,08	-
<u>обр. 3</u>									
Плагиоклаз	420	0,22	0,05	5,4	0,01	0,21	43	5,68	-
Биотит	21	0,38	20	0,19	0,37	0,01	0,03	2,08	0,26
Амфибол	-	1,00	-	-	1,00	-	-	0,50	0,20
Порода	1256	4,91	-	-	-	-	-	0,78	-

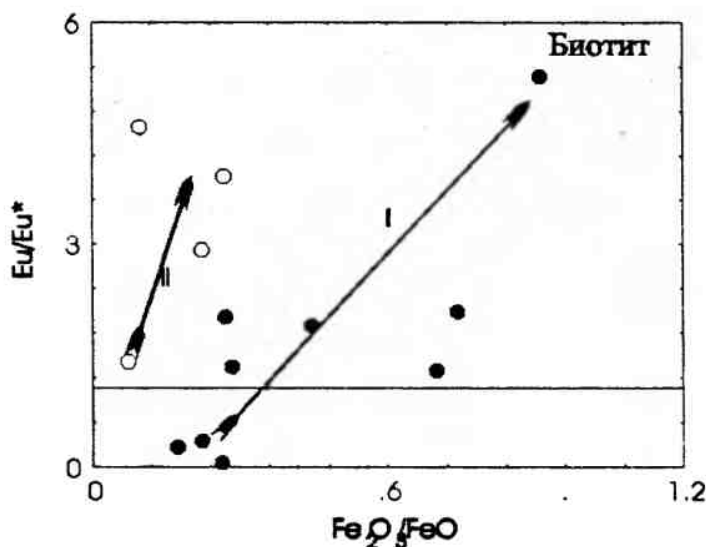
Примечание. Расчет произведен по методу Филпоттса [3] для двух сосуществующих фаз А и В (плагиоклаз, биотит).

Образцы отобраны из гранодиоритов: 1 - Чусовского, 2 - Шабровского, 3 - Смолинского массивов.



Диаграмма, показывающая соотношение между величиной европиевой аномалии и отношением  $Fe_2O_3/FeO$  в амфиболов и биотитах.

Залитые кружки - гранитоиды (тренд I); пустые кружки - габброиды (тренд II); залитые ромбы - породы анортозит-плаггиогранитной серии Платиноносного пояса Урала [5] (тренд III, только для амфиболов).



Роговые обманки, как правило, характеризуются отрицательной аномалией европия, амплитуда которой варьирует. В них способен концентрироваться только  $Eu^{3+}$ ; и чем больше в расплаве величина  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ , тем большую амплитуду аномалии можно предполагать. В самом деле, в образцах, где проанализированы и амфиболы, и плаггиоклазы, с ростом величины положительной аномалии в плаггиоклазах возрастает дефицит Eu в роговых обманках.

В биотитах также должен концентрироваться  $Eu^{3+}$ , а содержание других РЗЭ в нем близко к аналитическому лимиту лазерного метода прямого определения в отдельных зернах [5]. Используемые нами анализы выполнены по монофракциям биотита, выделенным при помощи тяжелых жидкостей. В этом случае не всегда удается избавиться от включений акцессорных минералов, которыми часто богаты биотиты. Но все акцессорные минералы-"узники" имеют высокое содержание ЛРЗЭ и отрицательную аномалию европия. В чистых же биотитовых фракциях зафиксирована положительная европиевая аномалия.

Изучение распределения разновалентного железа в роговых обманках и биотитах показало [2, 8], что степень окисления железа ( $Fe^{3+}/Fe$ ) в амфиболов и величина Eu-аномалии коррелируются: понижение отношения  $Fe_2O_3/FeO$  происходит параллельно с ростом величины отрицательной аномалии Eu. Величина положительной европиевой аномалии в биотитах с ростом отношения  $Fe_2O_3/FeO$  возрастает: параллельно с ростом  $f_{O_2}$  уменьшается отношение  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  и соответственно растет амплитуда положительной европиевой аномалии (см. рисунок). Тренды зависимостей  $Eu/Eu^* - Fe_2O_3/FeO$  в разных геологических ситуациях отличаются. Тренд I для амфиболов и биотитов отвечает минералам из мезоабиссальных гранитоидов Урала, принадлежащих безмагнетитовой феррофации, тренд III - из габброидов магнетитовой феррофации, а тренд II характеризует амфиболы из анатектических гранитоидов анортозит-плаггиогранитной формации Платиноносного пояса Урала,

также относящихся к магнетитовой феррофазии [4].

Рассмотренные выше связи между величиной европиевой аномалии, которая, несомненно, отражает соотношение  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ , и степенью окисления железа ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) подтверждают наличие такой корреляции и, по-видимому, могут служить прямым подтверждением того, что оба эти отношения определяются единой причиной, а именно, окислительно-восстановительными условиями магмогенерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 98-05-64826) и ФЦП «Интеграция».

### Список литературы

1. Антипин В.С. Геохимическая эволюция известково-щелочного и субщелочного магматизма. Новосибирск: Наука, 1992. 221 с.
2. Бородина Н.С., Ферштатер Г.Б., Вотяков С.Л. Окисление железа в сосуществующих амфиболах из гранитоидов и метаморфитов // Геохимия. 1997. В печати.
3. Шардакова Г.Ю. РЗЭ в породообразующих минералах гранодиоритов // Ежегодник-1995 Ин-та геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург. 1996. С.117-122
4. Эвгеосинклинальные габбро-гранитоидные серии / Ферштатер Г.Б., Л.В. Малахова Г.Б., Бородина и др. М.: Наука, 1984. 264 с.
5. Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for the chemistry of crustal melts // J. Petrol. 1996. N 3. P.521-552.
6. Philpotts I.A. Redox estimation from a calculation of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations in natural phases // Earth and Planet. Sci. Lett. 1970. V.9. N3. P. 257-269.
7. Schnetzler C.C., Philpotts I.A. Partition coefficients of REE between igneous matrix material and rock-forming phenocrysts. II. // Geoch. Cosm. Acta. 1970. V.34. P. 331-340.
8. Terakado Y. and Fujita T. Significance of iron and cobalt partitioning between plagioclase and biotite for problems concerning the  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  ratio, europium anomaly, and magnetite-ilmenite-series designation for granitic rocks from the Inner Zone of southwestern Japan // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995 V. 59, N 13. P.2689-2699.
9. Weil D.F., Drake M.I. Europium anomaly in plagioclase feldspar: experimental results and semi-quantitative model. // Science. 1973. V.180. P.1059-1060.