

## БАЛАНС РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В ПЛАГИОКЛАЗОВОМ ЛЕРЦОЛИТЕ НУРАЛИНСКОГО МАССИВА

© 2014 г. И. С. Чашухин, Н. В. Чередниченко, Н. Н. Адамович

Статья продолжает серию публикаций, посвященных поведению редких элементов в ультрамафитах уральской складчатой области [4–6].

### ВВЕДЕНИЕ

Е. Рампоне с соавторами на примере перидотитов Внешних Лигурит (Северные Апеннины) показала, что преобразование шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые проходит в условиях субсолидусной метаморфической эволюции в ходе декомпрессии, без участия процесса частичного плавления [9]. В качестве одного из доказательств этого утверждения авторы на примере двух образцов лерцолитов – шпинелевого и плагиоклазового – рассчитали для сосуществующих силикатов масс-балансы высокозарядных и крупных несовместимых элементов – Sr, Zr, Y, V, Sc, Ti – и пришли к выводу, что межфазное перераспределение этих микроэлементов происходит в закрытой системе, без обмена с внешней средой. Определение содержания перечисленных элементов было проведено под ионным зондом. Ввиду низких концентраций редких элементов ионный зонд не смог дать значимых содержаний в оливине – преобладающем в лерцолитах минерале (~ 50 мас. %) – и в хромшпинели. Кроме того, не был изучен вклад в баланс редких элементов серпентина, содержание которого, судя по химическим анализам лерцолитов, превышает 20 мас. %. Поэтому расчеты балансов были ограничены тремя минералами – клинопироксеном, ортопироксеном и плагиоклазом. Также не был выполнен масс-баланс для РЗЭ, так как, по мнению авторов, их содержания в ходе преобразования шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые существенно не меняются.

Проведенное нами сопоставление спектров распределения РЗЭ в образцах шпинелевого и плагиоклазового лерцолитов Нуралинского массива с учетом влияния степени частичного плавления показало их идентичность [5]. Учитывая появление дополнительной фазы – плагиоклаза, содержащего существенное количество редких земель, прежде всего Eu, можно предполагать, что при трансформации шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые имело место перераспределение РЗЭ между сосуществующими минералами.

Для подтверждения этого предположения в настоящей публикации изложены результаты изуче-

ния концентраций редкоземельных элементов во всех сосуществующих минералах плагиоклазового лерцолита Нуралинского массива: в орто- и клинопироксене, оливине, плагиоклазе, хромшпинели и серпентине (раннем петельчатом лизардите), и как итог составлены минеральные балансы РЗЭ.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Образец плагиоклазового лерцолита** отобран с вершины хр. Бол. Нурали. Структура породы порфировкластическая, обусловленная крупными напряженными порфировкластами ортопироксена и оливина (до 3 мм) и менее крупными – клинопироксена (до 1.5 мм), окруженными относительно мелкими необластами этих же минералов. Для порфировкластов пироксенов характерны ламели распада: в ортопироксене клинопироксена, в клинопироксене – ортопироксена и амфибола. Хромшпинель бурого цвета представлена амебовидными выделениями, образующими субпараллельные агрегаты длиной до 3 мм. Плагиоклаз развит преимущественно вокруг хромшпинели в форме агрегатов мелких гранобластовых зерен. Реже слагает мелкие (первые десятые миллиметра) округлые выделения среди областей остальных силикатов; в этом случае он частично замещен томсонитом [2]. По оливину развиты тонкие жилки раннего петельчатого лизардита. Степень серпентинизации не превышает 20 мас. % (табл. 1).

Количественно-минералогический состав образца лерцолита и содержание петрогенных элементов в слагающих его минералах приведены в табл. 1. Судя по массовой доле глинозема в сосуществующих пироксенах и хромшпинели, нормированной по химическому составу лерцолита, реакция трансформации шпинелевого лерцолита в плагиоклазовый завершилась полностью и минеральные фазы пришли в химическое равновесие [3].

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отобранные под бинокулярным микроскопом минералы были подвергнуты химической очистке от примесей по методике [8]. Фракции пироксена обработаны горячей (125°C) HCl (5 N) в течение 8 ч, затем в горячей (100°C) HNO<sub>3</sub> и далее про-

**Таблица 1.** Химический состав сосуществующих минералов и плагиоклазового лерцолита Нуралинского массива (мас. %)

| Компонент                                | Лерцолит | Olv (50) | Орх (16) | Срх (9) | Plag (6) | CrSp (~1) |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|---------|----------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 42.61    | 40.68    | 54.94    | 52.36   | 48.83    | Не опр.   |
| TiO <sub>2</sub>                         | 0.04     | 0.01     | 0.09     | 0.28    | 0.00     | 0.27      |
| V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 0.008    | 0.004    | 0.015    | 0.033   | 0.021    | 0.20      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 2.67     | 0.02     | 4.50     | 3.79    | 32.11    | 30.98     |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 0.43     | 0.00     | 0.70     | 1.05    | 0.01     | 34.76     |
| FeO*                                     | 7.51     | 9.65     | 6.59     | 2.70    | 0.08     | 19.02     |
| MnO                                      | 0.13     | 0.15     | 0.13     | 0.08    | 0.00     | 0.24      |
| MgO                                      | 39.53    | 48.99    | 32.77    | 16.46   | 0.00     | 13.93     |
| NiO                                      | 0.225    | 0.257    | 0.131    | 0.081   | 0.055    | 0.17      |
| ZnO                                      | 0.042    | 0.005    | 0.004    | 0.003   | 0.014    | 0.16      |
| CaO                                      | 2.53     | 0.04     | 0.70     | 23.14   | 16.00    | Не опр.   |
| Na <sub>2</sub> O                        | 0.20     | Не опр.  | 0.02     | 0.53    | 2.63     | Не опр.   |
| K <sub>2</sub> O                         | 0.010    | 0.051    | 0.042    | 0.031   | 0.125    | Не опр.   |
| П.п.п.                                   | 3.52     | Не опр.  | Не опр.  | Не опр. | Не опр.  | Не опр.   |
| Сумма                                    | 99.17    | 99.90    | 100.44   | 100.40  | 99.67    | 99.72     |
| Fe <sup>2+</sup> /(Fe <sup>2+</sup> +Mg) | 9.6      | 9.8      | 9.9      | 8.4     | —        | 37.6      |
| An                                       | —        | —        | —        | —       | 76.9     | —         |
| DS, мас. %                               | 19       | —        | —        | —       | —        | —         |
| Mt, мас. %                               | 0.19     | —        | —        | —       | —        | —         |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>             | 3.08     | —        | —        | —       | —        | —         |

Примечание. В скобках указано содержание минералов, мас. %. П.п.п. – потери при прокаливании; An – номер плагиоклаза; DS – усредненная степень серпентинизации, рассчитанная по потерям при прокаливании и плотности породы; Mt – содержание ферромагнитного компонента в расчете на магнетит; FeO\* = FeO + 0.9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Не опр. – не определялось. Концентрации V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, ZnO и K<sub>2</sub>O в лерцолите и силикатах рассчитаны по данным ICP-MS, остальные определены классическим химическим анализом в Полевской лаборатории УТГУ МинГеО СССР. Состав минералов определен микрорентгеноспектральным анализом на микроанализаторе CAMECA SX 100, аналитик В.Г. Гмыра.

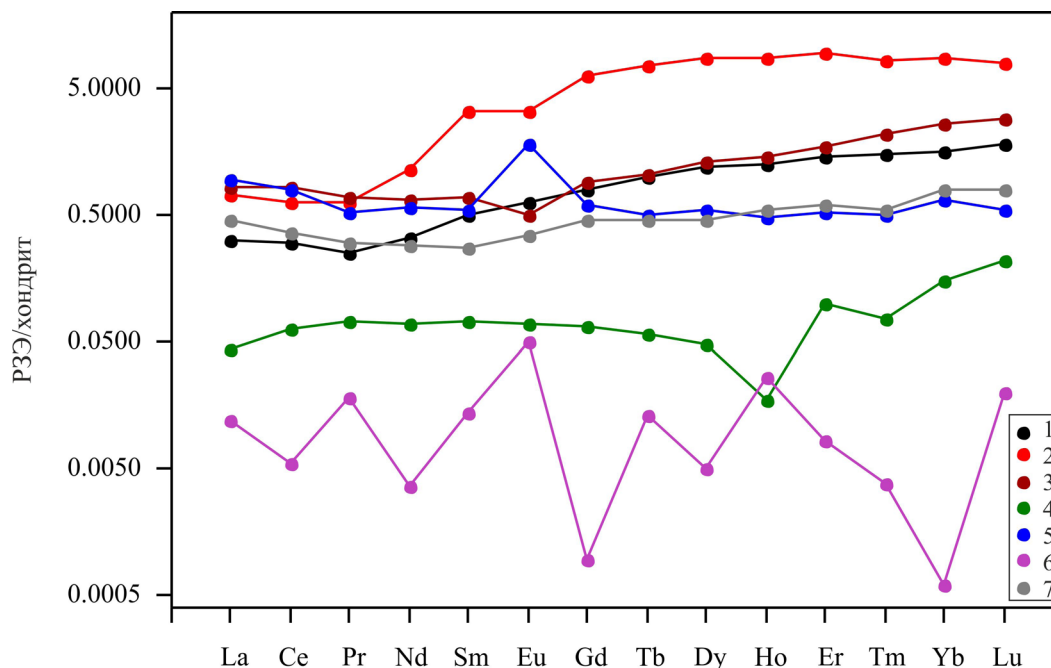
**Таблица 2.** Содержание редкоземельных элементов в сосуществующих минералах плагиоклазового лерцолита Нуралинского массива (г/т)

| РЗЭ | Порода | Срх         | Орх         | Ol          | Plag        | CrSp   | Ser         | П.о., мг/т | Δ, % |
|-----|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|-------------|------------|------|
| La  | 0.0792 | 0.1765 (19) | 0.2042 (37) | 0.0106 (6)  | 0.2377 (15) | 0.0029 | 0.1122 (24) | 1.00       | +11  |
| Ce  | 0.1946 | 0.4085 (18) | 0.5449 (40) | 0.0405 (9)  | 0.5164 (13) | 0.0036 | 0.2364 (20) | 1.00       | +8   |
| Pr  | 0.0245 | 0.0621 (20) | 0.0672 (38) | 0.0069 (12) | 0.0514 (10) | 0.0018 | 0.0295 (19) | 0.40       | +14  |
| Nd  | 0.1601 | 0.5387 (32) | 0.3117 (32) | 0.0326 (10) | 0.2717 (10) | 0.0017 | 0.1376 (16) | 0.40       | –1   |
| Sm  | 0.0781 | 0.5175 (58) | 0.1091 (21) | 0.0110 (7)  | 0.0860 (6)  | 0.0021 | 0.0426 (9)  | 1.00       | +8   |
| Eu  | 0.0363 | 0.1945 (53) | 0.0289 (13) | 0.0041 (6)  | 0.1043 (17) | 0.0029 | 0.0203 (11) | 1.00       | –4   |
| Gd  | 0.1643 | 1.3093 (67) | 0.1864 (16) | 0.0134 (4)  | 0.1224 (4)  | 0.0002 | 0.0938 (10) | 0.10       | +11  |
| Tb  | 0.0382 | 0.2895 (70) | 0.0401 (16) | 0.0022 (3)  | 0.0190 (3)  | 0.0005 | 0.0170 (8)  | 0.10       | +2   |
| Dy  | 0.3004 | 2.2291 (70) | 0.3328 (18) | 0.0122 (2)  | 0.1385 (3)  | 0.0013 | 0.1183 (7)  | 0.30       | 0    |
| Ho  | 0.0709 | 0.5023 (68) | 0.0814 (19) | 0.0030 (2)  | 0.0278 (2)  | 0.0015 | 0.0307 (8)  | 0.40       | –2   |
| Er  | 0.2371 | 1.5561 (65) | 0.2953 (21) | 0.0168 (4)  | 0.0866 (2)  | 0.0014 | 0.0995 (8)  | 0.30       | –5   |
| Tm  | 0.0390 | 0.2183 (60) | 0.0567 (27) | 0.0020 (3)  | 0.0129 (2)  | 0.0001 | 0.0143 (8)  | 0.01       | –13  |
| Yb  | 0.2660 | 1.4112 (54) | 0.4397 (28) | 0.0248 (5)  | 0.1070 (2)  | 0.0001 | 0.1345 (10) | 0.03       | –7   |
| Lu  | 0.0463 | 0.2025 (50) | 0.0746 (31) | 0.0056 (7)  | 0.0140 (2)  | 0.0005 | 0.0198 (10) | 0.10       | –17  |

Примечание. Срх – клинопироксен, Орх – ортопироксен, Ol – оливин, Plag – плагиоклаз, CrSp – хромшпинель, Ser – серпентин; П.о. – предел обнаружения. В скобках указана доля минерала в “бюджете” элемента, %. Δ – разность между суммой концентраций элемента, рассчитанных по минеральному балансу, и его концентрацией в породе по прямому определению.

мыты тридистиллированной водой. Подобная процедура была использована и для хромшпинели, но выщелачивание в горячей HCl длилось 24 ч. Фракции оливина обработаны в холодной HCl (2 N) в течение 10 мин. Затем силикаты переведены в раствор в смеси HClO<sub>4</sub> и HF. Хромшпинель растворена в горячей смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub> в течение 2 недель.

Анализы на РЗЭ проведены с использованием ICP-MS масс-спектрометра Elan 9000 в ЦКП “Геоаналитик” УрО РАН. Пределы обнаружения элементов приведены в табл. 2. Выбор классического “мокрого” метода ICP-MS-анализа обусловлен тем, что относительно менее чувствительный локальный метод лазерной абляции, как прави-



**Рис. 1.** Спектры распределения нормированных по хондриту [7] РЗЭ в сосуществующих минералах плагиоклазового лерцолита Нуралинского массива.

1 – порода, 2 – клинопироксен, 3 – ортопироксен, 4 – оливин, 5 – плагиоклаз, 6 – хромшпинель, 7 – лизардит.

ло, не позволяет оценить концентрации всей группы редкоземельных элементов в оливин – главном породообразующем минерале лерцолитов, а также в хромшпинели [1, 8, 9]. Кроме того, локальный анализ не может характеризовать усредненный состав РЗЭ в минералах разных генераций, слагающих порфировкластические лерцолиты, что особенно важно при расчетах масс-балансов.

Массовые доли сосуществующих оливина и пироксенов рассчитаны по химическому анализу лерцолита, содержание плагиоклаза и хромшпинели – по подсчетам в шлифах.

#### СПЕКТРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ МЕЖДУ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ МИНЕРАЛАМИ

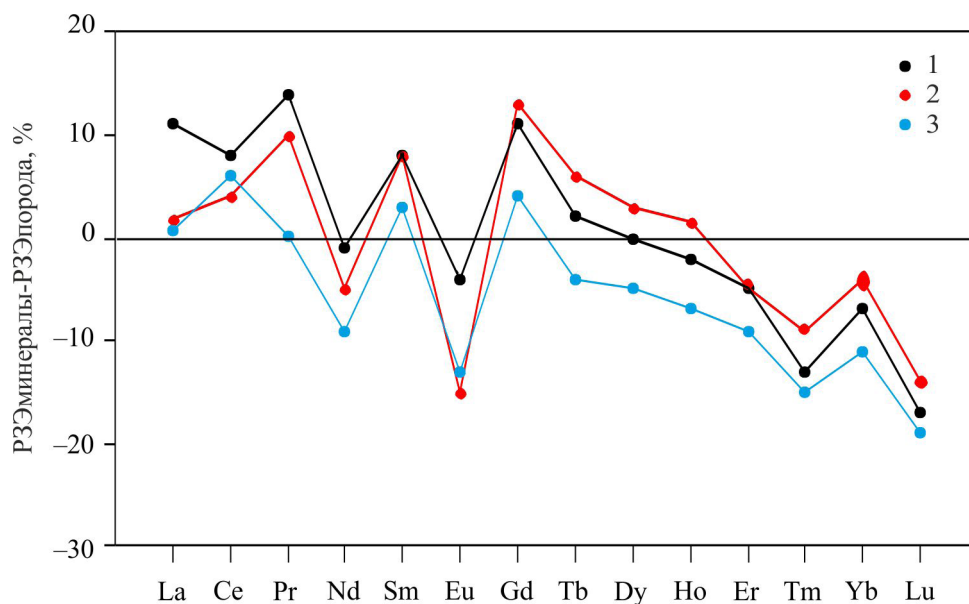
В табл. 2 приведены составы РЗЭ в лерцолите и слагающих его минералах, на рис. 1 – нормированные по хондриту спектры распределения РЗЭ. По нормированным концентрациям РЗЭ минералы можно разделить на четыре группы: 1) клинопироксен ( $C1 \times 5$ ); 2) ортопироксен, плагиоклаз и серпентин ( $C1 \times (0.5-2)$ ); 3) оливин ( $C1 \times 0.05$ ) и 4) хромшпинель ( $C1 \times 0.005$ ). Эти данные в целом согласуются с оценками Ф.П. Леснова [1]. Обращает на себя внимание то, что содержание РЗЭ в породе в диапазоне Sm–Lu, **практически повторяя концентрации** этих элементов в ортопироксене, в области легких РЗЭ снижается, видимо, за счет уменьшения их количества в клинопироксене. Спектр concentra-

ций РЗЭ в серпентине располагается между ортопироксеном и оливином, что позволяет предположить, что эти минералы были источником РЗЭ в серпентине.

#### БАЛАНС РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАГИОКЛАЗОВОМ ЛЕРЦОЛИТЕ

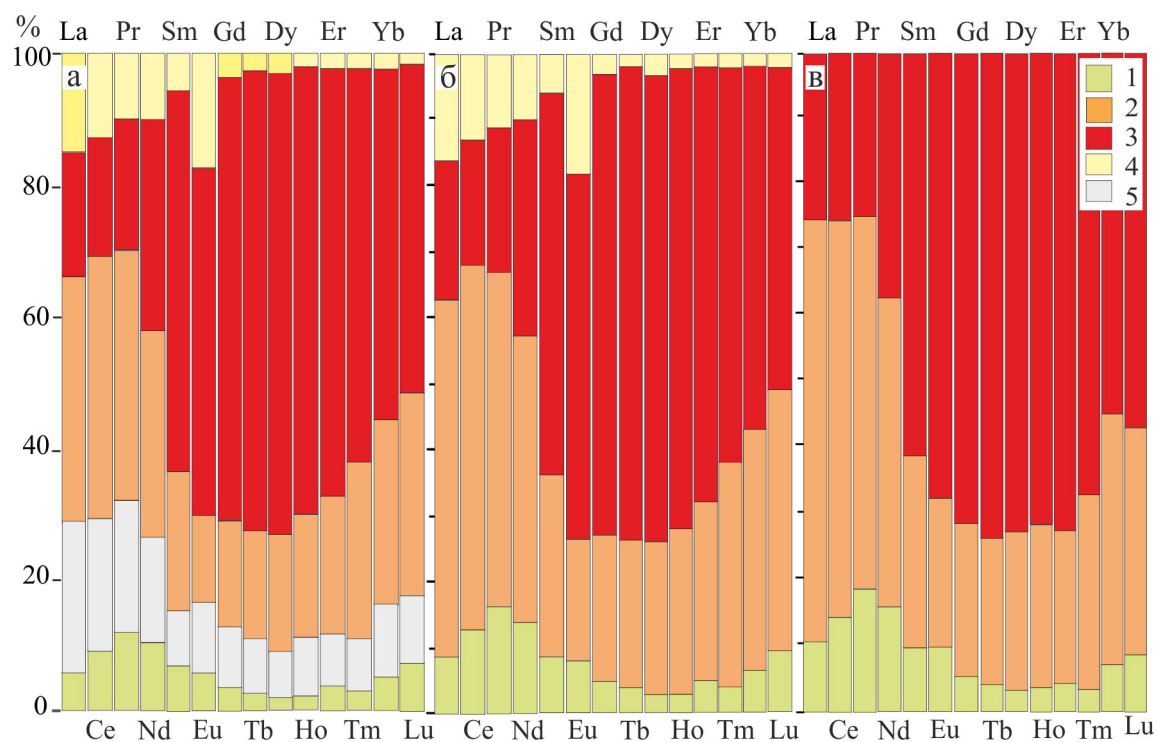
В изученном образце в целях оценки влияния на минеральный баланс РЗЭ плагиоклаза и серпентина рассчитаны три варианта: А – полный баланс с учетом всех минеральных фаз, Б – без учета серпентина, В – без учета плагиоклаза и серпентина. Для проверки корректности выполненных расчетов вычислены величины отклонений между суммарным вкладом каждого редкоземельного элемента и содержанием этого элемента в породе (см. табл. 2). Отклонения не превысили 20% (рис. 2).

Во всех вариантах баланса РЗЭ (рис. 3) ведущую роль играет клинопироксен. В полном балансе при 9%-м содержании в породе в нем заключено более 50% суммы РЗЭ; в ортопироксене (16 мас. % в породе) ~ 30% РЗЭ, на оливин (50 мас. %) и плагиоклаз (6 мас. %) приходится примерно одинаковая сумма РЗЭ – по 5%, в серпентине (19 мас. %) содержится около 10% РЗЭ, т.е. столько же, сколько составляет сумма оливина и плагиоклаза. Отчетливо прослеживается обратная картина в распределении редких земель между пироксенами: клинопироксены содержат максимум концентраций средних РЗЭ, ортопироксены – максимум легких РЗЭ.



**Рис. 2.** Разность между суммой концентраций элемента, рассчитанных по минеральному балансу, и его концентраций в породе.

1 – с учетом плагиоклаза и серпентина, 2 – без учета плагиоклаза, 3 – без учета серпентина.



**Рис. 3.** Баланс РЗЭ в плагиоклазовом лерцолите Нуралинского массива.

а – полный баланс, б – без учета серпентина, в – без учета серпентина и плагиоклаза; 1 – оливин, 2 – ортопироксен, 3 – клинопироксен, 4 – плагиоклаз, 5 – серпентин.

Ранняя серпентинизация плагиоклазового лерцолита незначительно искажает первичный баланс РЗЭ. При степени серпентинизации 19% на треть уменьшается доля “ортопироксе-

новых” и “оливиновых” РЗЭ (преимущественно легких), клинопироксен и плагиоклаз остаются не затронутыми процессом гидратации. Таким образом, подтверждаются петрографические на-

блюдения – серпентинизируются только оливин и ортопироксен.

Сопоставление расчета полного баланса с бесплагиоклазовым показывает, что источником РЗЭ для формирования плагиоклаза служили оба пироксена, прежде всего клинопироксен; оливин и хромшпинель в этом процессе не участвовали. Такая картина свидетельствует о перераспределении РЗЭ из пироксенов в плагиоклаз, что исключает его метасоматическое происхождение.

### ВЫВОДЫ

Впервые рассчитан полный минеральный баланс редких земель в плагиоклазовых лерцолитах. Он показал, что источником РЗЭ для образования плагиоклаза служили пироксены. Этот факт, наряду с ранее изученным поведением петрогенных элементов, свидетельствует об изохимическом характере трансформации шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые и исключает роль гипотетических расплавов в этом процессе, что следует учитывать при геодинамических построениях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект № 12-П-5-1020).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леснов Ф.П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Новосибирск: Гео, 2007. 403 с.
2. Чашухин И.С., Гмыря В.Г., Пальгужева Г.В. Томсонит – продукт океанической серпентинизации плагиоклазовых лерцолитов // Ежегодник-1992. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1993. С. 74–77.
3. Чашухин И.С., Уймин С.Г., Гмыря В.Г. О природе плагиоклазовых лерцолитов // Магматические и метаморфические образования Урала и их металлогения. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 38–53.
4. Чашухин И.С., Чердниченко Н.В., Адамович Н.Н. О поведении редких элементов при ранней серпентинизации ультрамафитов // Ежегодник-2011. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 159. 2012. С. 125–128.
5. Чашухин И.С., Чердниченко Н.В., Адамович Н.Н. Поведение редких элементов в ультрамафитах Урала: I. Регрессивный досерпентиновый метаморфизм // Ежегодник-2012. Тр. ИГГ УрО РАН, Вып. 160. 2013. С. 176–179.
6. Чашухин И.С., Чердниченко Н.В., Адамович Н.Н. Поведение редких элементов в ультрамафитах Урала: II. Прогрессивный метаморфизм петельчато серпентинизированных ультрамафитов // Ежегодник-2012. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 160. 2013. С. 180–182.
7. Evensen N.M., Hamilton P.J., O'Nions R.K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1978. V. 42. P. 1199–1212.
8. Garrido C.J., Bodinier J.-L., Alard O. Incompatible trace element partitioning and residence in anhydrous spinel peridotites and websterites from the Ronda orogenic peridotite // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 181. P. 341–358.
9. Rampone E., Piccardo G.B., Vannucci R. et al. Subsolvus reactions monitored by trace element partitioning: the spinel- to plagioclase-facies transition in mantle peridotites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. V. 115. P. 1–17.