

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

С. Г. СКУБЛОВ

ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В
ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ
МИНЕРАЛАХ



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
«НАУКА»
2005

УДК 550.4
ББК 26.30
С46

Скублов С. Г.

Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. – СПб.: Наука, 2005. – 147 с. 42 ил.

ISBN 5-02-025076-7

В книге приведены результаты систематического исследования геохимии редкоземельных элементов в породообразующих минералах метаморфических комплексов с использованием современных методов, в том числе ионного микронзонда. На основе анализа этих данных предложено использовать особенности распределения редкоземельных элементов в метаморфических минералах для определения последовательности минералообразования, выделения этапов метаморфизма и оценки их относительной продолжительности.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов, занимающихся проблемами геохимии, минералогии и метаморфической петрологии.

Рецензенты: *А. Б. Вревский, Н. Г. Бережная*

Научное издание

Скублов Сергей Геннадьевич

Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах

Книга печатается с оригинал-макета, подготовленного автором

Редактор издательства *Т. П. Жукова*

Лицензия ИД № 02980 от 06 октября 2000 г.

Подписано к печати 15.08.05. Формат 60 х 84/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 8.7.

Уч.-изд. л. 9.3. Тираж 300 экз. Тип. зак. № 48b.

Отпечатано в Издательстве политехнического университета
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29



ISBN 5-02-025076-7

© С. Г. Скублов, 2005

© Издательство «Наука», 2005

ВВЕДЕНИЕ

Свыше 70% земной коры затронуто в той или иной степени процессами метаморфизма (Grauch, 1989). Метаморфические процессы отражаются прежде всего в составе минералов по главным и редким элементам. За последние несколько десятков лет особенности состава метаморфических минералов по главным элементам легли в основу термобарометрии и реконструкции P-T-трендов метаморфизма (Spear, 1993). Однако метаморфические минералы, возможно за исключением граната, еще плохо изучены в отношении содержания и распределения редкоземельных (РЗЭ) и редких элементов (Kretz et al., 1999; Леснов, 2001a, 2001b; 2002a, 2002b). Особенно это заметно по сравнению со степенью изученности минералов из магматических пород, геохимия которых широко используется в определении коэффициентов распределения кристалл–расплав и кристалл–флюид, моделировании процессов плавления и кристаллизации магматических пород, изучении глубинных мантийных процессов и других вопросов петрогенезиса (Griffin et al., 1996; Sobolev, 1996; O'Reilly, Vannucci, 2004). Как показало массовое внедрение в последнее время методов локального микроанализа геохимии минералов (ионный и протонный микрозонд, лазерная абляция с индуктивно-связанной плазмой), распределение редких и редкоземельных элементов в минералах подчиняется закону распределения Генри и является функцией температуры и давления (Green, 1994).

Варьирующие по химическим свойствам редкие элементы характеризуются широким разбросом содержаний и часто отчетливыми зональными профилями распределения в метаморфических минералах и потому являются более чувствительными по сравнению с главными элементами, индикаторами обстановок кристаллизации, более поздней перекристаллизации и наложенных процессов (Hickmott, 1988 и др.). Геохимически сходные РЗЭ особенно перспективны в качестве петрогенетических индикаторов, потому что размеры ионного радиуса у них систематически варьируют, а Eu-аномалия в минералах может свидетельствовать об окислительно-восстановительных условиях кристаллизации. Относительно медленные скорости диффузии редкоземельных и редких элементов, их контрастное распределение между метаморфическими минералами, чувствительность при низких концентрациях даже к незначительным изменениям температуры и давления и протекающим реакциям позволяют им отражать метаморфическую историю породы, не фиксируемую по главным элементам.

Необходимость систематического исследования геохимии метаморфических минералов обусловлена еще и тем, что современные методы исследования подтверждают значительную роль неравновесных процессов кристаллизации и случаев открытости системы в отношении ряда элементов (метасоматизма), что усложняет применение классической термобарометрии по главным элементам (Carlson, 2002; Baumgartner, 2004).

В основу монографии положены материалы, полученные автором в процессе изучения петрологии, эволюции метаморфизма и геохимии минералов нюрундуканского, лапландского, беломорского и кейвского метаморфических комплексов. Кроме того, автор использовал в работе материалы и коллекции Г. М. Друговой, Н. Е. Козлова, Т. П. Щегловой, Н. И. Московченко, А. В. Кротова и Ш. К. Балтыбаева. Определения РЗЭ в минералах выполнены на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ИМИ РАН), методами ИНАА (ИГГД РАН) и ICP-MS (ФГУП ЦККВ). Изотопно-геохимические исследования проведены в ЦИИ ВСЕГЕИ по цирконам на SHRIMP II. Автор считает приятным долгом поблагодарить С. Г. Симакина, Е. В. Потапова, А. А. Кольцова, М. Д. Толкачева, М. Р. Павлова, О. А. Яковлеву, Л. Г. Порицкую, Е. Л. Пролетарскую, Л. А. Иванову, Г. В. Платонову, А. В. Антонова, Н. В. Маслову, оказавшим большую помощь в аналитических работах. Автор искренне благодарен А. Б. Вревскому, Т. П. Щегловой, Л. К. Левскому, Ю. Д. Пушкареву, Н. И. Московченко, М. Д. Крыловой, Т. А. Мысковой, П. Я. Азимову (ИГГД РАН), Н. Е. Козлову (ГИ КолНЦ РАН), К. И. Лохову, Н. Г. Бережной, С. Л. Преснякову (ЦИИ ВСЕГЕИ), с которыми его связывали совместные исследования на разных стадиях выполнения работы и чьи советы и консультации были весьма полезны при подготовке настоящей работы. Особую признательность и благодарность автор выражает своему учителю и постоянному участнику совместных исследований геохимии минералов Галине Михайловне Друговой, не оценимая помощь которой во многом способствовала написанию монографии.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕОХИМИИ РЗЭ В МИНЕРАЛАХ

Интенсивные исследования в области геохимии РЗЭ в минералах, которые ведутся в течение последних 20 лет, привели к значительным достижениям в области геохимии и петрологии. Эти исследования сконцентрированы на изучении магматических породообразующих минералов, экспериментальных исследованиях распределения РЗЭ в системах кристалл–кристалл, кристалл–расплав и кристалл–флюид. Помимо значительного банка данных по коэффициентам распределения РЗЭ между минералом и расплавом сравнительно недавно была создана теория деформации кристаллической решетки, позволяющая рассчитывать коэффициенты распределения с учетом эластичности и размеров кристаллохимических позиций (Blundy, Wood, 1994). Развитие современных аналитических методов позволило изучить типы и механизмы фракционирования редкоземельных элементов, на настоящий день являющихся основными маркерами геохимических и петрогенных процессов (Bau, Dulski, 2003). Данные по геохимии минералов несут зачастую единственную информацию о геохимии литосферной мантии, глубинном метасоматизме, эволюции и взаимодействии карбонатных и силикатных расплавов, происхождении эклитов (O'Reilly, Vannucci, 2004).

В настоящей главе приведены основные определения и особенности геохимии РЗЭ, имеющие отношение к их вхождению в породообразующие минералы; общая сравнительная характеристика методов исследования геохимии минералов; история исследования, рубежи которой соответствуют вводу новых методов, что и определило такую последовательность разделов. Затрагивая огромную область геохимических знаний, мы допускали некоторую схематичность в изложении материала (например, термодинамика редких элементов, характеристика методов исследования), приводя подробные ссылки на первоисточники.

1.1. Теоретические основы геохимии РЗЭ в минералах

Вопросы терминологии. Среднее число минералообразующих элементов, входящих в эмпирические формулы минералов Земли, составляет 4,7, для сложных силикатов (амфиболов, пироксенов, слоистых силикатов) это число увеличивается до 8 – Ca, Mg, Fe, Al, Si, O, H, K или Na (Чесноков, 2000). Такие элементы называются **главными (major)**, их содержание в минерале превышает, как правило, 1 мас. %. На долю главных элементов приходится примерно 96,3 мас. % земной коры. **Редкими (trace)** элементами считаются те, которые не влияют на стехиометрию минеральной фазы, а изменение их количества – на стабильность минерала (White,

2001). Содержание редких элементов в минерале условно не превышает 0.1 мас. % или 1000 ppm (г/т). Нижняя граница содержания редких элементов в минералах сдерживается современным состоянием аналитических методов на уровне десятков ppb – нескольких ppm для различных элементов. Также для редких элементов в литературе используются или использовались менее распространенные синонимы: второстепенные, рассеянные, малые элементы, микрокомпоненты, элементы-примеси и др. В настоящее время к **малым (minor)** элементам относят элементы с содержанием в интервале 0.1-1.0 мас. %. Примером малых элементов могут служить Ti, Mn, P, S. Часто малые элементы рассматривают совместно с редкими, не выделяя их в отдельную группу. В настоящей работе мы также не разделяем специально эти группы элементов. Можно сказать, что условной границей между главными и редкими элементами является возможность уверенного определения содержания на стандартном электронном микронде. Исследование геохимии редких элементов в минералах требует использования специальных методов, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

Естественно, разделение элементов на группы носит условный характер. Для каждого конкретного минерала будут «свои» главные, малые и редкие элементы. Так, для кварца редкими элементами, диагностируемыми современными методами, являются Li, Al, Ti, Na, K, Fe (Müller et al., 2003). Для амфибола половина этих элементов будет главными, остальные – редкими и малыми.

Законы распределения редких элементов в минералах. Существует несколько механизмов вхождения редких элементов в минерал-хозяин (Шоу, 1969). Мы не рассматриваем здесь механические примеси минеральных фаз и сростания с другими минералами, а также возможность концентрации редких элементов в микроскопических межзерновых фазах, связанных со специфическими метасоматическими процессами (Condie et al., 2004). Редкие элементы могут присутствовать в минерале в результате следующих процессов.

1. **Поверхностная адсорбция**, когда чужеродные ионы удерживаются в диффузионном слое на поверхности минерала (Suzuki, 1987). Она важна, если минерал-хозяин представляет собой агрегат очень мелких зерен.

2. **Окклюзия** с адсорбцией примесей с поверхности, в том числе в виде флюидных и расплавных включений, и последующим их перекрытием слоями кристаллической структуры. Окклюзия может оказывать влияние при высокой скорости роста минерала (Watson, 1996).

3. **Образование твердых растворов** – наиболее общим является случай, когда редкий элемент замещает главный в регулярной кристалло-

химической позиции решетки минерала; менее распространен вариант, когда редкий элемент занимает позицию между регулярными узлами кристаллической решетки минерала-хозяина (McIntire, 1963). Образование твердых растворов редких элементов в минералах подчиняется законам равновесной термодинамики, что было неоднократно подтверждено наблюдениями над природными системами и экспериментальными работами (Green, 1994; и др.). Изоморфизм может происходить по схемам прямого замещения, двойного замещения и/или создания вакансий (Iiyama, Volfinger, 1976; и др.). Помимо изоморфизма в его классическом понимании также разрабатывается понятие **эндокриптии** как явление размещения атомов примесного элемента в реальной несовершенной структуре кристалла-хозяина с учетом дефектов (Таусон, 1998, 2005; и др.).

Распределение редких элементов в минерале и расплаве (растворе), из которого минерал кристаллизуется, подчиняется определенной закономерности при достижении равновесия в системе (McIntire, 1963). Фундаментальный закон, который контролирует распределение элемента между сосуществующими фазами, известен как **закон Бертелло–Нернста** или **закон Нернста** (Berthelot, 1872; Nernst, 1891). Согласно этому закону, при равновесии отношение концентрации редкого элемента (компонента) в твердом теле (в нашем случае минерал) к его концентрации в растворе/расплаве является постоянной величиной. Эта постоянная величина (константа) называется **коэффициентом распределения** и является функцией температуры и давления, но не концентрации редкого элемента (до определенного предела его содержания). Значение константы также не зависит от наличия других редких элементов (компонентов) в системе до тех пор, пока они присутствуют в малых количествах. Значительные изменения в составе фаз приводят к изменению величины коэффициента распределения. Этот закон был перенесен на распределение редких элементов между сосуществующими минералами, в том числе в метаморфических породах (Kretz et al., 1999; Yang et al., 1999; и др.); и между фенокристами и вмещающей их матрицей породы (Schnetzer, Philpotts, 1970).

Закон, установленный У. Генри в 1803 г., который описывает растворимость газа в жидкости, стал позднее известен как частный случай более общего закона Нернста. **Закон Генри** – при постоянной температуре и невысоких давлениях растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. Из закона Генри вытекают важные следствия: отношение концентрации растворенного газа в жидкости к концентрации его над раствором при постоянной температуре есть величина постоянная; объем растворенного газа не зависит от внешнего давления, так как с увеличением давления возрастает в одинаковое число раз как концентрация растворенного газа, так и концентрация

газа над раствором. С дальнейшим развитием термодинамики закон разбавленных растворов Генри был распространен на распределение микрокомпонентов между сосуществующими фазами (Рябчиков, 1965; и др.). В обобщенной форме закон Генри определяет, что в бесконечно разбавленных растворах активности компонентов прямо пропорциональны их концентрациям (O'Nions, Powell, 1977). Применительно к минералам и равновесным с ними расплавам это означает, что коэффициенты распределения для редких элементов между минералом и расплавом являются постоянными величинами и зависят не от изменения концентрации редких элементов, а от температуры, в меньшей степени, – давления (White, 2001).

Проблема выполнения закона Генри для редких элементов в области низких концентраций решалась на протяжении десятков лет. Такое внимание было обусловлено тем, что геохимическое моделирование происхождения, эволюции расплавов и пород основывается во многом на предположении, что распределение редких элементов между сосуществующими минералами и расплавами/флюидами следует закону Генри. Многочисленные экспериментальные работы по пороодообразующим минералам показали, что в интервале концентраций 1–1000 ppm закон Генри, как правило, выполняется, а на уровне процентов действует крайне редко и только для элементов с сильным кристаллохимическим родством к главному замещаемому катиону (Mysen, 1978). Дефекты в кристаллической решетке могут вызывать некоторое отклонение от закона Генри, в том числе для РЗЭ (Morlotti, Ottonello, 1982). Невыполнение закона Генри возможно для аксессуарных минералов, особенно кристаллизующихся в специфических геохимических обстановках. Такое нарушение закона Генри было установлено экспериментально для распределения РЗЭ между фторапатитом и расплавом, вызванное вакансиями Ca^{2+} и F^- вдоль оси c (Pan et al., 2003). В целом можно утверждать, что обнаруженные вначале ограничения в интервалах содержания по применению закона Генри, в основном для системы оливин–расплав по Ni (Mysen, 1979; Nabelek, 1980), являются следствием аналитических и экспериментальных ошибок и не подтверждаются современными аналитическими методами (Drake, Holloway, 1981; Ray et al., 1983; Beattie, 1993). Так, для оливина, равновесного с базальтовым расплавом, интервал действия закона Генри для Ni был расширен с 100–300 ppm до 10–60000 ppm (Drake, Holloway, 1981).

Графический способ представления коэффициентов распределения в зависимости от ионных радиусов редких элементов получил название «онума-грамма» по имени японского геохимика Н. Онума, установившего независимое влияние заряда ионов и их радиуса на коэффициенты распределения (Onuma et al., 1968). Плавные параллельные линии, соединяющие одинаково заряженные ионы на онума-грамме, имеют форму парабол.

Вершина этих парабол соответствует размеру кристаллохимической позиции, в которую изоморфно входят редкие элементы. Такая закономерность свидетельствует о вхождении редких элементов преимущественно в регулярные кристаллохимические позиции. Исследования Н. Онумы были развиты Дж. Бланди и Б. Вудом, разработавшими **теорию деформации кристаллической решетки**, позволяющую вычислить концентрации всех одинаково заряженных катионов в расплаве, если известны их концентрации в кристалле, коэффициент распределения для одного элемента, модули упругости Юнга и размер кристаллохимических позиций в минерале (Blundy, Wood, 1994, 2003; Wood, Blundy, 2002; и др.). Эта термодинамическая модель, подтвержденная экспериментальными работами, основывается на предположении, что кристаллическая структура (эластичность и размер кристаллохимической позиции) в равновесии с расплавом определяет коэффициенты распределения кристалл/расплав, а состав расплава имеет подчиненное значение. Элементы с близкими ионными радиусами и зарядами обычно обнаруживают одинаковое поведение в геохимических процессах. При исследовании геохимических особенностей магматических систем нередко проводится разделение элементов по их поведению при плавлении на мантийном уровне. Те элементы, которые остаются в минеральных фазах, называются **совместимыми** (compatible, коэффициент распределения K_D минерал/расплав $\gg 1$), в то время как элементы, преимущественно концентрирующиеся в расплаве, – **несовместимыми** (incompatible, $K_D \ll 1$) с решеткой минералов и переходящими в расплав при первой возможности (Интерпретация..., 2001). Наиболее несовместимыми являются высокозарядные и редкоземельные элементы (за исключением тяжелых ПЗЭ, которые являются совместимыми по отношению к гранату, и Eu^{2+} – к плагиоклазу).

Редкоземельные элементы (REE – rare earth elements, реже используется аббревиатура **TR**) представляют собой самую большую химически когерентную группу в Периодической таблице. В геохимии к ним относят лантаноиды от La (атомный номер 57) до Lu (атомный номер 71), а в ряде случаев и Y (атомный номер 39) – геохимический двойник Ho. Некоторые исследователи совместно с ПЗЭ рассматривают поведение Sc (атомный номер 21), близкого по свойствам к ПЗЭ элемента. От La к Lu происходит постепенное понижение ионного радиуса, что вызывает закономерное изменение физических и химических свойств ПЗЭ. К тяжелым ПЗЭ относят элементы от Gd до Lu, к легким ПЗЭ – от La до Nd, к средним ПЗЭ причисляют Sm и Eu. Средние ПЗЭ иногда не выделяют, рассматривая их в группе легких ПЗЭ (Lottermoser, 1992; и др.). Элемент Pm (атомный номер 61) не имеет долгоживущих изотопов (период полураспада не превышает 5 лет; White, 2001), поэтому он не присутствует в

природной обстановке и иногда вообще не учитывается на диаграммах распределения РЗЭ.

Изотопы и элементы с четными атомными номерами в целом более распространены в природе по сравнению с нечетными номерами, потому что ядра с одинаковым количеством протонов и нейтронов более стабильны. Эта закономерность известна как **правило Оддо-Харкинса** (Harkins, 1917). Поэтому при построении спектров распределения РЗЭ их концентрации нормируют на соответствующий стандарт, чтобы исключить эффект правила Оддо-Харкинса, и используют логарифмический масштаб. Спектры распределения РЗЭ в минералах нормируют, как правило, на состав хондрита С1. Состав хондрита несколько отличается по данным разных авторов, но при логарифмировании эти различия незначимы. В данной работе состав хондрита С1 был заимствован (McDonough, Sun, 1995). Значительная часть нормированных графиков распределения РЗЭ в породах и минералах носит плавный закономерный характер (понижение или увеличение содержания тяжелых РЗЭ, или плоский профиль), связанный с понижением ионного радиуса РЗЭ^{3+} с ростом атомного номера. Однако пологий профиль графиков распределения РЗЭ может усложняться в результате проявления тетрадного эффекта, Се- и Еu-аномалии.

Поскольку тяжелые РЗЭ имеют большое отношение заряда к ионному радиусу, их потенциал ионизации выше и химические связи сильнее, чем у легких РЗЭ. Скачок в потенциалах ионизации между третьим и четвертым элементом в ряду РЗЭ (Nd-Sm), в значении потенциала для седьмого элемента (Gd), и между десятым и одиннадцатым элементами (Ho-Er) вызван наполнением электронами 4f-уровня и известен как **тетрадный эффект** (Nugent, 1970; и др.). Название тетрадного эффекта связано с разделением РЗЭ на четыре субгруппы-тетрады по четыре элемента в каждой: La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu. В пределах каждой тетрады профиль распределения РЗЭ имеет свой характер, накладываемый на общий линейный профиль фракционирования РЗЭ (Вау, 1996; и др.). Наиболее четко тетрадный эффект выражен между Gd и Tb, где носит название «Gd-разрыва» (Lottermoser, 1992). Тетрадный эффект бывает выражен, помимо морской воды и связанных с ней осадков, как в породах – гранатоидах, пегматитах, гидротермалитах, так и в минералах из них; по форме проявления он делится на М-тип с выпуклым профилем РЗЭ в тетрадах и зеркальный по отношению к нему W-тип с вогнутым профилем (Takahashi et al., 2002). Проявление тетрадного эффекта в породах, в основном в гранитоидах, и минералах из них вызывает взаимодействие расплавов с «водной обстановкой» – высокотемпературными водными флюидами и гидротермальными растворами (Lee et al., 1994; Irber, 1999; Tang, Liu, 2002).

Лабораторными исследованиями было установлено, что РЗЭ могут находиться в двухвалентном (Ce, Nd, Sm, Eu, Tm, Yb), трехвалентном (все РЗЭ) и четырехвалентном (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) состояниях (Moeller, 1963; и др.). В природе мы наблюдаем в основном все РЗЭ в трехвалентной форме, а также Ce в четырехвалентной и Eu в двухвалентной форме. Окисление Ce до четырехвалентной формы уменьшает его ионный радиус, а восстановление Eu до двухвалентной формы увеличивает его ионный радиус, что выбивает их из когерентного ряда РЗЭ и приводит к образованию соответствующих аномалий в минералах и породах. Величина аномалии выражается в численной форме как нормированное отношение действительного содержания элемента к его предполагаемому в случае отсутствия аномалии, определяемому по соседним РЗЭ:

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_\text{N}/(\text{Sm}_\text{N}\times\text{Gd}_\text{N})^{1/2}; \text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_\text{N}/(\text{La}_\text{N}\times\text{Pr}_\text{N})^{1/2}.$$

Eu-аномалия довольно часто встречается в минералах – в плагиоклазах она положительная, в других породообразующих минералах, как правило, наблюдается отрицательная Eu-аномалия (Pride, Muecke, 1981; и др.). Eu^{2+} является высоко совместимым катионом по отношению к плагиоклазу (McKay, 1989), а его вхождение в плагиоклаз, помимо близости ионного радиуса Eu^{2+} и размера позиции, облегчается совместным изоморфизмом (камуфлированием) со Sr^{2+} (Pan, Fleet, 1996a). Кроме окислительно-восстановительных условий (фугитивности кислорода) на переход $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ оказывают влияние температура флюида и, в меньшей степени, его pH (Bau, 1991). При восстановительных условиях двухвалентный катион Eu быстрее переносится флюидом через поры, чем другие трехвалентные РЗЭ (Möller, 1997). В этом случае на появление и величину Eu-аномалии влияет соотношение содержания РЗЭ в породе и во флюиде. Состав флюида (хлоридный или фторидный) также влияет на то, какой катион Eu будет преимущественно присутствовать во флюиде и твердой фазе (Колонин, Широносова, 2001). Влияние давления на Eu-аномалию было отмечено для метаморфических гранатов, у которых с ростом давления, по мнению авторов, увеличивалась отрицательная Eu-аномалия (Bea et al., 1997). Положительная Eu-аномалия может наследоваться клинопироксеном от расплава (Mazzucchelli et al., 1992a), биотитом – от вмещающих пород (Скублов, Другова, 2004a).

Ce-аномалия встречается в минералах гораздо реже. В основном она отмечается для морских обстановок и осадков – положительная в мелководных участках и отрицательная в глубоководных районах (Strekopytov, 1997; и др.). Отрицательная Ce-аномалия в минералах вулканического происхождения объясняется смешением различных субстанций (магма, летучие вещества, поверхностная вода) в процессе вулканической деятельности (Kempe et al., 1997); в гранатах из мантийных перидотитов – воздей-

ствием флюидов, связанных с осадочными породами (Zheng et al., 2004). Отрицательная Се-аномалия также была зафиксирована в биотитах из зон расланцевания, обеспечивающих транспортировку флюидов (Cismasu et al., 2002). Положительная Се-аномалия характерна для магматических цирконов и объясняется присутствием Ce^{4+} в расплаве при соответствующих значениях фугитивности кислорода (Hoskin, Schaltegger, 2003). Одновременное присутствие положительной Се-аномалии и отрицательной Еu-аномалии в цирконах является определенным парадоксом и может быть объяснено фракционированием плагиоклаза, который обедняет расплав Еu до или во время кристаллизации циркона (Snyder et al., 1993; Hoskin, 1998; Hoskin et al., 2000).

Мобильность РЗЭ является крайне сложным вопросом: несмотря на то, что в пользу инертности и устойчивости редкоземельных элементов к процессам метаморфизма, гидротермальным и прочим наложенным процессам существует масса доказательств, не меньшее количество фактов свидетельствует об их подвижности в этих же обстановках. Из литературного обзора этих исследований (Grauch, 1989; Lottermoser, 1992) вытекает следующая закономерность: РЗЭ наиболее мобильны при гидротермальных и метасоматических процессах (Колонин и др., 2001), менее мобильны при низко- и умеренно температурном метаморфизме (Hellman et al., 1979; Ague, 2001), и условно инертны при высокотемпературном метаморфизме (Muecke et al., 1979; Гильберт и др., 1988; Bingen et al., 1996; и др.). РЗЭ мобильны в зонах деформаций и расланцевания (shear-зонах), благоприятных для миграции флюидов, рН и химизм которых создают условия для образования и транспортировки сложных комплексных соединений РЗЭ с карбонатными, фосфатными и сульфатными лигандами во флюиде (Ague, 2001; Rolland et al., 2003). Также установлена мобильность легких РЗЭ в обстановках низкоградиентного метаморфизма зон субдукции при отсутствии мобильности тяжелых и средних РЗЭ на дистанциях свыше нескольких сантиметров (Tribuzio et al., 1996). Тяжелые РЗЭ легче образуют фторидные комплексы, легкие РЗЭ – хлоридные; при обычных рН-условиях тяжелые и легкие РЗЭ одинаково сильно образуют соединения с гидроксидом (Naas et al., 1995). В отсутствии фторидных, карбонатных и фосфатных лигандов возможна миграция РЗЭ гидротермальными флюидами с большим количеством восстановленной серы, связанной с сульфидной минерализацией (Giere, 1993). Тем не менее для значительного изменения характера распределения РЗЭ в породе и минералах требуется превышение объема флюида на два-три порядка по сравнению с обычным объемом или сильно проявленный инфильтрационный метасоматизм (Вау, 1991). Имеются примеры транспортировки фторидных комплексов РЗЭ при гранулитовом метаморфизме, фиксируемой по кристаллизации до 10

об. % фторапатита в основных кристаллосланцах комплекса Кветико (Pan, Fleet, 1996b). Для гранулитов комплекса Адирондак с «обычным» минеральным составом мобильность РЗЭ фиксируется уже только на дистанции в несколько сантиметров (Seifert, Chadima, 1989). Даже в условиях зеленосланцевой фации зонального метаморфического комплекса мобильное поведение РЗЭ (обогащение тяжелыми РЗЭ) было установлено только в пределах дециметра вокруг кварцевых прожилков, а в зоне амфиболитовой фации участок обогащения РЗЭ был в два раза меньше (Ague, 2001).

Существует несколько критериев для установления обогащения породы редкими и редкоземельными элементами: повышенное содержание этих элементов в минералах, для которых они совместимы; увеличение модального количества этих минералов; появление новых минералов с высокими коэффициентами распределения для элементов, которые подверглись транспортировке (Sorensen, Grossman, 1989).

Изоморфное вхождение РЗЭ в силикаты связано прежде всего с замещением Са и определяется в первую очередь кристаллохимическими факторами – размером позиции, которую занимает Са в структуре минерала, наличием нескольких неэквивалентных позиций Са. На втором месте стоят внешние геохимические и термодинамические факторы среды минералообразования (Fleet, Pan, 1995; Pan, Fleet, 1996a; и др.). Термодинамические расчеты для гранатов определили верхнюю границу суммы РЗЭ, которая допускает смешивание твердых растворов главных и редкоземельных минералов граната, в несколько сотен ppm, а предельную растворимость Y в чистом пиропе – как 300 ppm (Moretti, Ottonello, 1998). Результаты исследования зональных метаморфических гранатов на ионном микрозонде не выявили значения суммы РЗЭ более 340 ppm, минимальные значения соответствовали 10 ppm (Скублов, Другова, 2004в). Содержание Y в пиральспитовых гранатах может достигать до 1000 ppm (Скублов, Другова, 2004в), по некоторым данным - до 3000 ppm и выше (Lanzirotti, 1995; Pyle, Spear, 1999b). Аналогично для кальциевых амфиболов эмпирически был установлен верхний порог вхождения для суммы РЗЭ около 300 ppm, а их минимальное суммарное содержание в пределах 5–10 ppm (Другова, Скублов, 2003; Скублов, Другова, 2004в).

1.2. Методы исследования геохимии РЗЭ в минералах

Высококчувствительные методы анализа вещества, в том числе геологического, различаются прежде всего по своим физико-химическим принципам – общепринятым является подразделение методов на спектроскопические, масс-спектрометрические и близкие к ним ядерно-физические и радиохимические методы (Новый справочник..., 2004). С точки зрения пользователя этих методов, когда на первом месте стоит дальнейшая

интерпретация полученных значений содержания элементов, более актуальным являются то, в каком виде минерал должен быть подготовлен к исследованию, точность метода, пределы обнаружения тех или иных элементов, доступность метода и др. Методы, используемые при исследовании геохимии минералов, можно условно разделить на две группы: валовые методы, когда анализируется монофракция минерала, и локальные методы с определением содержания редкоземельных и редких элементов *in situ*.

Валовые методы. Методы, применяемые для исследования геохимии пород, могут также использоваться и при анализе монофракций минералов. Естественно, подразумевается, что монофракция анализируемого минерала отобрана с максимально возможной чистотой. Это требование усложняет использование валовых методов, поскольку минимальное количество монофракции минерала может достигать для некоторых методов 1000 мг. Ниже будут рассмотрены основные валовые методы, которые использовались при изучении геохимии минералов, по степени их значимости и представительности опубликованных данных по минералам.

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА, INAA – в англоязычной литературе) — метод элементного анализа вещества, основанный на активации ядер атомов и исследовании образовавшихся радиоактивных изотопов (Щулепников, 1988). Он основан на анализе радиоактивных изотопов, которые образуются в образце под воздействием облучения тепловыми нейтронами. Наиболее распространенным является анализ β -излучения образовавшихся изотопов с энергией квантов от 0.1 до 2.5 МэВ. Это излучение регистрируется литиево-германиевым детектором и анализируется многоканальным анализатором. Затем определяют порядковые номера и массовые числа образовавшихся радионуклидов по их периодам полураспада и энергиям излучения, которые табулированы. Активность образовавшегося радионуклида пропорциональна числу ядер исходного изотопа, участвовавшего в ядерной реакции. ИНАА – наиболее чувствительный метод химического анализа многих элементов периодической таблицы. Процедуры радиохимической пробоподготовки, при которой для концентрирования РЗЭ применяется экстракционная колоночная хроматография (Ishikawa et al., 2003), позволяют существенно снизить пределы обнаружения ряда элементов по сравнению с классическим методом ИНАА (Леснов, Гора, 1998). Только легкие элементы (такие, как В, О, N и С) не образуют изотопов, пригодных для исследования ИНАА. Минимальная навеска исследуемого вещества может составлять несколько миллиграмм. Себестоимость метода достаточно высока из-за привязки к источнику облучения, полный технологический процесс занимает много времени. Тем не менее аналитика по РЗЭ в

минералах, выполненная методом ИНАА, составляет до 20% общего объема (Леснов, 2002а и др.) и до сих пор не потеряла своей актуальности.

Метод изотопного разбавления (IDMS или ID-TIMS) основан на использовании индикатора – элемента, имеющего отличный от природного изотопный состав (применяются стабильные и радиоактивные изотопы, так называемые меченые атомы). Изменение изотопного состава природного элемента, обусловленное добавлением известного количества индикатора, позволяет вычислить содержание определяемого элемента. Метод обладает высокой чувствительностью и точностью, которая зависит от выбора оптимального соотношения элемента и индикатора-разбавителя (Vannucci et al., 1994; и др.). Применим для определения содержания любого элемента, состоящего из двух или более стабильных изотопов. Поэтому методом изотопного разбавления невозможно определить содержание ряда РЗЭ (Pr, Tb, Ho, Tm). Метод достаточно трудоемок, используется в геохронологии, где требуется высокая точность определения, поэтому в литературе в основном присутствуют данные по ограниченному набору элементов (например, содержание Sm и Nd в гранате).

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) применяется для быстрого качественного и количественного одновременного анализа более 70 элементов Периодической системы и их изотопов. ICP-MS незаменим при массовых анализах - от сотни образцов в неделю и более, а также когда соотношение элементов и их изотопов может служить своеобразным «паспортом» образца. В настоящее время достигнута способность обрабатывать более 950 проб за 8 ч, по данным производителей приборов, это самая высокая производительность среди прочих геохимических методов. Автоматическая система ввода образца обеспечивает простоту и удобство при обработке большого количества проб. Метод основан на термической ионизации веществ в аргонной плазме, нагретой до 7000 К, т.е. выше температуры поверхности Солнца («холодная плазма»). Образовавшиеся ионы втягиваются электростатическим полем в масс-спектрометр, где в течение одной-двух минут проводится их масс-спектральный анализ. Эта революционная технология позволила отодвинуть пределы обнаружения многих элементов далеко за уровень триллионных долей. Огромный динамический диапазон, покрывающий девять порядков, позволяет одновременно определять следовые количества элементов на фоне других, находящихся в макроконцентрациях. Возможность проведения одновременного экспресс-анализа такого большого числа элементов с их изотопным составом на уровне десятков ppq (частей на квадрильон) имеет широкие перспективы для исследования самых различных материалов. Можно с уверенностью утверждать, что метод ICP-MS еще не раскрыл до конца своих потенциальных возможно-

стей. Массовое применение метода сдерживается относительно высокой ценой оборудования, а также большим расходом аргона. В геохимии минералов метод ICP-MS не получил широкого распространения из-за того, что параллельно развивался комбинированный локальный метод с лазерным пробойником (LA-ICP-MS).

Локальные методы. Появление локальных методов анализа минералов, начиная с использования электронного микрозонда Р. Кастенгом в 1951 г., привело к бурному развитию метаморфической петрологии и геохимии за последние 50 лет (Kretz, 1994). В настоящее время для определения содержания РЗЭ в минералах используются следующие методы, сравнительная характеристика которых приведена в работе (Košler, 2001).

Электронный микрозонд (electron microprobe – EMP) является основным инструментом для определения состава минералов в отношении макрокомпонентов. Исследуется спектр рентгеновского излучения, генерируемого при попадании электронного пучка микроскопа (энергия $E = 15\text{--}40$ кэВ) на исследуемый объект. Электронная бомбардировка позволяет получить как непрерывный, так и характеристический спектры. Разрешение метода определяется диаметром первичного электронного пучка (0.1 мкм и 10 нм для просвечивающего и растрового микроскопов соответственно) и объемом образца, в котором возбуждается вторичное рентгеновское излучение. Если при определении редких элементов с содержаниями более 1000 ppm (0.1 мас. %) ошибка измерения невелика, то при более низких содержаниях (200–1000 ppm или 0.02–0.1 мас. %) резко возрастает ошибка измерения – до 30–50 отн. %. В настоящее время разработаны методики, позволяющие определять содержание ряда элементов на уровне нескольких десятков ppm, хотя и с не очень высокой точностью (Merlet, Bodinier, 1990; Fialin et al., 1999; и др.). Электронный микрозонд, как правило, используется для определения элементов с содержаниями не ниже нескольких сотен ppm – например Y и Yb в низкотемпературных гранатах (Pyle, Spear, 1999a; Von Seckendorff, 2000; Stowell et al., 2001; Borghi et al., 2002b).

Протонный микрозонд (proton microprobe, proton-induced X-ray emission – PIXE) регистрирует рентгеновское излучение, вызванное протонами на основе 3 МэВ ускорителя частиц (Green, 1994). Первый протонный (ядерный) микрозонд был создан в «Lund Institute of Technology» в 1970 г. Минимальное полученное разрешение составляет 5 мкм, но в основном применяется область анализа 10–40 мкм с целью сокращения времени исследования. Главным достоинством метода является отсутствие необходимости использования стандартов. Предел обнаружения составляет несколько ppm для Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pb, Rb, Nb, Sr, Zr и Y (Maggiore, 1982; O'Reilly et al., 1991), для РЗЭ он варьирует в пределах 50–200 ppm.

Ошибка измерения не превышает 5–10 отн. % для элементов, содержание которых превышает предел обнаружения в 2–3 раза (O'Reilly et al., 1991; Hickmott et al., 1992). Производительность метода высока – длительность одного локального измерения составляет 4–15 мин (Ewart, Griffin, 1994). Существует разновидность протонного зонда SPM, позволяющая создавать поэлементные карты распределения редких элементов или проводить линейное сканирование (Halden et al., 1995; Ryan et al., 2002). Протонный микрозонд успешно применяется при исследовании рудных минералов (Wilson et al., 2002; и др.). Себестоимость метода высока по причине привязки к ускорителю частиц. В мире только несколько протонных зондов используются для анализа геологических материалов, наиболее известен по многочисленным работам В. Л. Гриффина протонный зонд компании CSIRO (Норс Райд, Австралия), также протонные зонды расположены в Лос-Аламосе (США), Падове (Италия), Гуэльефе (Канада).

Синхротронный рентгенофлуоресцентный анализ (synchrotron X-ray fluorescence analysis – SXRF) основан на использовании электронного синхротрона для создания рентгеновского излучения большой интенсивности. В этом методе сильный рентгеновский пучок используется для возбуждения характеристических рентгеновских лучей из образца. Этот пучок испускается из синхротрона, поэтому он может быть более чем в 10 раз интенсивнее обычного лабораторного генератора и чувствительность его гораздо выше. Для получения данных анализируется спектр вторичного рентгеновского излучения, возбуждаемого первичным рентгеновским излучением достаточно высокой энергии. Диаметр поля анализа составляет около 10 мкм, предел обнаружения для разных элементов – в пределах 1–10 ppm (Green, 1994; Hansteen et al., 2000). Этот метод появился сравнительно недавно, в геологии используется чуть больше 10 лет (Bassett, Brown, 1990). Как и для протонного микрозонда, использование стандартов не требуется. Ошибка измерения находится в пределах 15 отн. % (Skulski et al., 1994). Одновременно достоинством (отсутствие влияния поверхностных эффектов) и недостатком (невозможность исследовать тонкие препараты) является цилиндрический объем исследуемого вещества с глубиной до 50 мкм (Кюерке et al., 2003). Возможно построение поэлементных карт концентраций, например Y в гранате (Lanzirotti, 1995). Использование метода также связано с эксплуатацией дорогостоящего ядерно-физического оборудования, поэтому объем данных по геохимии минералов, выполненных этим методом, незначителен. В настоящее время лидерами по исследованию геологических материалов, в том числе минералов, являются две лаборатории – HASYLAB (Гамбург, Германия) и NSLS (Брукхевен, США).

Ионный микрозонд (ion microprobe, secondary ion mass spectrometry – SIMS) основан на масс-спектрометрии вторичных ионов. Применение этого метода распространяется очень быстро, поскольку его возможности осваиваются и становятся все более доступными. В ионном зонде на образец направляется не пучок электронов, как на электронном микрозонде, а пучок отрицательно заряженных ионов. Источник ионов формирует ионный пучок, который развертывается в растр на поверхности образца и распыляет материал с этой поверхности. Ионизированные компоненты распыленного вещества анализируются по массе, и результаты анализа отображаются в виде силы тока вторичного ионного пучка в зависимости от массы иона или двумерного изображения распределения вторичного пучка по массе ионов. Интенсивность детектируемого сигнала связана с его массовой концентрацией в исследуемом участке образца. Проведение анализа методом масс-спектрометрии вторичных ионов в сочетании с ионно-плазменным травлением поверхности позволяет регистрировать профили распределения примесей по глубине образца. Применяются как положительно, так и отрицательно заряженные первичные ионы с энергиями 5–15 кэВ. Поскольку только ионизированные компоненты распыляемого материала анализируются методом масс-спектрометрии вторичных ионов, то используются ионные пучки, позволяющие получить максимальный выход (вторичную эмиссию) ионов исследуемых химических элементов. Обычно применяются первичные пучки положительных ионов цезия, обеспечивающие высокий выход отрицательных ионов компонент мишени, и пучки ионов кислорода, обеспечивающие высокий выход ионов электроположительных компонент. Первичный пучок развертывается в растр на участке поверхности образца небольшой площади, в результате чего образуется воронка диаметром до 20 мкм с почти плоским дном. Масс-спектрометрическому анализу подвергаются лишь ионизированные компоненты материала, испаряемого с центральной области дна воронки. Пределы обнаружения при использовании этого метода очень низкие (до одной триллионной), и его можно использовать для определения наличия редких элементов, таких как: углерод, азот, фтор, хлор и водород (по которому затем рассчитывается вода). Возможности применения ионного зонда в геохимии и геологии достаточно подробно рассмотрены в работах (Shimizu et al., 1978; Shimizu, Hart, 1982; Reed, 1989; MacRae, 1995; и др.). Производителем ионных микрозондов является фирма Cameca, Франция; модельный ряд Cameca 3f-6f используется для стандартных задач, а Cameca-1270 также для геохронологических исследований. Специально для геохронологических исследований в Австралии фирмой ASI был разработан ионный микрозонд с высоким разрешением SHRIMP. Для исследования околоземной космической пыли в последнее время применя-

ется ионный микрозонд нового типа NanoSIMS 50, который позволяет определять картину распределения изотопов на поверхности размером 100 нм. Ионных микрозондов, действующих в геолого-геохимических целях, в мире достаточно много; наиболее известны по публикациям лаборатории университетов Павия (Италия), Эдинбурга (Великобритания), Вудс Хоула, Альбукерки, Финикса (США). Высокочувствительных ионных зондов, используемых в целях геохронологии, гораздо меньше – следует упомянуть приборы Cameca-1270 в лабораториях NORDSIM (Швеция), UCLA (США). Приборы SHRIMP находятся в Австралии, Японии, Китае, США, России (Центр Изотопных Исследований, С.-Петербург).

Содержания редкоземельных и редких элементов в минералах для данной работы определялись методом вторично-ионной масс-спектроскопии (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в Институте микроэлектроники и информатики РАН (Ярославль). Методика измерений аналогична описанной в работе (Соболев, Батанова, 1995; Smirnov et al., 1995). Содержания элементов определялись по отношению содержания их наиболее представительного изотопа к содержанию изотопа ^{30}Si . Используемые калибровочные кривые были построены по данным измерения 15 природных стекол и клинопироксенов, составы которых предварительно были аттестованы методами изотопного разбавления и масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы. Ток зонда составлял $5\text{--}7\cdot 10^{-9}$ нА, а диаметр сфокусированного пучка варьировал в пределах 10–20 мкм. Для минимизации влияния сложных ионов использовалось фильтрование энергии с офсетом 50 эВ. Набор интенсивности производился в трех циклах с общим временем 25–30 мин. Погрешность анализа по данным о воспроизводимости стандартов граната, клинопироксена и силикатных стекол и стандартным отклонениям каждого анализа составляет менее 10 отн. % для большинства элементов (Соболев, Батанова, 1995; Jochum et al., 2000).

Лазерная абляция с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS) является комбинацией системы лазерной абляции, или системы «лазерного пробоотбора» с эксимерным лазером, совместно с элементным высокоразрешающим, высокочувствительным масс-спектрометром либо с мультиколлекторным плазменным изотопным масс-спектрометром. Микроскоп с увеличением от 200 до 1000 позволяет наблюдать микроособенности исследуемой поверхности, а многофункциональный манипулятор, аналогичный джойстику, позволяет управлять положением образца-мишени. Управление системой полностью контролируется компьютером. Аппаратные средства (высокоразрешающая видеокамера и плата захвата изображения) и программное обеспечение позволяют отображать картинку поверхности образца непосредственно на мониторе компьютера для

выбора точки анализа. Предусмотрены различные режимы обхода заданной последовательности точек на поверхности образца. Метод был разработан позже ионного микрозонда, а широкое применение получил только в середине 1990-х годов (Laser-Ablation-ICPMS..., 2001). Лазерная абляция позволяет исследовать содержание большего набора элементов в минералах, чем ионный зонд. Метод характеризуется высокой производительностью и соответственно меньшей себестоимостью анализа, но зачастую проигрывает ионному зонду в чувствительности, а также имеет меньшую локальность как по площади, так и по глубине кратера. Лазерная абляция также применяется в геохронологических исследованиях; только с ее помощью было возможно беспрецедентное создание поэлементной геохимической карты метаморфического граната по результатам более 1200 точечных анализов (Koenig et al., 2001). Установки лазерной абляции более распространены, чем ионные микрозонды. Геохимия минералов этим методом исследовалась в университетах Ньюфаундленда (Канада), Бристоля (Великобритания), Сиднея (Австралия). В России установки лазерной абляции находятся в ЦИИ, ВСЕГЕИ (С.-Петербург), ОИГТМ СО РАН (Новосибирск).

Сравнительная характеристика методов и проблема включений.

Сравнению методов исследования геохимии минералов посвящено значительное количество публикаций. Эти работы можно условно разделить на две большие группы: 1) сопоставление валовых, главным образом ИНАА, и локальных методов, SIMS и LA-ICP; 2) сравнение локальных методов между собой.

Валовые методы (ИНАА, ICP-MS и ID-TIMS) дают вполне сопоставимые, в пределах 10 отн. %, результаты по сравнению с локальными методами (SIMS и LA-ICP) в случае отсутствия явно выраженной зональности в исследуемых минералах и включений акцессорных минералов, содержащих редкие и редкоземельные элементы в значительных количествах (Vannucci et al., 1994; Kretz et al., 1999; Mason et al., 1999; Prince et al., 2000; и др.). Биотит из гнейсов беломорского комплекса был нами исследован на содержание РЗЭ тремя методами: ионным микрозондом, ИНАА и ICP-MS (Скублов, Другова, 2004а). Кривые распределения РЗЭ повторяют друг друга в пределах погрешности методов. 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.). Систематическое завышение содержания легких РЗЭ валовыми методами по сравнению с ионным микрозондом объясняют также возможным присутствием легких РЗЭ в экзотическом межзерновом материале, состоящем из аморфных фаз, хлорита и недиагностируемых минералов (Schwandt et al., 1993). Даже многоступен-

чатая пробоподготовка не позволяет полностью избавиться от влияния включений (Jain et al., 2001). Возможность попадания включений других минералов в область анализа существует и при применении локальных методов. При попадании включения циркона в гранате в поле кратера при лазерной абляции интенсивность сигнала по Zr возрастает в 10–100 раз в зависимости от соотношения граната и циркона в анализируемой области, содержание Nd и Sm практически не меняется (Kořler, 2001). По нашим данным, при попадании микровключения циркона в гранате в область пучка ионного микрозонда содержание Zr и Nb увеличивается примерно в 100 раз, Y и тяжелых РЗЭ – в 2–3 раза при практически неизменном содержании легких и средних РЗЭ. Следует заметить, что аномально высокое по сравнению с усредненными данными содержание того или иного элемента при неизменных других скорее всего обусловлено присутствием постороннего включения. Кроме рассмотренного выше примера с цирконом возможны варианты с монацитом (всплеск Ce), рутилом и сфеном (Ti), сульфидами и шпинелидами (Cr, V) и др. Такие микровключения размером в несколько микрон зачастую невозможно предусмотреть при предварительном исследовании на микроскопе и электронном микрозонде. Особенно из-за микровключений могут быть искажены результаты геохронологических исследований, выполненных классическим методом по монофракции граната (Prince et al., 2000; Frei, Blichert-Toft, 2001; Jung, Mezger, 2003).

При применении ионного микрозонда картину определения ряда элементов также усложняет возможная интерференция масс изотопов и кластеров, а также влияние матрицы, индивидуальное для каждого минерала (Bottazzi et al., 1993; Floss, Joliff, 1997). Зональностью минерала в случае использования валового метода можно пренебречь, когда исследуются заведомо незональные или слабозональные минералы (биотиты, ортопироксены, высокотемпературные гранаты). Естественно, требуется предварительное исследование зональности по главным элементам на электронном микрозонде, и если эта зональность проявлена, то геохимию такого минерала предпочтительней исследовать локальными методами. В случае исследования, например низкотемпературных гранатов необходимо применять локальные методы, поскольку перепад содержания тяжелых РЗЭ и ряда других редких элементов может составлять десятки порядков и более (Скублов, Другова, 2004в).

По вышеуказанным причинам в последнее время в области стандартного исследования геохимии минералов локальные методы (SIMS и LA-ICP) практически вытеснили валовые методы, что не отрицает ранее полученные ими результаты, и остальные локальные методы, которые проигрывают в части себестоимости анализа и распространенности.

Ионный микрозонд и лазерная абляция характеризуются относительной экспрессностью, высокой локальностью (не хуже $n \cdot 10$ мкм), низкими пределами обнаружения (до $n - 0, n$ ppm) и приемлемыми погрешностями анализа для широкого набора элементов, включая РЗЭ (Шнюков и др., 2002). Прямое сравнение этих двух методов при стандартных точечных анализах не дает преимуществ какому-либо из них (Vannucci et al., 2003; Pettke et al., 2004; и др.). Большая экспрессность лазерной абляции и возможность быстрого линейного сканирования делают ее более продуктивной при исследовании диффузионных профилей (Reid et al., 2002).

1.3. Основные этапы исследования геохимии РЗЭ в минералах

В достаточно длительной истории исследования геохимии минералов можно условно выделить четыре этапа, которые связаны как с научными тенденциями развития геохимии, петрологии и минералогии, так и общим научно-техническим прогрессом, обуславливающим приборно-аналитические возможности геохимии.

Первый этап продолжался с середины 20-х годов по конец 50-х годов прошлого века. Его начало связано с первыми работами В. М. Гольдшмидта, внесшего огромный вклад в кристаллохимию, геохимию редкоземельных и редких элементов (Шоу, 1969; Балашов, 1976). На этом этапе происходило накопление первоначальной геохимической информации и ее интерпретация. Выводы делались на основании результатов спектрального анализа, иногда даже полуколичественного, но законы изоморфизма, разработанные В. М. Гольдшмидтом, не потеряли актуальности до настоящего времени (Goldschmidt, 1937, 1954). Позднее законы изоморфизма Гольдшмидта были модифицированы с позиций теории деформации кристаллической решетки (Wood, 2003).

Второй этап длился с конца 50-х по середину 80-х годов прошлого века. Начиная с работ Р. Кретца и других исследователей (DeVore, 1955; Kretz, 1959; Engel, Engel, 1960; Turekian, Phinney, 1962; Herz, Dutra, 1964; Albee, 1965; и др.), предположивших зависимость распределения главных и редких элементов между сосуществующими метаморфическими минералами от Р-Т параметров метаморфизма, началось интенсивное развитие метаморфической петрологии. Определение главных элементов в минералах уже в 50-х годах в зарубежных странах стало проводиться на электронном микрозонде, что в конечном итоге способствовало появлению минералогических термобарометров, на которых базируется метаморфическая петрология. В отличие от главных элементов интерпретация накопленного за этот период времени огромного аналитического материала по распределению редких элементов в метаморфических минералах была затруднена по причине невысокого качества спектрального анализа,

которым выполнялись определения, и возможной зональности минералов. Была даже предпринята попытка исследовать зональность редких элементов в гранате по монофракциям из различных частей кристалла (Bollingberg, Bryhni, 1972).

В СССР работы по изучению геохимии метаморфических минералов в этот период проводились активно, особенно ленинградскими исследователями из ИГГД АН СССР, НИИЗК ЛГУ и ВСЕГЕИ: М. Д. Крыловой (Крылова, 1977; Крылова и др., 1991; Крылова, 1992; и др.), Ю. В. Нагайцевым (Нагайцев, Галибин, 1976, 1977, 1979а, 1979б; и др.), Б. А. Блюманом (Блюман, 1983, 1986, 1992); Б. В. Петровым и В. А. Макрыгиной (Петров, Макрыгина, 1975; Макрыгина, Глазунова, 1978; Макрыгина и др., 1980; Петров, 1981; и др.), В. П. Петровым и А. С. Сергеевым (Петров и др., 1965; Сергеев и др., 1967) и др. В результате этих работ были определены общие закономерности распределения редких элементов внутри минералов и между ними, а также зависимость их от условий метаморфизма и состава среды. Полученные отечественными геологами результаты превосходили по качеству и объему информации аналогичные зарубежные работы, что было отмечено в соответствующих литературных обзорах (Hickmott, 1988).

С середины 60-х годов началось интенсивное исследование геохимии РЗЭ в породах и минералах (Хэскин и др., 1968; Минеев, 1969; Алексеев, 1974; Балашов, 1976; и др.), во многом связанное с внедрением метода ИНАА, позволяющего достаточно точно определять содержание редкоземельных и редких элементов. Основные результаты были достигнуты в области определения коэффициентов распределения РЗЭ и редких элементов между магматическими минералами и расплавом, что позволило использовать данные по геохимии РЗЭ в минералах в качестве петрогенетических индикаторов эволюции земной коры и мантии (Irving, 1978; и др.). Первые крупные достижения в этой области были изложены на Седонской конференции в США в 1977 г. Систематическое исследование геохимии РЗЭ в метаморфических минералах в этот период практически не проводилось, за исключением работ (Pride, Muecke, 1980, 1981), не потерявших актуальность по сегодняшний день. В основном изучалось распределение РЗЭ в метаморфических породах (Интерпретация..., 2001).

Третий этап приурочен к началу массового использования с середины 80-х годов в геохимии минералов локального метода - ионного микрозонда. Пионерами в области исследования метаморфических минералов (гранатов) являются Д. Хикмтт (Hickmott et al., 1987, 1992; Hickmott, 1988; Hickmott, Shimizu, 1990; Hickmott, Spear, 1992) и К. Швандт (Schwandt, 1991; Schwandt et al., 1991, 1993, 1996), выполнявшие его на ионном микрозонде Cameca IMS-3f в Массачусетском технологическом

институте, США (позднее этот прибор был перемещен в Вудсхольский океанографический институт) под руководством Н. Шимизу. С именем Н. Шимизу связана, наверное, половина всех работ за этот период по исследованию геохимии магматических и метаморфических минералов. На протонном микрозонде исследование геохимии минералов, главным образом магматических, проводилось В. Л. Гриффином в Австралии (Griffin et al., 1989, 1996, 1999 и др.). Методом лазерной абляции геохимию метаморфических и магматических минералов изучал Ф. Беа, Испания (Bea, 1996a,b; Bea et al., 1997; Bea, Montero, 1999; и др.). В России методика локального изучения на ионном микрозонде геохимии минералов и расплавных включений в них была внедрена А. В. Соболевым – сначала в Аналитическом центре Механобр, С.-Петербург (Соболев, Батанова, 1995), затем в Институте Микроэлектроники и Информатики РАН, Ярославль (Smirnov et al., 1995; Sobolev, 1996). С середины 90-х годов исследование геохимии РЗЭ и редких элементов в минералах на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ИМИ РАН под руководством С. Г. Симакина поставлено на поток и удовлетворяет потребности как отечественных, так и зарубежных заказчиков. В этот период исследования минералов валовыми методами ИНАА и ICP-MS также проводились, но в гораздо меньшем масштабе (Seifert, Chadima, 1989; Sorensen, Grossman, 1989; Леснов, Гора, 1998; Леснов, 2001a,б; Скублов и др., 2001; и др.).

Следует отметить, что по-прежнему сохранилось низкое процентное соотношение исследованных минералов из метаморфических пород по отношению к общему количеству проанализированных минералов (для гранатов не более 30–40%, для остальных минералов – менее 10% по нашим данным и литературным обзорам Ф. П. Леснова). В России исследование геохимии метаморфических минералов локальным методом на ионном микрозонде проводилось только автором (Скублов, Другова, 2002, 2004в; и др.).

Четвертый этап выделен нами с конца 90-х годов по следующим признакам. Распространение метода лазерной абляции и дальнейшее совершенствование ионного микрозонда привели к полному доминированию локальных методов исследования. Изучение геохимии пороодообразующих минералов стало в мире достаточно рутинной процедурой, практически ни одна заметная петрологическая работа не обходится без соответствующего раздела по распределению РЗЭ и редких элементов в минералах. За предыдущий десятилетний период был накоплен значительный объем аналитики по геохимии минералов, обобщенный в работах (Downes, 2001; Леснов, 2001a, 2001б; 2002a, 2002б; Скублов, Другова, 2004в; и др.). Для коэффициентов распределения редких и редкоземельных элементов между минералом и расплавом была разработана теоретическая

модель распределения на основании новых экспериментальных данных, полученных с помощью ионного микрозонда (Blundy, Wood, 1994). Работы Д. Черняк, Е. Ватсона, В. Ван Вестренена, Дж. Бланди, Дж. Гангули с коллегами, основывающиеся на прецизионной аналитике, значительно продвинули понимание и дали количественную характеристику процессам диффузии редких и редкоземельных элементов в минералах (Brady, 1995; и др.).

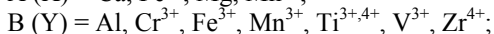
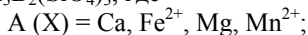
В последнее время в метаморфической петрологии стали появляться работы с принципиально новым методическим подходом к изучению минералов: помимо традиционного исследования состава минералов по главным элементам, последующих термобарометрических расчетов, геохронологических определений (которые теперь тоже, как правило, выполняются локальными методами) проводится локальное геохимическое исследование сосуществующих породообразующих и акцессорных минералов – например, гранатов и цирконов (Rubatto, 2002; Whitehouse, Platt, 2003; Hokada, Harley, 2004; и др.). Такая методика позволяет связать характеристику процессов метаморфизма и геохронологические данные, часто разобщенные и имеющие массу неопределенностей (Roberts, Finger, 1997). Схожий методический подход в последние годы разрабатывается под руководством Ф. Спира в отношении исследования петрологии и геохимии сосуществующих гранатов и акцессорных фосфатов – ксенотимов и монацитов (Pyle, Spear, 2000, 2001; Pyle, 2001; Pyle et al., 2001; и др.).

ГЛАВА 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ

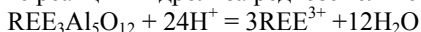
2.1. Гранаты

Гранаты являются важнейшей группой минералов, стабильных в широком диапазоне давления, температуры и химического состава среды. Геохимия гранатов изучена лучше, чем других минералов, не только из-за относительно высокого содержания в них редких элементов, но главным образом благодаря широкому Р-Т-полю устойчивости гранатов и их способности реагировать на изменение условий образования вариациями состава при наступлении нового метаморфического цикла.

Кристаллохимия. Структурную формулу гранатов (Novak, Gibbs, 1971; Merli et al., 1995; Mandarino, Back, 2004; и др.) можно представить как $A_3B_2(SiO_4)_3$, где



Si в позиции Z частично замещается на Al, Fe^{3+} , а также, как было установлено последними исследованиями, на водород H (Merli et al., 1995). Размер кристаллохимической позиции X (A в структурной формуле) очень близок с ионными радиусами Dy и Y ($\langle X-O \rangle = 2.31 \text{ \AA}$). Поэтому резкое повышение концентраций тяжелых РЗЭ и Y в гранатах объясняется в первую очередь преобладанием в структуре гранатов Fe, Mg и Ca, занимающих малые по объему кристаллохимические позиции, идеально подходящие для тяжелых РЗЭ и Y (Jaffe, 1951; и др.). Детальные кристаллохимические исследования природных гранатов позволили установить, что как легкие, так и тяжелые РЗЭ в широком диапазоне концентраций (до 1 мас. %) входят в регулярные додекаэдрические позиции с координационным числом 24, не связанные с матричными дефектами (Quartieri et al., 1999a,b; 2000). По другим данным, РЗЭ находятся в восьмерной координации в гранате (Hickmott, Shimizu, 1990; Cherniak, 1998). Вхождение до нескольких сотен ppm РЗЭ практически не отражается на структуре граната и с точки зрения термодинамики является идеальным смешиванием редкоземельных алюминатных минералов ($REE_3Al_5O_{12}$) граната с обычными силикатными минералами (Moretti, Ottonello, 1998). Компьютерное моделирование реакции гидролиза редкоземельного минерала граната по реакции



показало сильную зависимость константы равновесия этой реакции от температуры при незначительном влиянии давления (Moretti, Ottonello, 1998). Расчетные графики константы гидролизного равновесия повторяют хондрит-нормализованные тренды распределения РЗЭ в природных гранатах с фракционированием от легким к тяжелым РЗЭ. Поэтому значи-

тельно более высокие концентрации тяжелых РЗЭ по сравнению с легкими в природных гранатах (Moretti, Ottonello, 1998) объясняются энергетическими характеристиками редкоземельных миналов граната, а не структурными эффектами (например, разницей ионных радиусов между легкими и тяжелыми РЗЭ), как обычно упоминается в литературе (Pride, Muecke, 1981; и др.). Действительно, коэффициенты распределения K_D гранат/расплав по экспериментальным данным отличаются для легких и тяжелых РЗЭ на порядки (van Westrenen et al., 2000).

Редкие элементы с меньшими ионными радиусами предпочтительно замещают в структуре граната Mg, редкие элементы с большими ионными радиусами – Ca (van Westrenen et al., 2003). Sc, скорее всего, изоморфно входит в обе позиции X и Y (Tribuzio, 1992). Co и Zn занимают позицию X в гранате (Hickmott, Shimizu, 1990). Рост давления облегчает изоморфизм Na, коррелирующего с Y и Yb (Enami et al., 1995).

Распределение редкоземельных элементов. Геохимия РЗЭ в гранатах систематически исследуется около 20 лет. Закономерности распределения РЗЭ в гранатах, в основном магматического генезиса, обобщены в работе (Леснов, 2002а). РЗЭ и другие редкие элементы детально исследовались в метаморфических гранатах Д. Хикмоттом (Hickmott et al., 1987, 1992; Hickmott, 1988; Hickmott, Shimizu, 1990; Hickmott, Spear, 1992); К. Швандтом (Schwandt, 1991; Schwandt et al., 1991, 1993, 1996); Ф. Беа (Bea et al., 1994а, 1997; Bea, 1996а; Bea, Montero, 1999); Д. Пайлом и Ф. Спиром (Spear, Kohn, 1996; Kohn et al., 1997; Pyle, Spear, 1999b, 2000; Pyle, 2001; Pyle et al., 2001); П. Янгом и Т. Риверсом (Yang et al., 1999; Yang, Rivers, 2001, 2002), а также В. Карлсоном (Chernoff, Carlson, 1999; Barnes, Carlson, 2001), П. Велчем и Р. Трейси (Welch, 1997; Welch et al., 1997; Welch, Tracy, 1998), Д. Вансом с соавторами (Ayres, Vance, 1994; Kosler et al., 1998; Prince et al., 2000). Метаморфические гранаты в отличие от магматических в целом более обогащены РЗЭ и менее зональны по легким РЗЭ (Jung, Hellebrand, 2003). Предметом исследования вышеназванных авторов являлись гранаты амфиболитовой фации метаморфизма, как правило, зональные как по главным, так и по редкоземельным элементам. Отдельные данные по распределению РЗЭ в гранатах амфиболитовой фации приводятся в ряде публикаций (Sorensen, Grossman, 1989; Kretz et al., 1999; LaTour, Ghazi, 2001; Biermeier, Stüwe, 2003; Vilaseca et al., 2003). Гранаты гранулитовой фации метаморфизма исследовались на содержание РЗЭ в значительно меньшем объеме (Pride, Muecke, 1981; Reid, 1990; Nichols, Pearson, 1996; Alberico et al., 1997; Kotkova, Harley, 1999; Čopjakova et al., 2003; Hermann, Rubatto, 2003; Whitehouse, Platt, 2003). Таким образом, к настоящему времени достаточно хорошо исследованы оказались закономерности распределения РЗЭ в гранатах низкотемпературных фаций

метаморфизма. Особенности распределения РЗЭ в гранатах высокотемпературной амфиболитовой и гранулитовой фации метаморфизма изучены гораздо хуже, также практически не исследовалась геохимия РЗЭ в метасоматических гранатах, связанных с процессами регионального метаморфизма.

Гранаты из основных кристаллических сланцев лапландского гранулитового комплекса по содержанию и характеру распределения РЗЭ разделились на две группы: группа гранатов из района Сальных тундр и гранаты из аналогичных пород участка Явр (Другова и др., 2001). Гранаты из пород участка Явр (обр. 621, 632, рис. 1) по сравнению с гранатами из Сальных тундр содержат больше РЗЭ и максимально обогащены Yb ($La/Yb = 0.06$, содержание Yb в 90 раз выше хондритового). Гранаты из Сальных тундр беднее РЗЭ (обр. С-7, С-29) характеризуются минимальными концентрациями Sm, отношением $La/Yb = 0.17-0.19$ и содержанием Yb в 50–60 раз выше хондритового. Третий гранат из Сальных тундр (обр. С-49) отличается от двух предыдущих необычно высоким содержанием MgO и на основании петрологических и геохимических особенностей отнесен нами в подгруппу гранатов магматического происхождения, исходными породами для которых, возможно, были гранатовые перидотиты. В отличие от двух других гранатов из образца С-49 обеднен РЗЭ (их содержание в 2–5 раз выше хондритового), в нем максимальные концентрации Ce и минимальные La и Nd. Отношение содержаний легких РЗЭ к тяжелым (La/Yb) в этом гранате довольно высокое и составляет 0.41.

Иной характер распределения РЗЭ наблюдается в гранатах из кислых по составу гранулитов: гнейсов, кварцито-гнейсов и гранитов (рис. 2). Все эти гранаты отличаются большой отрицательной Eu-аномалией, особенно выраженной в кварцито-гнейсах и гранитах. Eu/Eu^* отношение варьирует от 0.03 до 0.15 (Другова и др., 2001). Все гранаты из кислых гранулитов обогащены тяжелыми РЗЭ, концентрации Tb и Yb в 120–200 раз превышают хондритовые. Отношение La/Yb в гранатах из кварцито-гнейсов и гранитов равняется 0.07–0.13, в гранатах из глиноземистых гнейсов легкие и тяжелые РЗЭ более дифференцированы ($La/Yb = 0.34-0.66$). Sm/Nd отношения в этой группе гранатов значительно варьируют, но при этом содержание Sm меняется мало.

Гранаты из гиперстенсодержащих гнейсов и лейкократовых гиперстенсодержащих кристаллических сланцев участков Явр (обр. 627г) и Лотта (обр. ЛН-124, ЛН-126) тоже характеризуются отрицательной Eu-аномалией (рис. 3), но менее выраженной, чем для гранатов из силлиманитовых гнейсов. La/Yb отношение в этой группе гранатов варьирует от 0.11 до 0.81. Как и на предыдущих диаграммах, на рис. 3 видны низкие и

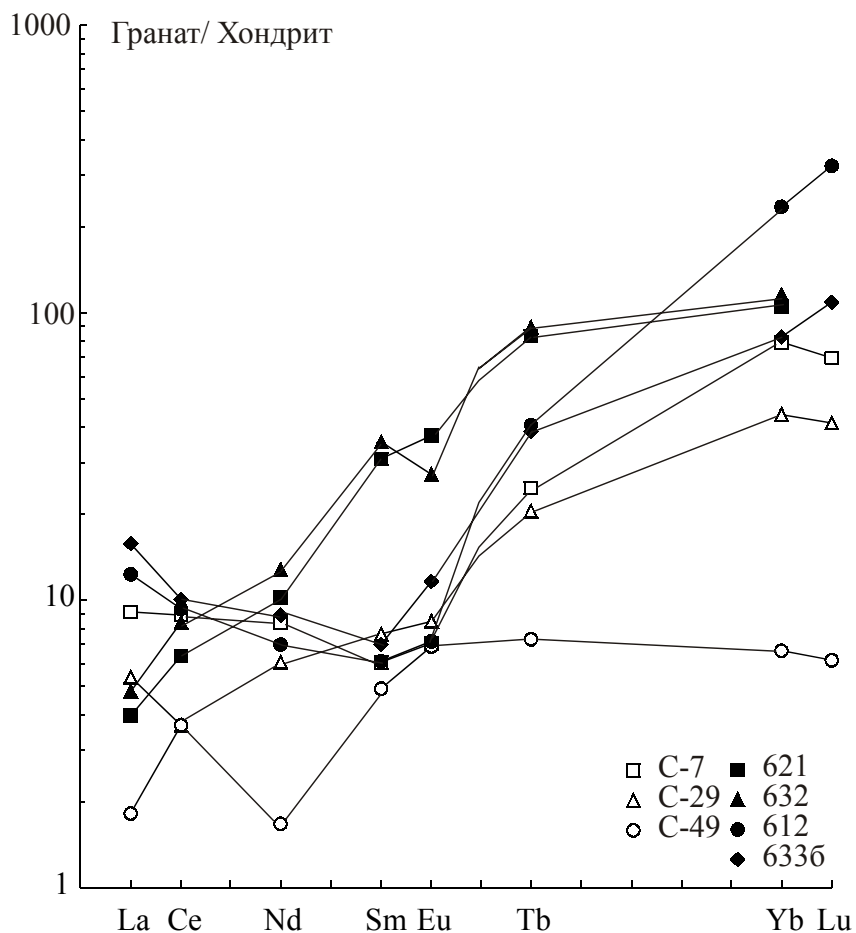


Рис. 1. Спектры распределения РЗЭ в гранатах из кристаллических сланцев основного состава лапландского комплекса (обр. C-7, C-29, C-49, 621, 632) и из кyanит-слюдяных сланцев толщи Корва-тундра (обр. 612, 6336). По: Г. М. Другова и др. (2001).

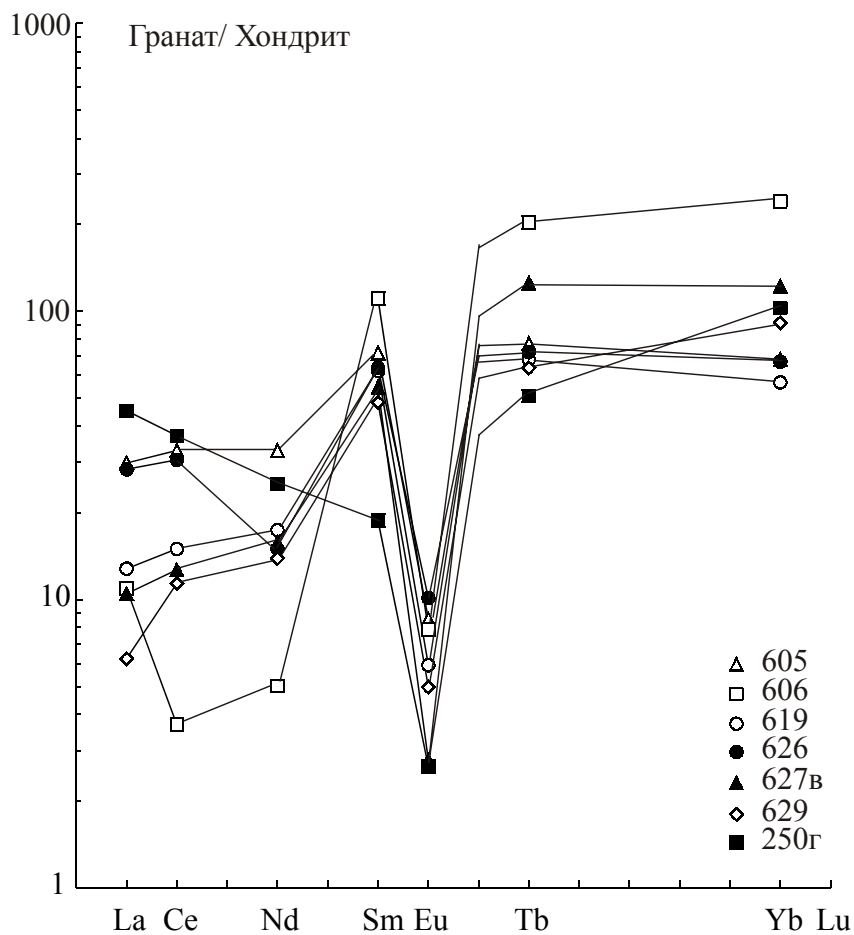


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в гранатах лапландского комплекса из глиноземистых гнейсов (обр. 605, 619, 626), кварцито-гнейсов (обр. 606, 627в), гранитов (обр. 629) участка Явр и из глиноземистых гнейсов участка Лотта (обр. 250г). По: Г. М. Другова и др. (2001).

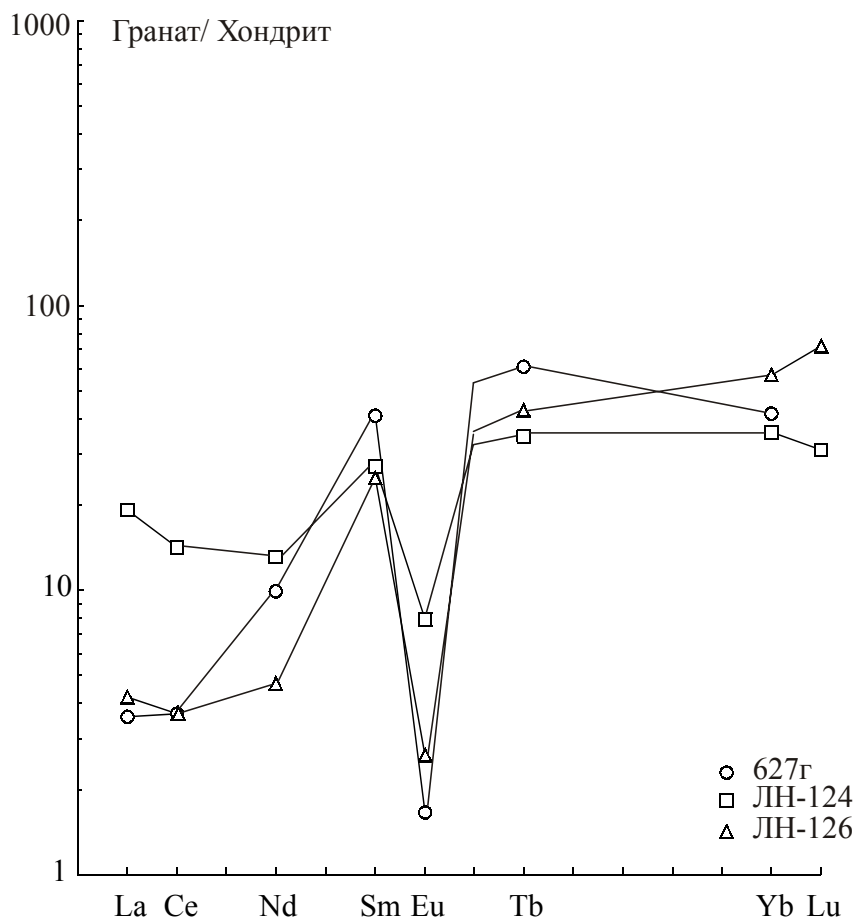


Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ в гранатах лапландского комплекса из гиперстенсодержащих гнейсов участков Явр (обр. 627Г) и Лотта (обр. ЛН-124, ЛН-126). По: Г. М. Другова и др. (2001).

непостоянные содержания легких РЗЭ La и Ce, а также практически параллельные кривые распределения РЗЭ от Sm до Yb.

Гранаты из кианит-двусланцевых сланцев толщи Корва-тундра (обр. 612, 6336 на рис. 2) показали распределение РЗЭ, совершенно отличное от присущего гранатам из кислых гранулитов лапландского комплекса: несмотря на умеренную кальциевость гранатов из сланцев толщи Корва-тундра, они не имеют Eu-аномалии как низкокальциевые гранаты из лапландского гранулитового комплекса. Распределение РЗЭ в гранатах из кианит-сланцевых сланцев толщи Корва-тундра по отсутствию Eu-аномалии и дифференцированному содержанию легких и тяжелых РЗЭ близко к гранатам из основных кристаллических сланцев и отличается только более высоким общим содержанием РЗЭ, что является следствием более низких температур образования пород толщи Корва-тундра. Можно предположить, поскольку гранаты из сланцев этой толщи отобраны из непосредственного контакта с породами лапландского гранулитового комплекса, что кианит-сланцевые сланцы представляют собой первоначально основные кристаллические сланцы, переработанные под воздействием флюидов в тектонической зоне контакта (Другова и др., 2001).

Из исследованных гранатов беломорского комплекса особый интерес представляют три граната из гранат-биотитовых гнейсов района Тупой губы, составы которых обусловлены P-T-параметрами трех последовательных этапов метаморфической эволюции (Другова, 1999). Гранат (обр. 311e), относящийся ко второму этапу метаморфизма M_2 , является высокомагнезиальным и низкокальциевым, гранат этапа M_3 (обр. 370) – умеренно магнезиальный, гранат заключительного этапа M_4 (обр. 379) по составу высокожелезистый (Другова и др., 2001). Предварительно в этих гранатах было проведено изучение геохимии редких элементов, которое показало закономерное изменение их содержания от обр. 311e к обр. 379 (Другова, 1999). Распределение РЗЭ в этих гранатах характеризуется присутствием значительной отрицательной Eu-аномалии и параллельными кривыми распределения с увеличением содержаний РЗЭ от Eu к Lu (рис. 4). Содержание тяжелых РЗЭ четко увеличивается с понижением температуры образования гранатов из беломорского комплекса. От La к Eu наблюдается тенденция понижения содержаний РЗЭ, однако закономерность, аналогичная поведению тяжелых РЗЭ, не наблюдается. Более того, при значительном разбросе Sm/Nd-отношения содержание Sm во всех трех образцах остается неизменным. Отношение Eu/Eu* в гранатах из беломорского комплекса имеет тенденцию к уменьшению с понижением температуры метаморфизма (Другова и др., 2001).

Результаты изучения поведения РЗЭ в низкокальциевых гранатах из гнейсов беломорского комплекса показывает закономерное увеличение

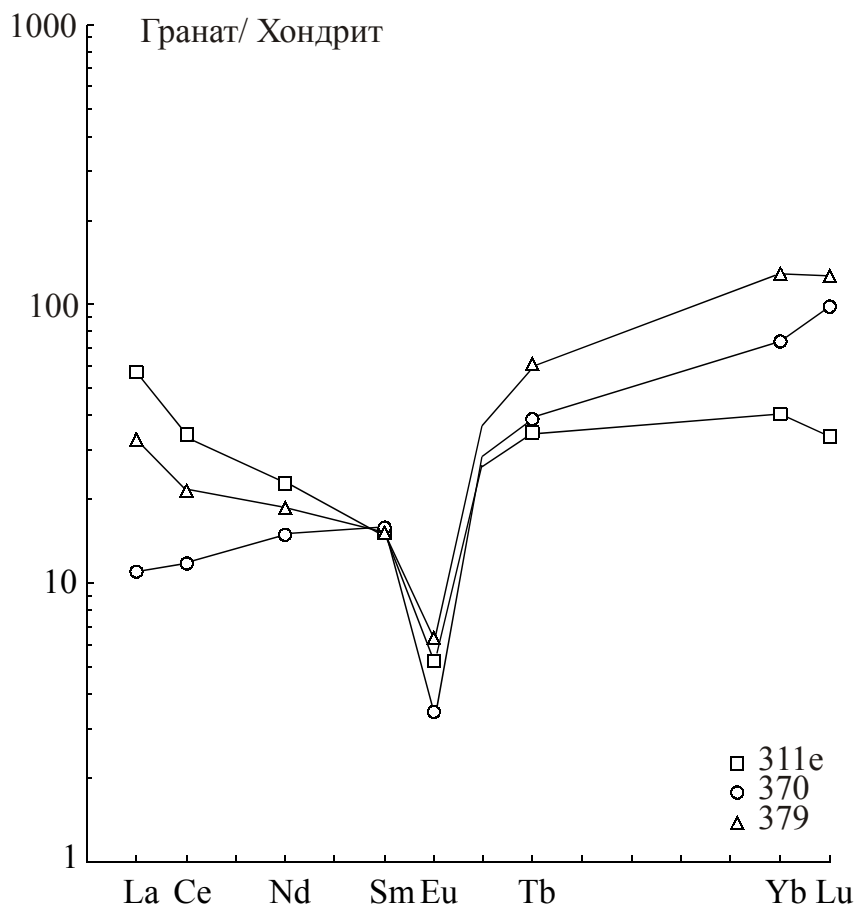


Рис. 4. Спектры распределения РЗЭ в гранатах из гнейсов беломорского комплекса (обр. 311е, 370, 379). По: Г. М. Другова и др. (2001).

содержаний тяжелых РЗЭ с понижением параметров метаморфизма. Такое же обогащение тяжелыми РЗЭ обнаруживают высококальциевые гранаты участка Явр по сравнению с гранатами из аналогичных пород Сальных тундр, что также следует связывать с более низкими параметрами гранулитового метаморфизма для участка Явр.

Кривая распределения для высокомагнезиального граната из Сальных Тундр резко отличается от остальных гранатов из сланцев и близка к распределению РЗЭ в ультраосновных породах (Sun, Nesbitt, 1978). Низкокальциевые гранаты из беломорских гнейсов при меняющихся содержаниях Nd имеют постоянное количество Sm, что обуславливает вариацию Sm/Nd-отношения. Можно предположить, что в процессе последовательного наложения все более низкотемпературных этапов метаморфизма Sm остается малоподвижным элементом. Данные о подвижности или инертности РЗЭ в различных метаморфических процессах (в частности, бластомилонитизации) приводятся в работе К. Конди и А. К. Синха (Condie, Sinha, 1996), из которых следует, что в зависимости от характера процесса те или иные РЗЭ становятся подвижными и могут быть вынесены из пород вместе с метаморфическими флюидами. Согласно обобщенному мнению различных исследователей, наиболее инертными остаются тяжелые РЗЭ и, иногда, средние РЗЭ (Pride, Muecke, 1976). Для рассматриваемых нами гранатов из беломорского комплекса в поведении легких РЗЭ не представляется возможным установить какую-либо закономерность, в то время как содержания тяжелых РЗЭ увеличиваются прямо пропорционально понижению температуры при метаморфизме.

Закономерное изменение количества тяжелых РЗЭ в гранатах связано, по-видимому, в первую очередь с изменением температуры. Подтверждением служит исследование гранатов из контактово-метаморфизованных пород Британской Колумбии (Hickmott, Shimizu, 1990). В гранатах с прогрессивной зональностью, связанной с повышением температуры, одновременно с повышением MgO и понижением MnO от центра зерен к краю наблюдается закономерное снижение содержания тяжелых РЗЭ. Давление при контактовом метаморфизме практически не меняется и зональность гранатовых порфиробласт определяется только ростом температуры. В исследованных нами трех гранатах из беломорского комплекса давление меняется менее существенно, чем температура, с понижением которой идет повышение количества тяжелых РЗЭ.

Отношение Sm/Nd в гранатах из основных кристаллических сланцев остается постоянным в каждой подгруппе (для гранатов из пород Сальных тундр – 0.23–0.48; для гранатов участка Явр – 0.90–0.98), что может служить признаком достижения или приближения к равновесному распределения этих элементов в гранатах из сланцев. Гранат из Лоттинской зоны

лапландского комплекса (обр. 250г) характеризуется пониженными содержаниями Sm и Nd, а отношение Sm/Nd в нем минимальное из всех проанализированных гранатов (Скублов и др., 2001).

Сравнительное исследование Sm/Nd-отношений в гранатах из разновозрастных эклогитов и апоэклогитов, пород гранулитовой и амфиболитовой фаций позволило установить зависимость их состава от степени метаморфизма (van Breemen, Hawkesworth, 1980). В гранатах амфиболитовой фации Sm/Nd-отношение не превышает 0.498 для слюдяных сланцев и 0.326 для амфиболитов. Гранат из коровых эклогитов комплекса Тауэрн, Австрия ($Sm/Nd = 0.502$) сходен с гранатом из слюдяных сланцев. Для гранатов из ксенолита мантийных эклогитов Sm/Nd-отношение в среднем составляет 1.605 (Jagoutz, 1988). Для гранатов из гранулитов пояса Лимпопо минимальное Sm/Nd-отношение равно 2.514, а для гранулитовых ксенолитов в туфах Шотландии - 1.766. Примером зависимости Sm/Nd-отношения в гранате от степени метаморфизма могут также служить тщательно датированные гранаты, относящиеся к раннему (8–10 кбар, $900 \pm 100^\circ C$) и позднему (6–7 кбар, $700\text{--}750^\circ C$) гранулитовому метаморфизму, установленному Б. Хенсеном для комплекса Придж Бей в Антарктиде (Hensen, Zhou, 1995). Для граната, относящегося к раннему этапу метаморфизма, Sm/Nd-отношение в центре и в краевой части зерна составляет 1.424, а для граната второго этапа, характеризующегося меньшими Р-Т-параметрами, это отношение равно 0.656. Для гранатов из коронитовых апоанортозитов Западной Норвегии, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации (10 кбар, $900^\circ C$), Sm/Nd-отношения были определены в интервале 0.488–0.910 (Cohen et al., 1988; Burton et al., 1995). Изотопное исследование норвежских эклогитов показало, что если для гранатов из эклогитов с высокой температурой метаморфизма ($>700^\circ C$) Sm/Nd-отношение широко варьирует от 0.855 до 2.539, то для гранатов из низкотемпературных ($\sim 600^\circ C$) эклогитов это отношение составляет 0.259–0.306 (Griffin, Brueckner, 1985). Изучение Sm-Nd-трендов в гранатах из перидотитов различных комплексов, испытавших в той или иной мере регрессивный метаморфизм, позволило провести прямую корреляцию между уменьшением Sm/Nd-отношения и падением Р-Т параметров (Brueckner et al., 1996). Как считает Х. Брюкнер, тренды содержания Sm и Nd, а также Sm/Nd-отношения не отражают результат возможного воздействия на поздних стадиях метасоматических флюидов, а зависят только от градиента Р и Т. Этот вывод сделан на основании поведения ряда несовместимых элементов, таких как Zr, не обнаруживающих зонального распределения в гранате.

Термобарометрические расчеты для минералов из северо-восточной части лапландского гранулитового комплекса, не испытавших вторичных

изменений, дают заметно более низкие значения давления (5.5–6.0 кбар в Лоттинской зоне и 7.5–9.0 кбар в юго-западной части пояса), чем минералы района р. Явр (Hörmann et al., 1980). Таким образом, некоторые отличия в распределении РЗЭ в гранате из обр. 250г и аномально пониженное для гранулитов Sm/Nd-отношение в нем могут быть связаны со значительными вторичными изменениями (понижением температуры) и меньшими значениями давления для лапландских гранулитов в Лоттинской зоне, что и привело к появлению регрессивной зональности в гранатах.

Кривые распределения РЗЭ в высокожелезистых гранатах из гранат-биотитовых гнейсов кейвского комплекса (обр. К-16 и А-348/6, рис. 5) характеризуются пологим повышением содержаний легких РЗЭ и резким повышением в области тяжелых РЗЭ от Tb к Lu (Щеглова и др., 2003). Хорошо выражена отрицательная Eu-аномалия, отмеченная ранее для большинства гранатов из кислых метаморфических пород (Скублов и др., 2001). Этот факт особенно важно подчеркнуть, поскольку существует точка зрения, что наличие отрицательной Eu-аномалии присуще исключительно высокотемпературным гранатам гранулитовой фации и не свойственно гранатам амфиболитовой фации (Bea, 1996a). В случае гранатов из гранат-биотитовых гнейсов кейвского комплекса температура метаморфизма не превышала 600°C (поле устойчивости ставролита), а форма кривой распределения РЗЭ близка к кривым для гранатов гранулитовой фации. Высокой является и сумма редкоземельных элементов (Щеглова и др., 2003).

Гранаты из пород кейвского комплекса, испытавших щелочной метасоматоз (обр. А-347/5, А-349/9 и А-349/5), отличается от других хорошо выраженной зональностью и высоким содержанием MnO. В этих гранатах наблюдается резкое повышение содержаний от легких к средним РЗЭ, примерно одинаковое и в центральных частях зерен, и в их краях (рис. 6). Центры зерен значительно обогащены тяжелыми РЗЭ по сравнению с краями, Eu-аномалия отсутствует (Щеглова и др., 2003).

Следует отметить, что гранаты из метасоматических пород, как и высококальциевые гранаты, обогащены Eu по сравнению с метаморфическими гранатами и не обнаруживают отрицательной Eu-аномалии. Причина этого может заключаться в низкой фугитивности кислорода во время кристаллизации метасоматических гранатов: снижение фугитивности кислорода препятствует переходу Eu^{2+} в Eu^{3+} (Pride, Muecke, 1981). На низкую фугитивность кислорода при метасоматозе указывают также широкое развитие в кейвском комплексе графитсодержащих пород, а также присутствие ильменита в качестве акцессорного минерала. Хотя метасоматические гранаты из кейвского комплекса являются низкокальциевыми, высокое отношение $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ приводит к интенсивному

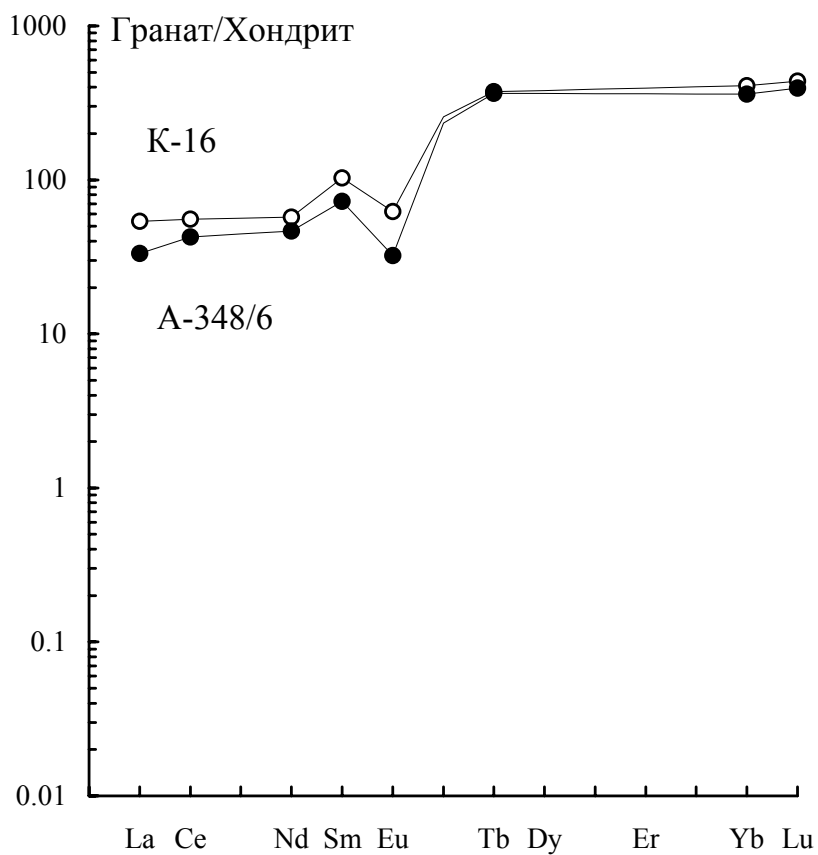


Рис. 5. Спектры распределения РЗЭ в гранатах из гранат-биотитовых гнейсов кейвского комплекса (обр. К-16, А-348/6). По: Т. П. Щеглова и др. (2003).

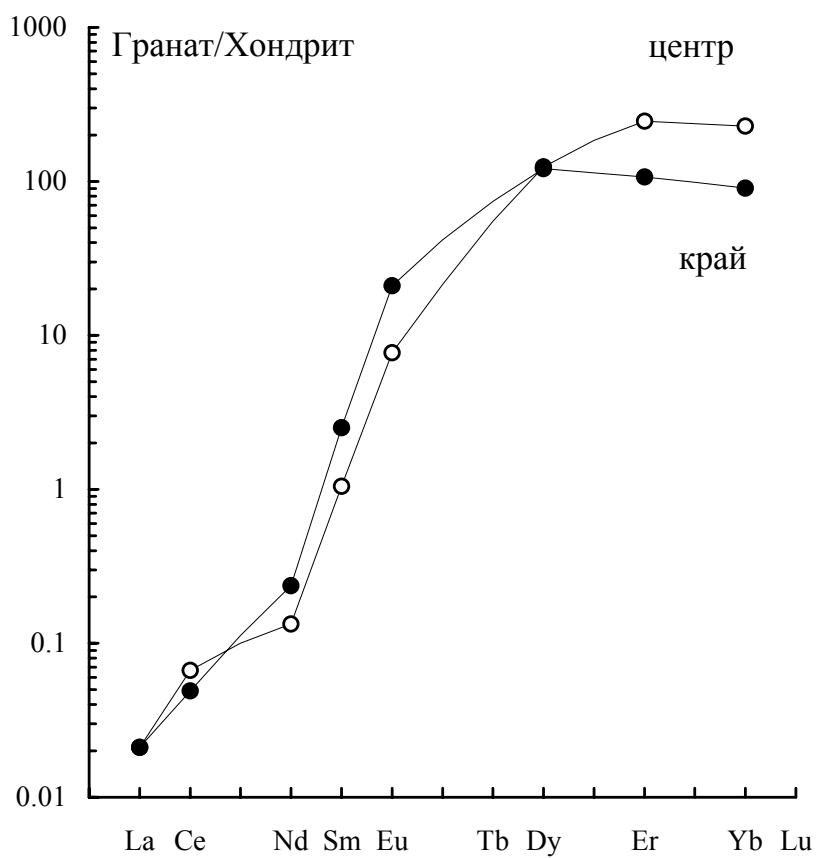


Рис. 6. Спектры распределения РЗЭ в зональном гранате из метасоматической породы кейвского комплекса (обр. А-347/5). По: Т. П. Щеглова и др. (2003).

заселению октаэдрических позиций в гранате Eu^{2+} , ионный радиус которого близок к ионным радиусам Ca^{2+} и Mn^{2+} . В кейвском комплексе подобные гранаты с положительной Eu-аномалией отмечены только в зоне щелочного метасоматоза. Примером влияния щелочности среды на появление положительной Eu-аномалии в минералах могут служить биотиты, образованные при мигматизации метаморфических пород (Bea et al., 1994b). Высокая щелочность метаморфических флюидов и совпадение по времени кристаллизации биотитов с формированием инъекционных кварц-полевошпатовых жил привели в данном случае к появлению нетипичной для биотитов положительной Eu-аномалии.

Зональность по редкоземельным элементам. Зональность метаморфических гранатов по главным элементам является ключевой информацией при анализе P-T-параметров метаморфизма, построении трендов их эволюции и соответственно геодинамической интерпретации P-T-трендов (Авченко, 1982; Tracy, 1982; Spear, Selverstone, 1983; Spear et al., 1984; и др.). Описание типов зональности метаморфических гранатов по главным элементам и причин, ее вызывающих, присутствует во множестве публикаций (например, Azimov, Shtukenberg, 2003; Inui, Toriumi, 2004; и др.). Основными типами зональности, по данным (Spear, 1993), являются ростовая (вызванная изменением P-T-параметров и/или фракционной кристаллизацией) и диффузионная зональность (обусловленная изменением состава граната процессами объемной диффузии). Отмечены случаи комбинации этих двух типов зональности, когда, например, распределение Ca отвечает ростовой зональности, а других элементов – ретроградной диффузионной (Tuccillo et al., 1990; Hiroi, Ellis, 1994). Осцилляционная зональность в метаморфических гранатах менее распространена и связана с воздействием флюидов или резким изменением их состава (Yardley et al., 1991; и др.).

Метаморфические гранаты, как правило, зональны в отношении Y и тяжелых РЗЭ, преимущественно накапливающихся в гранате (De Lima et al., 1995; Lanzirotti, 1995; Keane et al., 1996; Appel et al., 1998; Tenczer, 2001; Borghi et al., 2002a; Franceschelli et al., 2002; Otamendi et al., 2002; Skelton et al., 2002; Nyström, Kriegsman, 2003; Vaggelli et al., 2003; Wang et al., 2003; и др.). Обычно Y и тяжелые РЗЭ накапливаются в ядрах гранатов по сравнению с краями, коррелируя с ростовой «колоколообразной» зональностью по Mn и/или Ca. Известны случаи, когда корреляция между зональностью в гранате по редким элементам и РЗЭ, с одной стороны, и главным элементам, с другой, отсутствует (Ayres, Vance, 1994; Magloughlin, Koenig, 2002). Причинами зональности по редкоземельным и редким элементам могут являться: вариации в скорости роста граната (Lanzirotti, 1995); изменения в минеральной ассоциации (Hickmott et al.,

1987; Spear, Kohn, 1996); захват редких элементов из матрицы в ходе быстрого роста граната (Hickmott, Shimizu, 1990); приток обогащенных редкими элементами флюидов (Hickmott et al., 1987); изменения в коэффициентах распределения гранат–матрица для редких элементов, вызванные вариациями в составе граната по главным элементам (Schwandt et al., 1996); локальные изменения в содержании редких элементов, обусловленные кристаллизацией аксессуарных фаз (Chernoff, Carlson, 1999). Также была выявлена закономерность понижения содержания Y и тяжелых РЗЭ в гранатах по мере увеличения параметров метаморфизма на примере изучения зонального метаморфического комплекса (Pyle et al., 2001). Установление причины зональности граната по редким элементам и РЗЭ требует детального исследования в каждом конкретном случае и обязательного сопоставления с распределением в гранате главных элементов.

Низкокальциевые гранаты из гнейсов обнаруживают зональный состав по содержанию FeO, MnO и MgO (Скублов, Другова, 2004в). Прогрессивная зональность в гранатах выражается в повышении содержания MgO и понижении FeO и MnO при переходе от центра к краю зерна, как это происходит в гранатах из зональных комплексов при повышении степени метаморфизма. В гранатах из высокотемпературных метаморфических фаций такая зональность, как правило, не сохраняется, поэтому случаи прогрессивной зональности, фиксирующие повышение параметров метаморфизма, чрезвычайно редки. Признаки прогрессивной зональности отмечаются в гранатах из гнейсов лапландского гранулитового комплекса в связи с повторным гранулитовым метаморфизмом, протекавшим в более высокobarическом режиме по сравнению с ранним гранулитовым этапом. Новообразованный высокомагнезиальный гранат кристаллизуется за счет раннего граната и гиперстена, количество граната при этом резко возрастает (обр. 620г и 45о; Другова, Скублов, 2000). Температура при повторном метаморфизме была несколько ниже, а давление существенно выше, чем при раннем гранулитовом метаморфизме. Следы прогрессивных изменений отмечаются и в гранатах из обр. 245д и 249 (лапландский комплекс, район р. Лотты). Прогрессивную зональность в гранате из обр. 315а (беломорский комплекс) также можно связывать с сохранившимися следами метаморфизма в гнейсах чупинской толщи. Хорошим примером сохранившейся прогрессивной зональности является гранат из зональной ладожской серии (обр. 779-1), где от центра к краю порфиروبласта граната постепенно понижается содержание MnO и FeO и повышается MgO. Лишь в узкой краевой части зерна содержание MnO слегка повышается, отмечая начало перехода к регрессивной зональности (Скублов, Другова, 2004в).

Признаки регрессивной зональности в минералах высокотемпературных фаций метаморфизма найти значительно проще, поскольку поздние этапы метаморфизма протекают, как правило, при более низких температурах и происходят достаточно быстро, что не дает возможности минералам полностью приспособиться к новым Р-Т-условиям. Четкая регрессивная зональность наблюдается в гранатах из гнейсов беломорского комплекса – от центра к краю повышаются марганцовистость и железистость граната, и понижается содержание MgO.

Гранаты из обр. 14б, 28в, 193з и 82д (Скублов, Другова, 2004в) выделены из метасоматических пород беломорского комплекса. Эти породы обладают всеми признаками метасоматического происхождения: крупнозернистые полиминеральные породы с быстрой сменой минеральных ассоциаций и широким колебанием состава минералов по содержанию CaO, MgO и FeO в зависимости от состава флюидов. Развиваясь по амфиболитам, в одних случаях минералы в ассоциации гранат-амфибол-биотит-ставролит-кианит-плаггиоклаз-кварц имеют высокомагнезиальный состав (обр. 82д), в других – высокожелезистый (обр. 28в). Зональность в гранатах выражается в изменении содержания CaO, вместе с которым идет увеличение FeO или MgO. Зональность в высококальциевых гранатах из основных сланцев гранулитовой и амфиболитовой фации обычно отсутствует, если породы не подверглись метасоматическим преобразованиям.

Анализ поведения РЗЭ в метаморфических гранатах показывает, что характер распределения РЗЭ находится в прямой зависимости от типа зональности. Гранаты, имеющие по главным и редким элементам прогрессивную зональность (обр. 620г, 45о, 315а и 779-1; Скублов, Другова, 2004в), имеют резко дифференцированное распределение РЗЭ с увеличением от легких к тяжелым РЗЭ с некоторым обогащением краевых частей зерен La и Ce и понижением в содержании тяжелых РЗЭ при практически неизменных средних РЗЭ – Sm и Eu (рис. 7). Наиболее заметной особенностью гранатов с прогрессивным типом зональности является заметное понижение суммы РЗЭ в краях зерен по сравнению с центром за счет снижения содержания тяжелых РЗЭ. Кроме граната из ладожской серии (обр. 779-1, рис. 8), все остальные в этой группе имеют отчетливую отрицательную Eu-аномалию (Скублов, Другова, 2004в).

В гранатах с регрессивным типом зональности в краях зерен повышается содержание MnO и растет железистость. Форма кривых распределения РЗЭ близка к таковой в гранатах с прогрессивным типом зональности, с той разницей, что в краях зерен наблюдается повышение содержания тяжелых РЗЭ и общей суммы РЗЭ (рис. 9).

Метасоматические гранаты из беломорского комплекса (рис. 10), из пород кейвского комплекса (рис. 6) и высококальциевые гранаты из

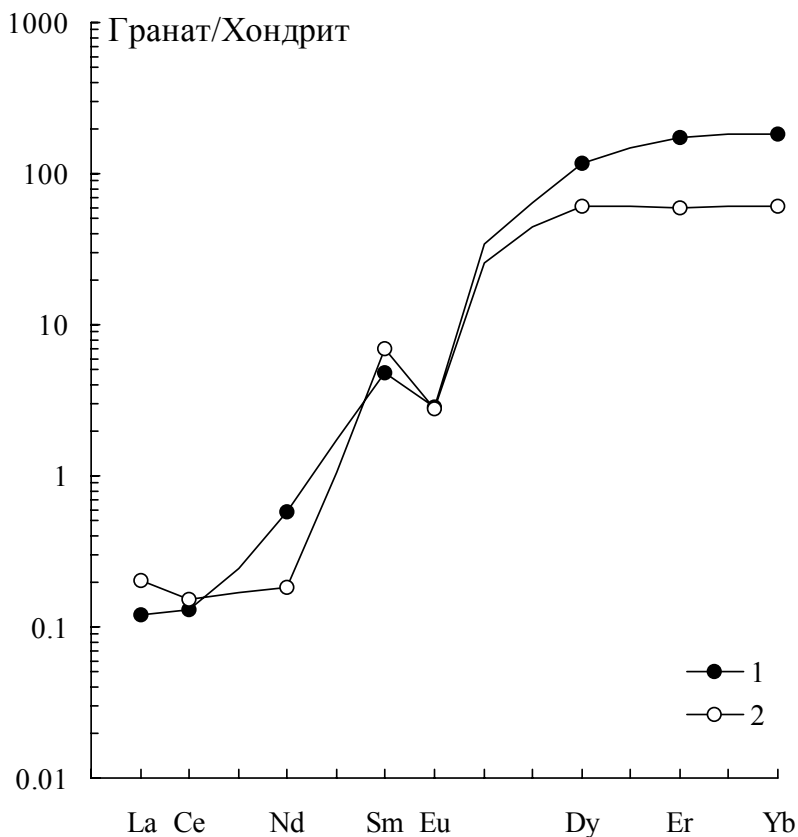


Рис. 7. Спектры распределения РЗЭ в гранате из беломорского комплекса (обр. 315а) с прогрессивной зональностью. По: С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004в).

1 – центр, 2 – край зерна.

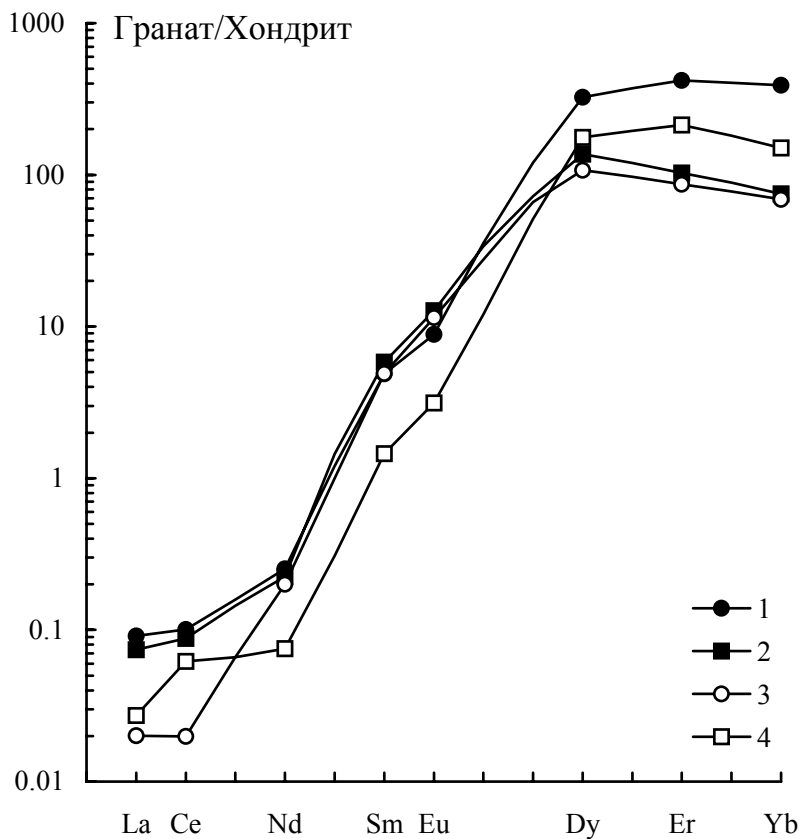


Рис. 8. Спектры распределения РЗЭ в гранате из ладожской серии (обр. 779-1) с прогрессивной зональностью. По: С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004в).

1 – центр, 2 – промежуточная точка, 3 – край зерна, 4 – кайма.

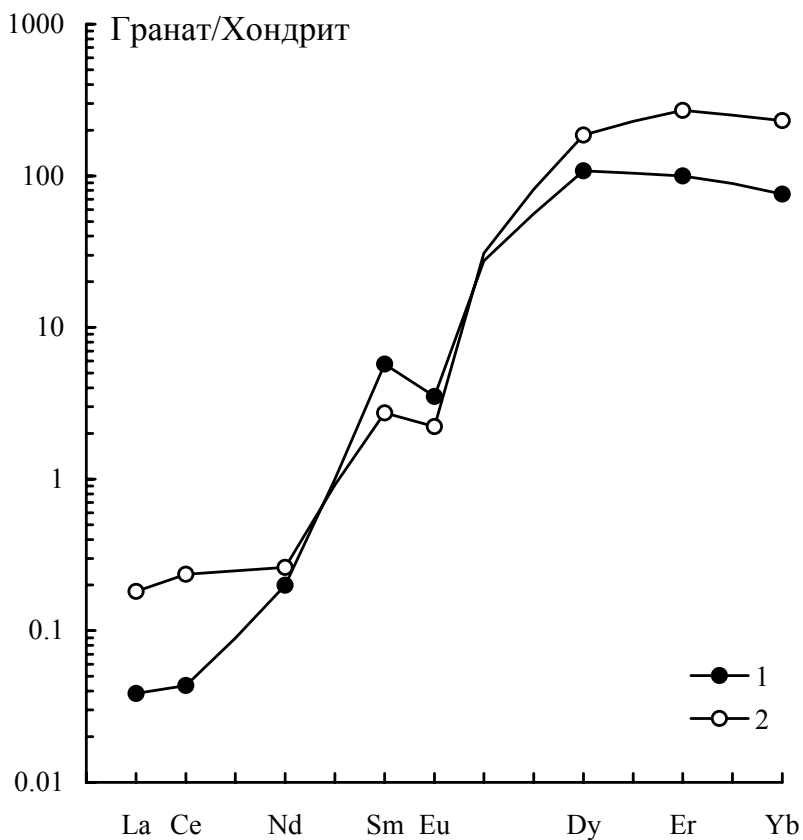


Рис. 9. Спектры распределения РЗЭ в гранате из беломорского комплекса (обр. 19) с регрессивной зональностью. По: С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004в).

1 – центр, 2 – край зерна.

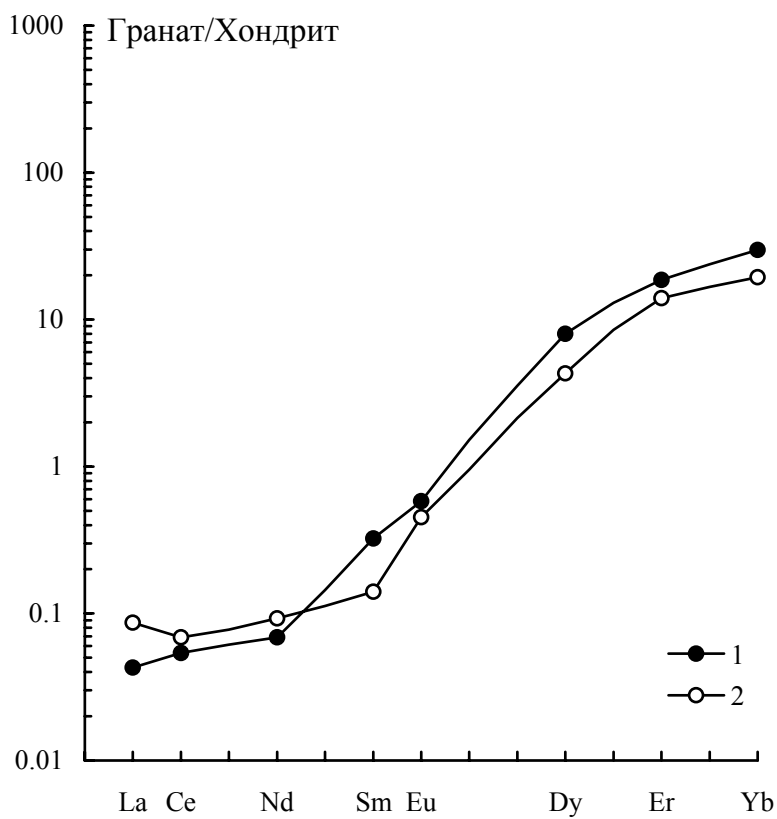


Рис. 10. Спектры распределения РЗЭ в метасоматическом гранате (обр. 146) из беломорского комплекса. По: С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004в).

1 – центр, 2 – край зерна.

основных ортопород нюрундуканского комплекса (рис. 11) отличаются от пиральспитовых гранатов по распределения как главных, так и редких элементов прежде всего тем, что в них хорошо проявлена зональность по главным элементам – по СаО или МпО. Второй особенностью этих гранатов является низкое содержание РЗЭ, которое еще более понижается от центра к краю зерен граната (Скублов, Другова, 2004в). Высококальциевые гранаты не обнаруживают отрицательной Еи-аномалии. Однако метасоматические низкокальциевые гранаты из зон щелочного метасоматоза также не имеют Еи-аномалии (Щеглова и др., 2003). Во всех гранатах из метасоматических пород независимо от характера метасоматоза (Mg, Mg-Fe или Mg-Fe-Ca), отраженного в зональности по главным элементам, в ходе кристаллизации граната идет понижение суммы РЗЭ от центра к краю зерен. При изучении зональности по РЗЭ в метасоматических и высококальциевых гранатах было отмечено, что отсутствие отрицательной Еи-аномалии наблюдается еще и в гранатах весьма умеренной кальциевости, принадлежность которых к процессам метасоматоза тоже не очевидна. Это относится к зональному гранату из ладожской серии (обр. 779-1, рис. 8), а также к гранатам из мусковит-кианитовых сланцев толщи Корва-Тундра, расположенной южнее Лапландского гранулитового пояса (обр. 612, 633б), изученным ранее методом ИНАА (Другова и др., 2001). Общим свойством гранатов умеренной кальциевости, не характеризующихся отрицательной Еи-аномалией, является несколько повышенное содержание в них Са, Мп и Еи. Кроме того, на графике Еи-СаО видно, что в гранатах с Еи-аномалией повышение в содержании СаО коррелируется с повышением количества Еи ($r = 0.53$, рис. 12), а для гранатов без Еи-аномалии повышение в содержании СаО сопровождается некоторым понижением в содержании Еи ($r = -0.30$; Скублов, Другова, 2004в). Для гранатов без Еи-аномалии такое соотношение означает, что Са, Еи и, возможно, Мп занимают одну кристаллохимическую позицию, где сходные по ионным радиусам катионы равнозначно замещают друг друга. В гранатах с Еи-аномалией, где повышение содержания СаО идет вместе с ростом Eu^{2+} , содержание Еи так мало, что Са захватывает Еи в виде изоморфной примеси. Имея в виду влияние фугитивности кислорода на соотношение Eu^{2+} и Eu^{3+} (Schwandt et al., 1993), можно предположить, что гранаты без отрицательной Еи-аномалии кристаллизовывались в восстановительных условиях, которые способствовали переходу Eu^{3+} в Eu^{2+} , что в свою очередь привело к вхождению Eu^{2+} вместе со сходным по ионному радиусу Са в структуру граната.

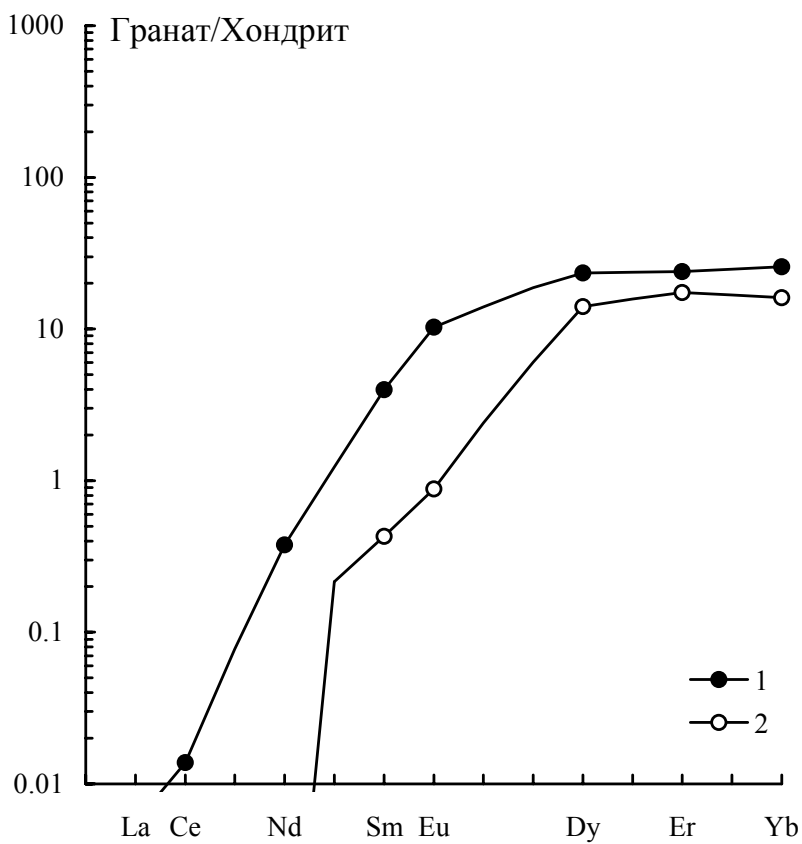


Рис. 11. Спектры распределения РЗЭ в метасоматическом гранате (обр. 538) из нюрундуканского комплекса. По: С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004в).

1 – центр, 2 – край зерна.

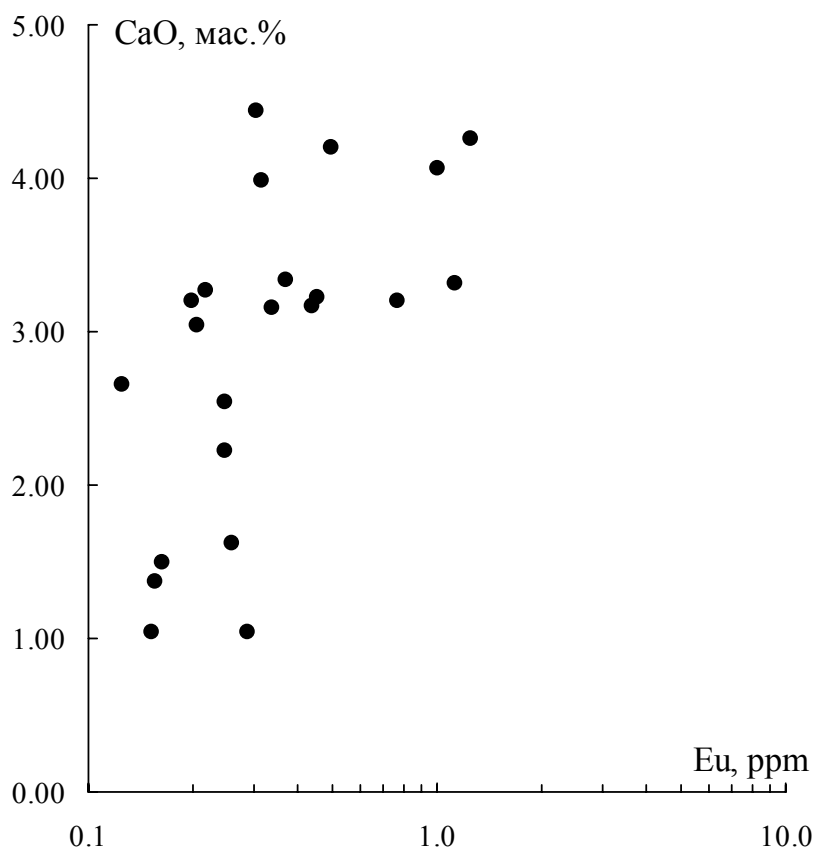
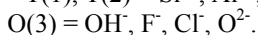
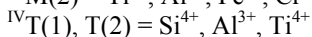
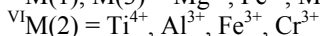
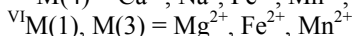
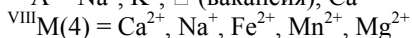
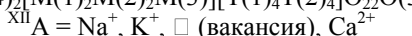


Рис. 12. Соотношение содержания Eu и CaO в гранатах с Eu-аномалией. По С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004в).

2.2. Амфиболы

Как и гранаты, кальциевые амфиболы отличаются высокой концентрацией редкоземельных и редких элементов. Широкое развитие амфиболов в породах от зеленосланцевой до гранулитовой фации делает их особенно привлекательными при реконструкции последовательности и характера метаморфических процессов. Тем не менее амфиболы находят очень ограниченное использование в петрологическом моделировании из-за своей минералогической и кристаллохимической сложности. Известные минеральные термометры и барометры для амфиболсодержащих ассоциаций являются эмпирическими и не всегда согласуются с расчетными термодинамическими данными (Dale et al., 2000).

Кристаллохимия. Расположение катионов главных элементов в кристаллической структуре кальциевых амфиболов достаточно хорошо изучено (Leake et al., 1997; и др.). Структурную формулу амфиболов (Hawthorne et al., 1995; Dalpe, Baker, 2000) можно представить, как $AM(4)_2[M(1)_2M(2)_2M(3)] [T(1)_4T(2)_4]O_{22}O(3)_2$, где



Хотя структурная позиция редких элементов изучена в меньшей степени, было установлено, что возможность изоморфного вхождения этих элементов в основном структурно контролируется отношениями между коэффициентами распределения, ионными радиусами и зарядами катионов (Klein et al., 1997; Bottazzi et al., 1999; и др.). Предполагается, что Rb и Ba занимают позицию ^{XII}A ; РЗЭ, Y и Sr – $^{VIII}M(4)$; Nb и Ta – $^{VI}M(1)$; V, Sc, Zr и Hf – позицию $^{VI}M(2)$ (Tribuzio, 1992; Dalpe, Baker, 2000). Новые экспериментальные данные позволили предложить следующую модель вхождения РЗЭ в кристаллическую структуру амфиболов (Bottazzi et al., 1999). Легкие РЗЭ занимают позицию $^{VIII}M(4)$, в то время как тяжелые РЗЭ предпочитают позицию $^{VI}M(4)$ с меньшим координационным числом в амфиболах со значительным куммингтонитовым компонентом и также могут занимать позицию M2, по крайней мере в рихтерите. Данная модель еще является предметом дискуссий (Dalpe, Baker, 2000), но представляет несомненный интерес, поскольку высказываемое в ней предположение о вхождении РЗЭ в кристаллохимические позиции меньшего размера и с меньшим координационным числом, чем занимает Ca, ставит под сомнение, по крайней мере для амфиболов, господствующую идею, что Ca является «носителем» РЗЭ в минералах (Bottazzi et al., 1999).

Распределение редкоземельных элементов. До настоящего времени исследование распределения РЗЭ в метаморфических кальциевых амфиболах не проводилось, наиболее изученными являются амфиболы из магматических пород (Zanetti et al., 1995; Cortesogno et al., 2000; и др.) и эклогитов (Sassi et al., 2000; и др.). Закономерности распределения РЗЭ в амфиболах магматических пород достаточно подробно обобщены в работе Ф. П. Леснова (2002б). В литературе приводятся лишь единичные определения РЗЭ в амфиболах гранулитовой фации метаморфизма (Pride, Muescke, 1981; Loock et al., 1990), а данные по распределению РЗЭ в амфиболах из пород амфиболитовой фации практически отсутствуют (Sorensen, Grossman, 1989; Kretz et al., 1999; Mulrooney, Rivers, 2005).

Наиболее детально был изучен характер распределения РЗЭ и редких элементов в кальциевых амфиболах (роговых обманках) из нюрнду-канского мафического комплекса в Северо-Западном Прибайкалье, где кристаллизация амфиболов осуществлялась в широком диапазоне Р-Т-параметров метаморфизма (Другова, Скублов, 2003). Кроме того, были исследованы амфиболы из пород лапландского гранулитового комплекса и амфиболы беломорского комплекса.

Подсчет общего содержания РЗЭ в проанализированных амфиболах из пород нюрнду-канского комплекса показал четкую зависимость суммарного содержания РЗЭ от степени метаморфизма амфиболсодержащих пород (Другова, Скублов, 2003). В керсутитах среднее содержание РЗЭ составило 222 ppm, в амфиболах гранулитовой фации сумма РЗЭ в среднем равняется 183 ppm, в амфиболах из зоны амфиболитовой фации - 34 ppm; в метасоматических амфиболах среднее содержание РЗЭ не превышает 10 ppm. Таким образом, содержание РЗЭ в амфиболах существенно снижается с понижением температуры их образования. Резкое падение суммы РЗЭ в метасоматических амфиболах, по всей вероятности, связано не столько с понижением температуры, сколько с изменением минеральных ассоциаций в метасоматических породах, в которых, как правило, повышаются содержания рутила, сфена, апатита и эпидота, концентрирующие легкие и средние РЗЭ (Sassi et al., 2000), а также с обилием флюидов при метасоматозе.

Формы кривых распределения РЗЭ различаются для разных групп амфиболов нюрнду-канского комплекса. Для керсутитов наблюдается пологое понижение от средних к тяжелым РЗЭ с положительной Nd-аномалией (рис. 13). Амфиболы гранулитовой фации демонстрируют четкое понижение от легких к тяжелым РЗЭ. Амфиболы нюрнду-канского комплекса из зоны метаморфизма амфиболитовой фации в отличие от гранулитовых амфиболов показывают довольно ровное распределение РЗЭ, в 10–40 раз превышающее хондритовое. Значительные колебания

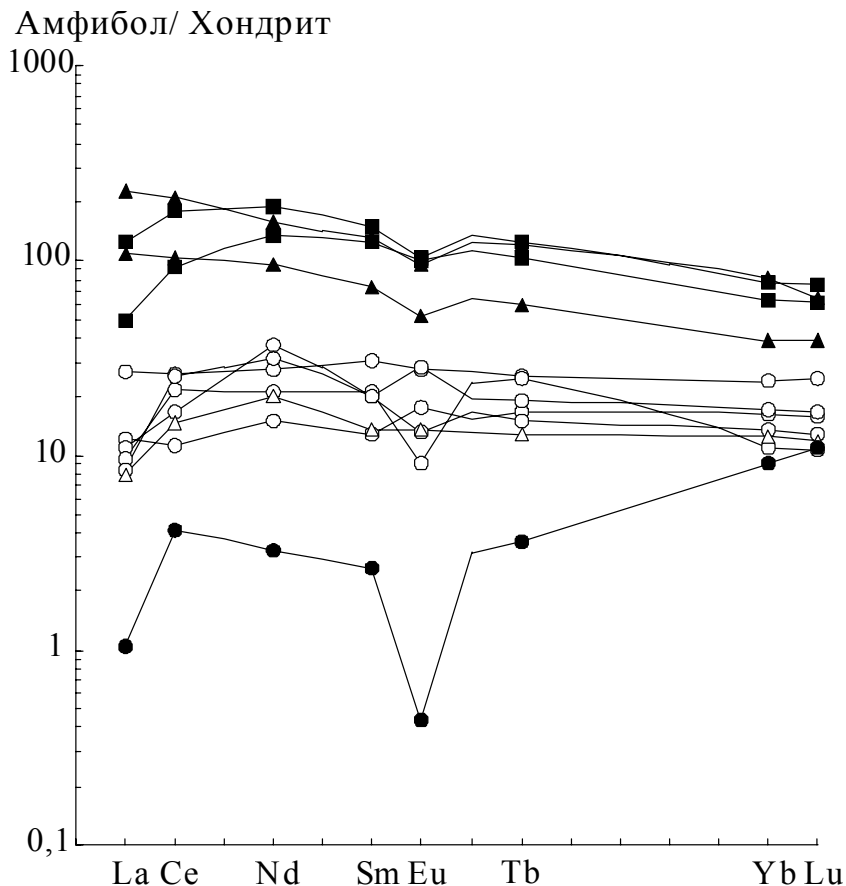


Рис. 13. Спектры распределения РЗЭ в амфиболов из пород нюрдунского комплекса (Другова, Скублов, 2003).

Показаны составы амфиболов: керсититов (*темные квадраты*), амфиболов гранулитовой фации (*темные треугольники*), высокотемпературной амфиболитовой фации (*светлые кружки*), низкотемпературной амфиболитовой фации (*светлые треугольники*), метасоматических амфиболов (*темные кружки*).

содержаний РЗЭ в этих амфиболах наблюдаются лишь в области средних РЗЭ (Другова, Скублов, 2003).

Кривая распределения РЗЭ в амфиболе из метасоматической породы (обр. 133) повторяет форму распределения РЗЭ в гранате с четко выраженной Eu-аномалией и повышением содержания от средних к тяжелым РЗЭ (рис. 14). Здесь несомненно имеет место образование амфибола по гранату с унаследованностью в распределении РЗЭ.

Наибольшие вариации в содержании РЗЭ демонстрируют амфиболы из метасоматически измененных пород (рис. 15): положительные аномалии по Се и отрицательные по Sm и Eu. Все три метасоматических амфибола из нюрундуканского и беломорского комплексов дают в целом повторяющиеся формы кривых распределения, отличаясь друг от друга только общим содержанием РЗЭ (Другова, Скублов, 2003).

Кривые распределения РЗЭ в амфиболах из лапландского гранулитового комплекса практически идентичны с кривыми для амфиболов гранулитовой фации из нюрундуканского комплекса (рис. 16). Амфибол из района Сальных тундр лапландского комплекса (обр. С-7) по содержанию РЗЭ и высокозарядных элементов близок к более низкотемпературным амфиболам, несмотря на достаточно высокое содержание TiO_2 . Петрографические данные (появление зеленых пятен на бурой роговой обманке) и пониженная магнезиальность сосуществующего граната (Скублов и др., 2000) свидетельствуют о начале процесса диафтореза для данной породы, что отразилось в редкоземельном составе амфибола. Амфибол из района Сальных тундр, по суммарному содержанию РЗЭ близкий к амфиболам амфиболитовой фации, имеет ту же форму кривой распределения, что и гранулитовые амфиболы, не испытавшие диафтореза, с пропорциональным снижением всего спектра РЗЭ.

Зональность по редкоземельным элементам. До настоящего времени известны примеры изучения зональности по редкоземельным и редким элементам только для амфиболов магматического происхождения. Картирование крупного зерна амфибола из габбро методом LA-ICP-MS (около 150 точечных анализа) позволило сделать выводы об открытости системы и доминирующей роли флюидов в процессе кристаллизации (Meurer, Claeson, 2002). Например, в данном случае содержание V, Zr, Nb варьирует в пределах одного кристалла в 1000 раз, а содержание РЗЭ меняется на два порядка, при том, что содержание главных элементов практически постоянно.

Проанализированные на ионном микрозонде зональные амфиболы из нюрундуканского комплекса демонстрируют зональность по РЗЭ и редким элементам (Skublov, 2001). Центр зерна амфибола, являющийся бурой роговой обманкой с повышенным содержанием TiO_2 , содержит количество

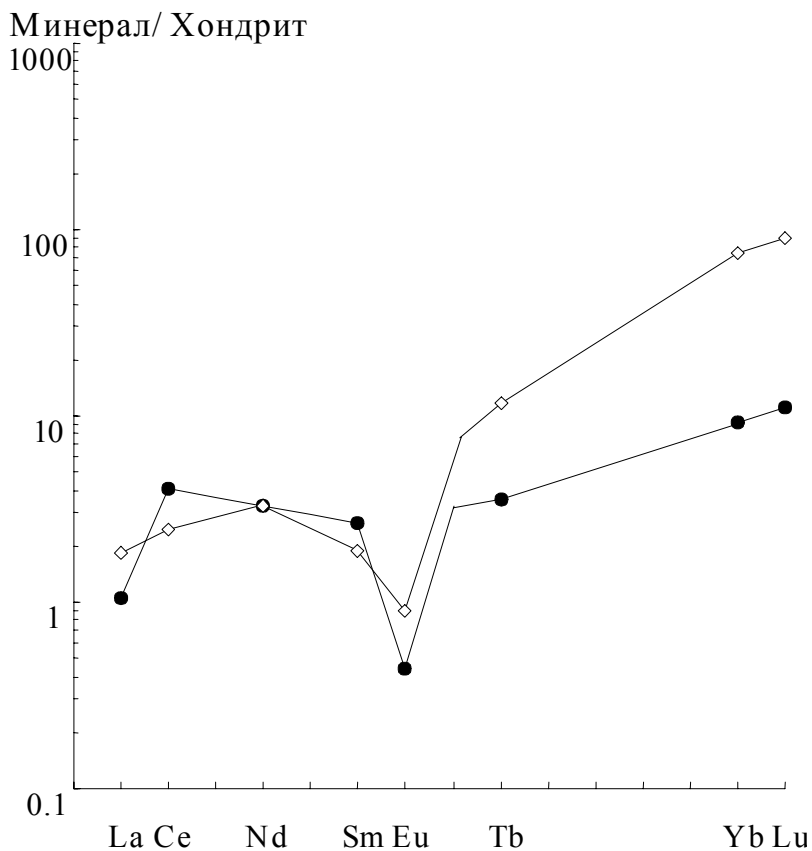


Рис. 14. Спектры распределения РЗЭ в сосуществующих амфиболе (светлые квадраты) и гранате (темные кружки) из обр. 133 нюрнудуканского комплекса. По: Г. М. Другова, С. Г. Скублов (2003).

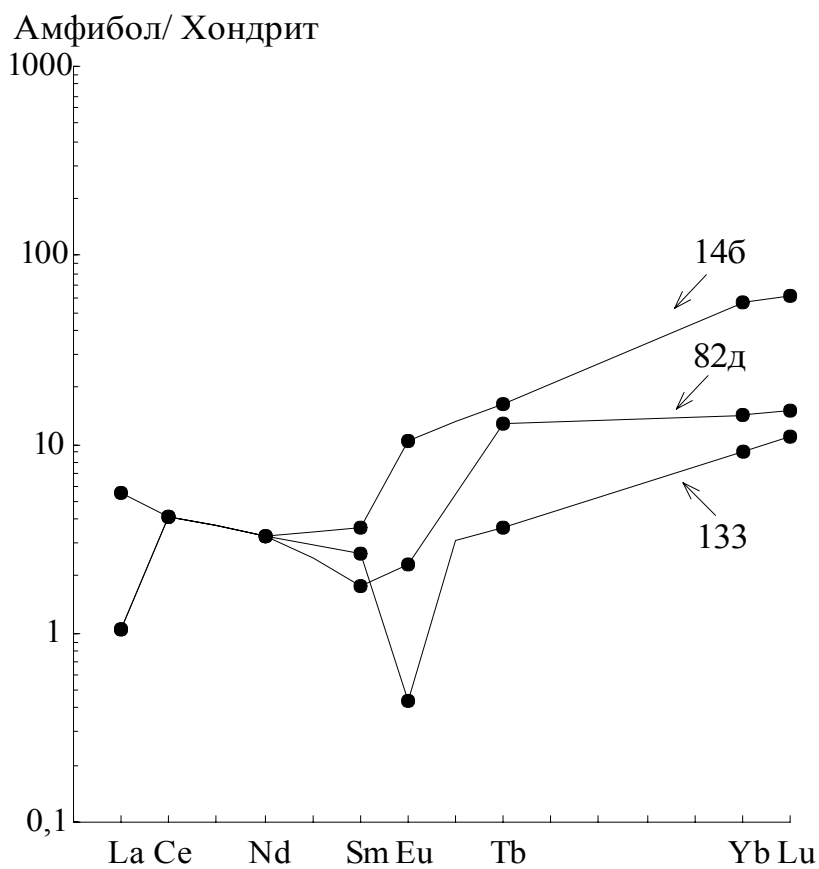


Рис. 15. Спектры распределения РЗЭ в метасоматических амфиболах из пород беломорского (обр. 146, 82д) и нюрундуканского (обр. 133) комплексов (Другова, Скублов, 2003).

Амфибол/ Хондрит

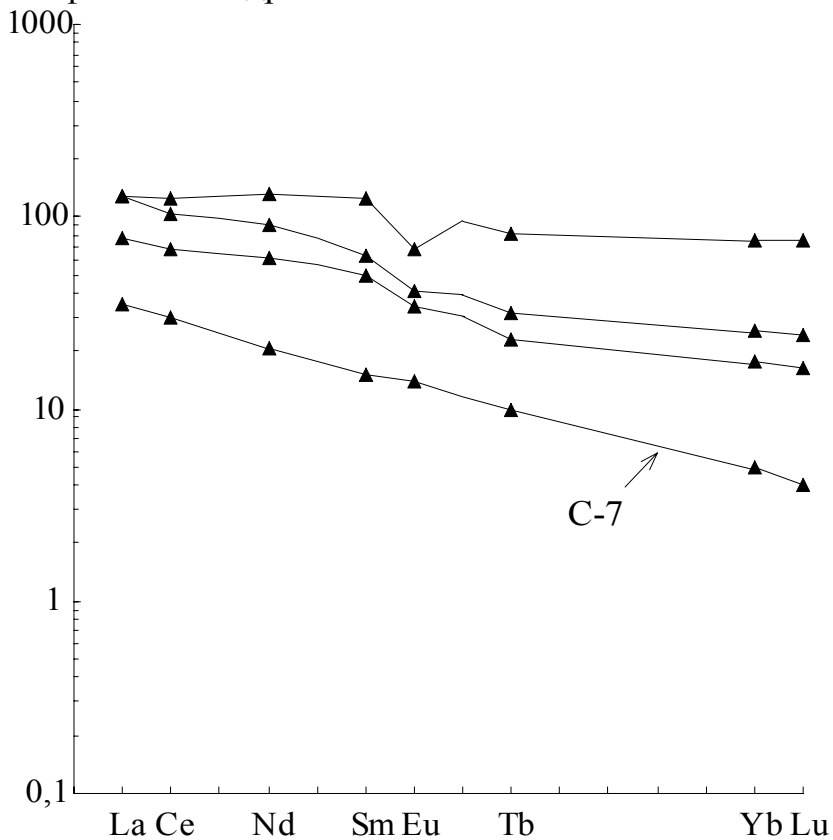


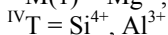
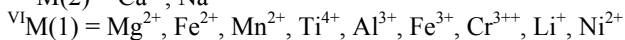
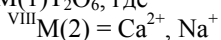
Рис. 16. Спектры распределения РЗЭ в амфиболах из пород лапландского комплекса (Другова, Скублов, 2003).

РЗЭ, в 4–5 раз превышающее их содержание в кайме с преобладающими зелеными тонами плеохроизма (рис. 17). Форма кривых распределения РЗЭ в краевых частях зерен идентична их центральным частям со слабым снижением от легких к тяжелым РЗЭ и общим сокращением суммы РЗЭ. В зональных амфиболах с понижением TiO_2 от центра к краю зерен повышается содержание Sr и снижается Y , Zr и Nb . Причиной зональности является наложение регрессивной стадии амфиболитового метаморфизма на высокотемпературный амфибол гранулитовой фации (Skublov, Drugova, 2003).

2.3. Клинопироксены

Клинопироксен является одним из главных концентраторов редкоземельных и редких элементов среди породообразующих минералов из различных типов пород. Большое разнообразие парагенезисов с участием клинопироксенов свидетельствует о значительном диапазоне значений физико-химических параметров их формирования, а данные по геохимии клинопироксенов успешно используются в геохимии и петрологии (Леснов, 2001б; и др.). В метаморфических породах клинопироксены встречаются в широком диапазоне фаций от низкотемпературных до гранулитовой фации, преимущественно в высококальциевых породах и породах основного состава. Клинопироксены также являются распространенными минералами в высокобарических породах (голубых сланцах и эклогитах).

Кристаллохимия. Расположение катионов главных элементов в кристаллической структуре клинопироксенов достаточно хорошо изучено (Morimoto et al., 1988; и др.). Структурную формулу клинопироксенов (Deer et al., 1992; Hawthorne et al., 1995; и др.) можно представить как $\text{M}(2)\text{M}(1)\text{T}_2\text{O}_6$, где



РЗЭ и Y изоморфно входят в кристаллохимическую позицию $\text{M}(2)$ (McKay, 1989; Caporuscio, Smyth, 1990). В частности, была обнаружена отрицательная корреляция между общим содержанием РЗЭ и количеством жадитового минала для клинопироксенов из эклогитовых ксенолитов в кимберлитах (Caporuscio, Smyth, 1990). Было предложено несколько схем гетеровалентного изоморфизма для РЗЭ (Пятенко, Угрюмова, 1988; Леснов, 2001б).

Распределение редкоземельных элементов. К настоящему времени накоплен значительный объем информации по распределению РЗЭ в клинопироксенах в основном магматического происхождения. Проведена систематизация характера распределения РЗЭ в клинопироксенах в

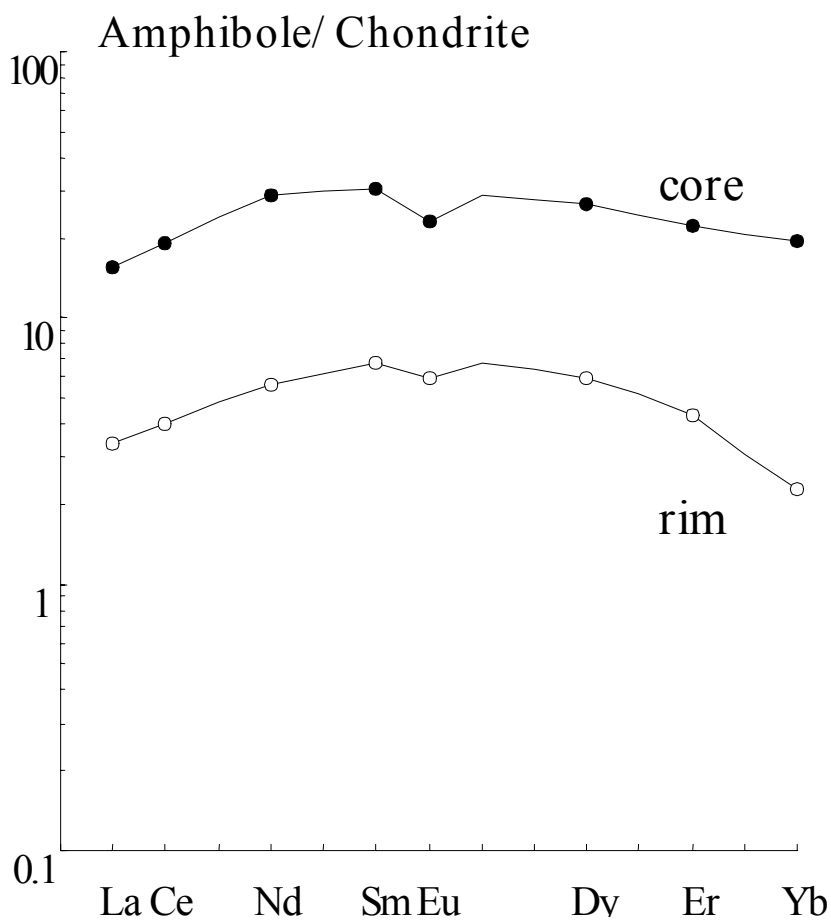


Рис. 17. Распределение РЗЭ в зональном амфиболе (обр. 538) из нундуканского комплекса (Skublov, Drugova, 2003).

зависимости от типа вмещающих породы и конкретных условий их образования (Леснов, 2001б; Downes, 2001; и др.). Клинопироксены метаморфического генезиса изучены слабо – опубликованы единичные данные по геохимии клинопироксенов из пород амфиболитовой фации метаморфизма (Sorensen, Grossman, 1989; Kretz et al., 1999), гранулитов (Pride, Muecke, 1981; Loock et al., 1990; Montani, Tribuzio, 2001), метагаббро (Cortesogno et al., 2000). Сравнение магматических и метаморфических клинопироксенов из габбро, ретроградно метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации, показало равномерное увеличение всего спектра РЗЭ с появлением отрицательной Eu-аномалии в метаморфических клинопироксенах по сравнению с магматическими (Tribuzio et al., 1997). Исследование геохимии магматических клинопироксенов из шпинелевых перидотитов (Т в интервале 1000-1100°C) и плагиоклазсодержащих перидотитов (Т в интервале 900-1000°C) продемонстрировало равномерное снижение всего спектра РЗЭ в более высокотемпературных клинопироксенах (Piccardo et al., 1997).

Автором было исследовано распределение РЗЭ в метаморфических клинопироксенах из лапландского, беломорского и нюрундуканского комплексов. По содержанию РЗЭ и форме кривых распределения выделяется несколько групп метаморфических клинопироксенов. В первую группу попадают клинопироксены из основных гранат-двупироксеновых сланцев лапландского и беломорского комплексов, в которых спектры распределения РЗЭ имеют крутой отрицательный наклон с понижением в содержании от легких к тяжелым РЗЭ (рис. 18). Гранаты по сравнению с другими минералами являются концентраторами тяжелых РЗЭ, и поэтому появление граната при метаморфических реакциях сопровождается понижением содержания тяжелых РЗЭ в сосуществующем клинопироксене (Seifert, Chadima, 1989). Клинопироксены этой группы имеют высокое La/Yb-отношение – от 10 до 32. Такие соотношения обычны для клинопироксенов и гранатов из эклогитов и эклогитоподобных пород (Messiga et al., 1995).

Клинопироксены второй группы из лапландского гранулитового комплекса имеют довольно ровное распределение РЗЭ, в 30–50 раз выше хондритового в области легких РЗЭ и в 5–30 раз – в области тяжелых РЗЭ (рис. 19). Отношение La/Yb в этих пироксенах колеблется от 1 до 8. Клинопироксены обнаруживают небольшую, но заметную отрицательную Eu-аномалию, и формы спектров распределения РЗЭ в них сходны со спектрами вмещающих пород. В основном кристаллосланце (обр. С-7), в котором были зафиксированы вторичные регрессивные изменения, спектры распределения в клинопироксене по форме близки к спектрам

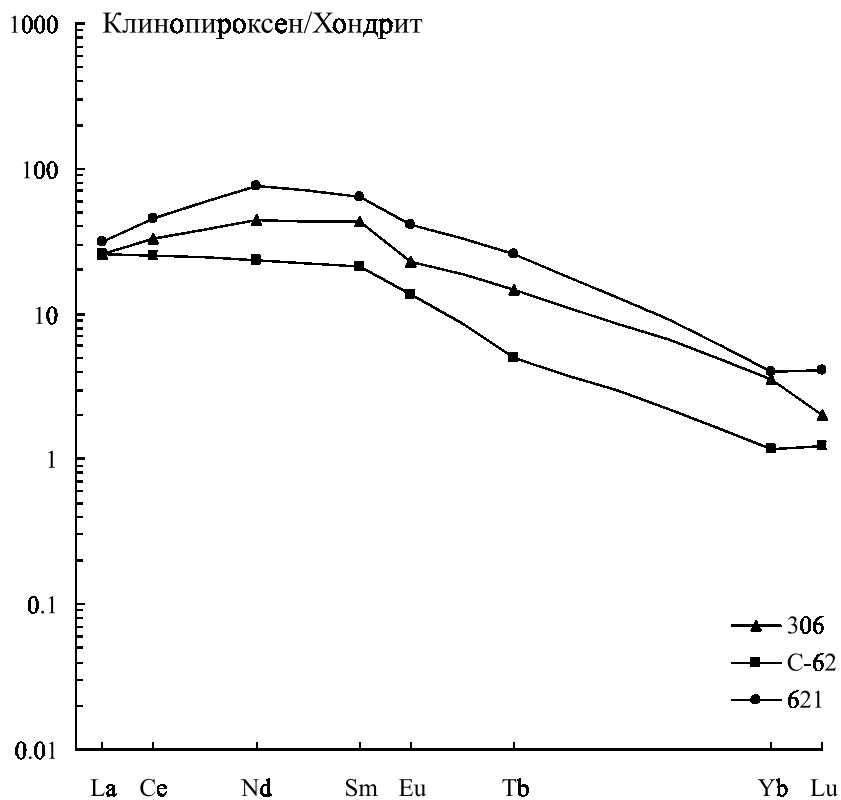


Рис. 18. Распределение РЗЭ в клинопироксенах из основных сланцев лапландского (обр. С-62, 621) и беломорского (обр. 306) комплексов по данным ИНАА (Другова, Скублов, 2004).

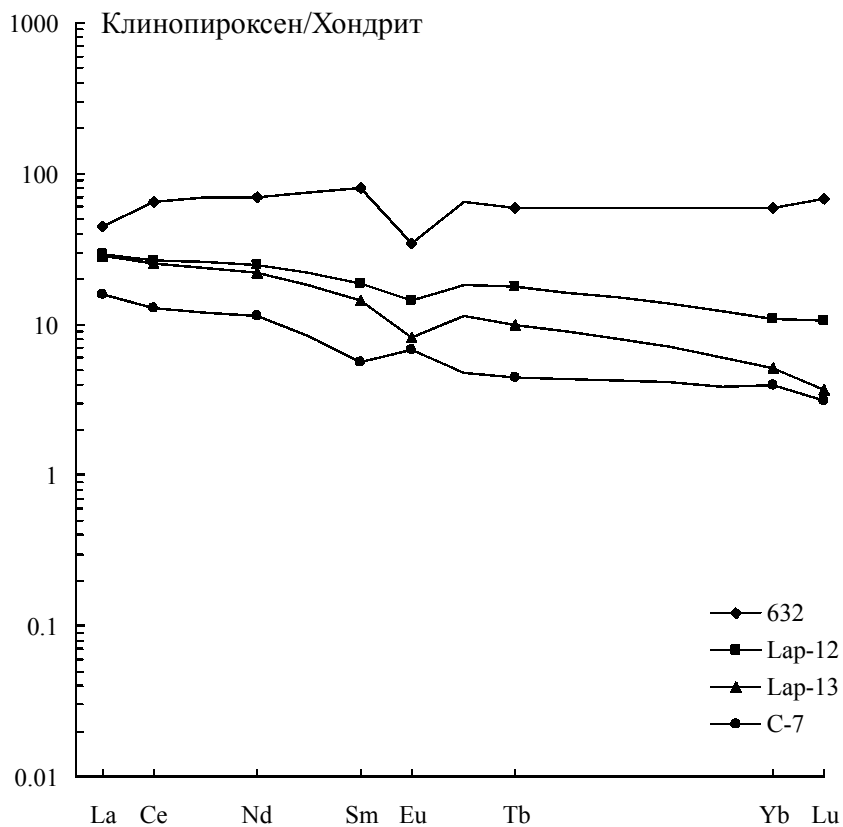


Рис. 19. Распределение РЗЭ в клинопироксенах из лапландского комплекса по данным ИНАА (Другова, Скублов, 2004).

неизменных клинопироксенов (обр. Lap-12) при более низком общем содержании РЗЭ.

Клинопироксены (диопсиды) из пород нюрундуканского комплекса были изучены с помощью ионного микрозонда (рис. 20). Спектры распределения РЗЭ в центральных частях зерен клинопироксенов из гранатсодержащих эклогитоподобных пород (обр. 271/3, 271/10, рис. 20) по форме близки к клинопироксенам из лапландских гранулитов с пологим понижением концентраций от легких к тяжелым РЗЭ. Как и гранаты, эти клинопироксены обнаруживают заметную зональность: от центра к краю зерна идет небольшое увеличение содержания Na, Mg и понижение Ca, Al и Fe. Содержание РЗЭ в краевых частях зерен снижается более заметно, даже на порядок для ряда элементов. Если в клинопироксене из обр. 271/3 форма спектра распределения в краевой части зерна полностью повторяет кривую распределения РЗЭ в центре зерна, то для обр. 271/10 спектр распределения в крае зерна по форме значительно отклоняется от спектра в центральной части при сохранении понижения от легких к тяжелым РЗЭ. Это свидетельствует о значительной переработке клинопироксена из обр. 271/10 в новых, более высокобарических и низкотемпературных условиях. Совершенно другой характер спектров распределения РЗЭ показывают клинопироксены из безгранатовых кристаллических сланцев гранулитовой фации (обр. 411, 419) и клинопироксен из двупироксенового кристаллосланца с единичными зернами венцового граната (обр. 135, рис. 20). Эти пироксены характеризуются понижением как в области легких, так и в области тяжелых РЗЭ, с максимумом в области средних РЗЭ и отрицательной Eu-аномалией. В краевых частях зерен отмечается либо незначительное понижение содержания всех РЗЭ (обр. 135), либо незначительное его повышение (обр. 419). Однако во всех случаях форма кривых распределения РЗЭ в краях зерен полностью повторяет графики для центральной части зерен. Сходство формы спектров распределения РЗЭ в клинопироксенах из безгранатовых низкобарических гранулитов и кристаллосланца с венцовым гранатом свидетельствует об образовании всех этих клинопироксенов до наступления этапа высокобарического метаморфизма, сопровождавшегося кристаллизацией граната. Отрицательная Eu-аномалия для клинопироксенов из гранулитов позволяет предположить в истории формирования этих метамагматических пород этап фракционирования плагиоклаза, приведшего к резкому обеднению пород Eu. Поскольку эти породы характеризуются парагенезисом клинопироксена с керсутитом, возможно, фракционирование плагиоклаза относится еще к этапу магматического развития комплекса.

Клинопироксен из метасоматической гранат-клинопироксеновой жилки характеризуется резко пониженным содержанием РЗЭ (обр. 538,

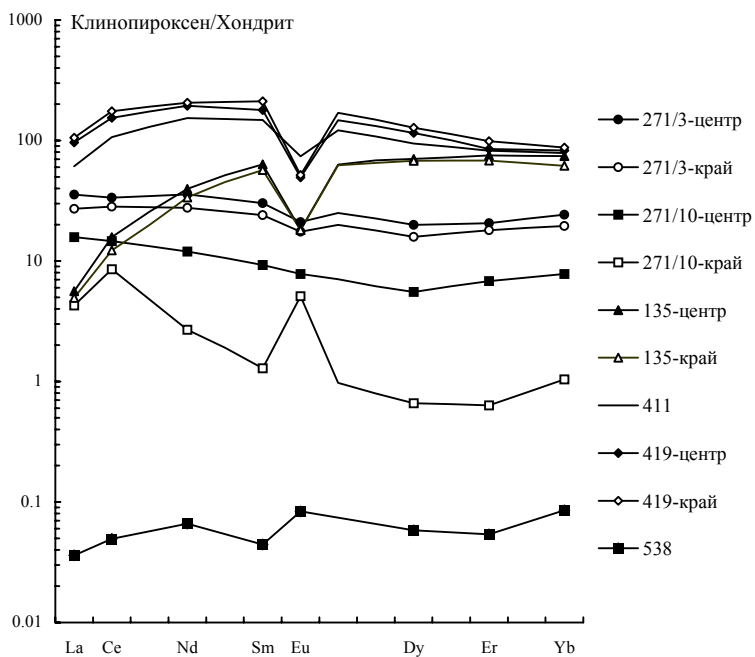


Рис. 20. Распределение РЗЭ в клинопироксенах из нюрндуканского комплекса по данным ионного микрозонда (Другова, Скублов, 2004).

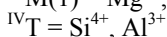
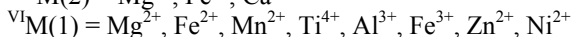
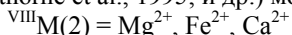
рис. 20). Разница между абсолютным содержанием РЗЭ в этом метасоматическом клинопироксене и, например, клинопироксене из гранулитов превышает три порядка для большинства РЗЭ. По содержанию главных элементов эти пироксены мало отличаются друг от друга и относятся к диопсидам (Скублов и др., 1999).

Зональность по редкоземельным элементам. В клинопироксенах из эклогитоподобных пород нюрундуканского комплекса зональность заключается в понижении от центра к краю содержания всех РЗЭ и повышении Na_2O и отражает изменение состава клинопироксенов метагабброидов при наложении высокобарического амфиболитового метаморфизма (Skublov, 2001). Омфациты из апогаббровых эклогитов (Лигурийские метаофиолиты, С-В Италия) также отличаются пониженным содержанием РЗЭ на полтора-два порядка по сравнению с клинопироксенами исходных габброидов (Tribuzio et al., 1996). Содержание РЗЭ во вторичном мелкозернистом клинопироксене близко к составу краевых частей ранее образованного клинопироксена (обр. 271/10, рис. 21). В клинопироксене из двупироксенового кристаллосланца гранулитовой фации (обр. 135, рис. 20) зональность по РЗЭ практически отсутствует по сравнению с другими клинопироксенами. Это связано с тем, что в рассматриваемой породе наложенный высокобарический метаморфизм амфиболитовой фации проявлен незначительно – еще сохраняется ассоциация с гиперстеном, а венцовый гранат присутствует в подчиненном количестве. Причиной появления зональности по РЗЭ в клинопироксенах из нюрундуканского комплекса служат повышение давления, а также некоторое понижение температуры в ходе наложенного высокобарического метаморфизма.

2.4. Ортопироксены

В метаморфических породах ортопироксен присутствует в породах гранулитовой фации метаморфизма, для которой является реперным минералом. Ортопироксен по сравнению с другими породообразующими минералами относительно обеднен редкими и редкоземельными элементами (Stimac, Hickmott, 1994; Леснов, 2001а).

Кристаллохимия. Структурную формулу ортопироксенов (Hawthorne et al., 1995; и др.) можно представить как $\text{M}(2)\text{M}(1)\text{T}_2\text{O}_6$, где



РЗЭ изоморфно входят в кристаллохимическую позицию М(2) (Reitan et al., 1980). Сравнительно низкое содержание Са в позиции М(2) в ортопироксене объясняет тот факт, что его структура способна удерживать в себе существенно меньшее количество РЗЭ по сравнению со структурой

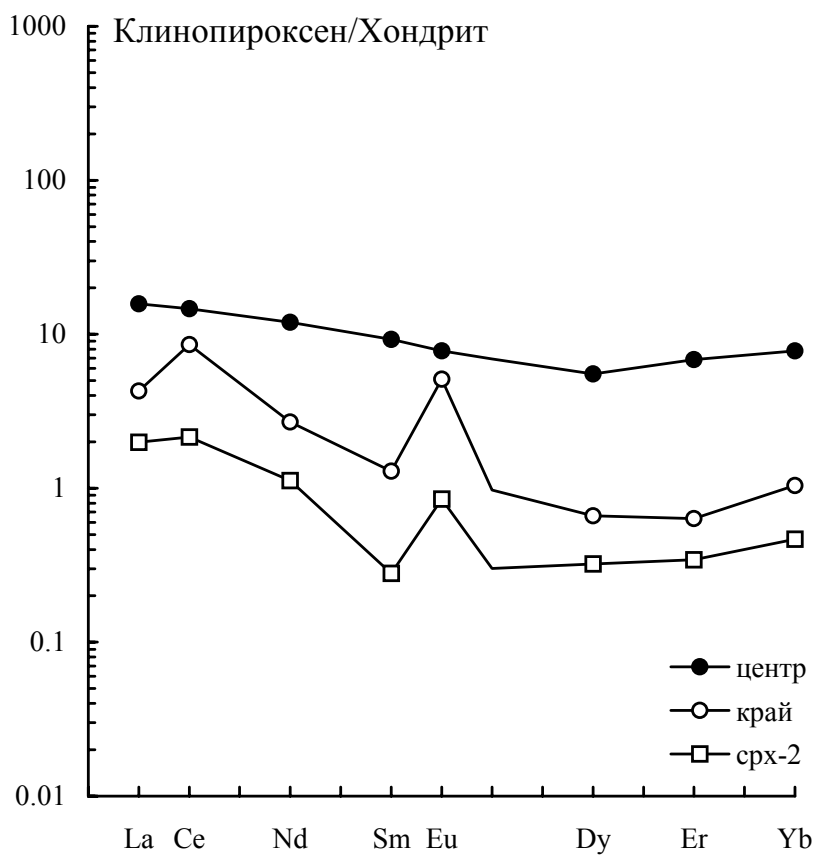


Рис. 21. Распределение РЗЭ в зональном и новообразованном клинопироксене (обр. 271/10) из нюрундуканского комплекса. По: С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004в).

богатого Са клинопироксена (Леснов, 2001а). V, Cr, Sc, как и большинство других редких элементов, занимают октаэдрическую позицию M(1).

Распределение редкоземельных элементов. Закономерности распределения РЗЭ в ортопироксенах, в основном магматического происхождения, обобщены в работе Ф. П. Леснова (2001а). До настоящего времени распределение РЗЭ в метаморфических ортопироксенах практически не исследовалось – в литературе опубликованы единичные анализы ортопироксенов из гранулитов (Reitan et al., 1980; Pride, Muecke, 1981; Loock et al., 1990) и метаморфизованных гранитоидов (Седова, Саморукова, 2002).

Ортопироксены из нюрундуканского комплекса характеризуются дифференцированным распределением РЗЭ с четко выраженной отрицательной Eu-аномалией (рис. 22). При этом ортопироксен, ассоциирующий с гранатом (обр. 135), имеет La/Yb-отношение, близкое к таковым у ортопироксенов из безгранатовых ассоциаций. Минеральная ассоциация обр. 135 отражает переход от умеренно барического гранулитового метаморфизма к высокобарическому метаморфизму амфиболитовой фации – двупироксеновый кристаллосланец трансформируется в гранатовый амфиболит с венцовым гранатом вокруг клинопироксена и исчезновением ортопироксена (Скублов, 1994). Гранат и ортопироксен неравновесны между собой и являются крайне нетипичной ассоциацией для нюрундуканского комплекса. Реликтовый ортопироксен из гранатового амфиболита (обр. 135) отличается значительно пониженным содержанием всего спектра РЗЭ по сравнению с ортопироксенами из умеренно барических гранулитов (рис. 22). Ортопироксены из эндербитов (обр. 414 и 419), образованных на спаде давления при гранулитовом метаморфизме (Скублов и др., 1999), наоборот, имеют более высокие содержания легких и тяжелых РЗЭ по сравнению с ортопироксеном из основного гранулита (обр. 411).

Распределение РЗЭ в ортопироксенах из лапландского комплекса отличается большим разнообразием (рис. 23): ортопироксены из Сальных тундр, где параметры гранулитового метаморфизма были максимальными, характеризуются слабодифференцированным распределением РЗЭ с различной по величине отрицательной Eu-аномалией – от ее полного отсутствия до четко выраженной отрицательной. Два ортопироксена (обр. С-58 и С-62) имеют пониженные содержания РЗЭ, особенно в области средних и тяжелых РЗЭ, по сравнению с другими ортопироксенами. Эти же ортопироксены по геохимии близки к ортопироксенам из нижнекоровых ксенолитов (Loock et al., 1990). Ортопироксен из обр. С-60, характеризующийся повышенным содержанием РЗЭ, отличается от других ортопироксенов из Сальных тундр низкой магнезиальностью и повышенным содержанием MnO. Возможно, состав этого ортопироксена отражает особенности раннего низкобарического гранулитового метаморфизма в

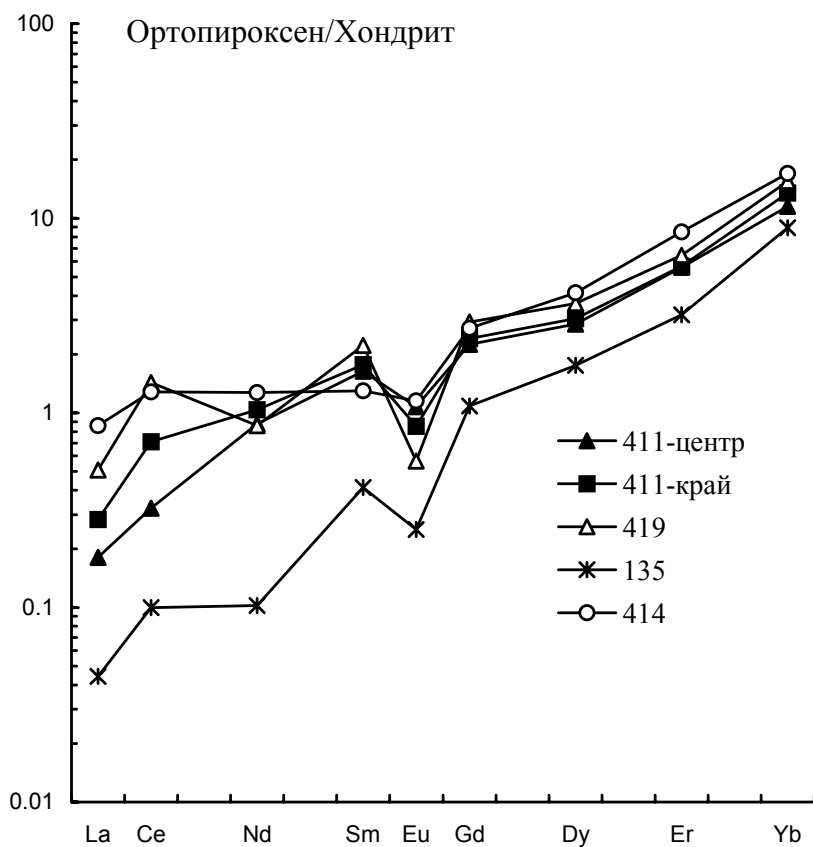


Рис. 22. Распределение РЗЭ в ортопироксенах из нюрундуканского комплекса по данным ионного микрозонда

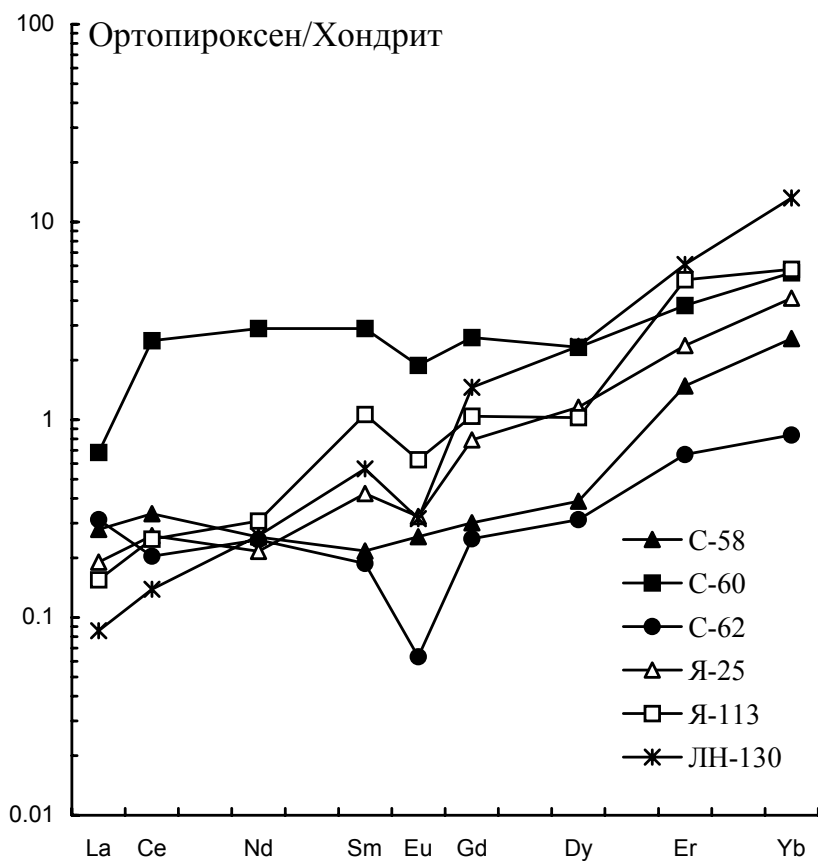


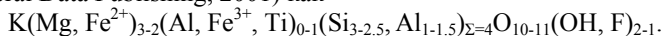
Рис. 23. Распределение РЗЭ в ортопироксенах из лапландского комплекса по данным ионного микрозонда.

лапландском комплексе (Другова, Скублов, 2000). Ортопироксены из района р. Явр (обр. Я-25 и Я-113), где давление при пике гранулитового метаморфизма отличалось меньшими значениями (Скублов, 1999), характеризуются более высокими содержаниями средних и тяжелых РЗЭ.

2.5. Биотиты

Биотиты широко распространены в метаморфических породах и устойчивы в диапазоне температур от зеленосланцевой до гранулитовой фации. Биотиты редко бывают зональными; обычно они не сохраняют, подобно гранатам, ростовой (прогрессивной) зональности при повышении степени метаморфизма. При повторном, наложенном, метаморфизме в одних случаях биотиты быстро меняют свой состав в соответствии с новыми Р-Т-условиями, в других, наоборот, сохраняют составы, соответствующие более раннему метаморфическому этапу. И в том и другом варианте нарушается равновесие биотитов с сосуществующими минералами в отношении ряда элементов, что вызывает значительный разброс получаемых определений Р и Т. Перечисленные особенности биотитов делают необходимым исследование геохимии биотитов для установления закономерностей распределения в них редкоземельных и редких элементов в ходе регионального метаморфизма.

Кристаллохимия. Общая химическая формула биотитов выглядит (Mineral Data Publishing, 2001) как



Na, Ba, Sr, La и другие РЗЭ изоморфно замещают К в «межслоевых» кристаллохимических позициях, Li, Zn, Ni, Co, Cu замещают Mg в октаэдрической позиции, а изоморфизм Cr, V, Sc контролируется октаэдрическим Al (Dahl et al., 1993). Метаморфические биотиты отличаются от биотитов магматического генезиса по соотношению Al^{VI} и $\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}}$ (Bea, 1980).

Наиболее детально изучен механизм изоморфного вхождения Ti в структуру биотита (Henry, Guidotti, 2002), а широко известная температурная зависимость содержания Ti в метаморфических биотитах с учетом их железистости (Другова, 1991 и др.) получила количественное выражение в виде Ti-биотитового мономинерального термометра (Henry, Guidotti, 2004; Henry et al., 2005).

Распределение редкоземельных элементов. По сравнению с другими метаморфическими минералами геохимия редкоземельных элементов в биотитах изучена слабее (Bea et al., 1994b; Kretz et al., 1999; Yang et al., 1999; Седова, Саморукова, 2002; Гордиенко и др., 2004; и др.). Не последнюю роль в этом обстоятельстве сыграло низкое содержание РЗЭ в биотитах, требующее для их изучения наиболее точных методов определения.

В биотитах из высокометаморфизованного комплекса в провинции Гренвилл (Канада), рассмотренных Р. Кретцем в (Kretz et al., 1999), 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 мас. % 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 (Bea et al., 1994b). 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 (Bea et al., 1994b).

П. Янг исследовал биотиты и гранаты из низко- и среднетемпературных метapelитов Западного Лабрадора, Канада (Yang et al., 1999). Распределение РЗЭ в биотитах оказалось более дифференцированным, чем в биотитах из мигматитов (Bea et al., 1994b), 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. Кривые распределения РЗЭ в биотитах часто имеют корытообразную форму с крутым понижением от легких к средним РЗЭ, сходную с кривыми для вмещающих пород. Положительная Eu-аномалия в данной работе отмечена лишь у биотита из гранитной жилки.

Имеющиеся литературные данные показывают, что содержание и распределение РЗЭ в биотитах зависит прежде всего от степени метаморфизма и от состава исходных пород, а также химизма метаморфогенных флюидов (Bea et al., 1994b; Yang et al., 1999). Все биотиты характеризуются понижением содержания от легких к тяжелым РЗЭ.

Нами были исследованы на ионном микрозонде биотиты из пород беломорского комплекса и толщи Корва-тундра, непосредственно прилегающей к комплексу с севера. Биотиты из диафорированных гранулитов беломорского комплекса по соотношению содержания TiO_2 и общей железистости попадают в поле гранулитовой и в поле перехода от гранулитовой к амфиболитовой фации, а биотит из двуслюдяного сланца толщи Корва-тундра – в поле низкотемпературной амфиболитовой фации (Скуб-

лов, Другова, 2004а). Геологическое положение изученных образцов, параметры метаморфизма и составы сосуществующих минералов приведены в работах Г. М. Друговой (1999) и Л. Л. Перчука, А. В. Кротова (1998).

Изученные биотиты оказались слабо зональны по главным элементам (Скублов, Другова, 2004а). В биотитах из беломорских гнейсов (обр. 311е 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 толщи Корва-тундра, оба они практически не зональны по главным элементам.

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. 311е к обр. Лаp-15, рис. 24). Особо следует остановиться на биотитах из обр. 0388а из северо-западной части беломорского комплекса, к югу от оз. Толванд. В этом районе были обнаружены реликты пород гранулитовой фации, в той или иной степени измененные при более позднем метаморфизме амфиболитовой фации. Породы представлены гранат-силлиманит-кордиеритовыми гнейсами и основными сланцами, превращенными в амфиболиты. Гнейсы содержат высокомагнезиальные гранаты и биотиты с повышенной титанистостью. По сравнению с другими биотитами гранулитовой фации биотиты из обр. 0388а имеют аномально высокое содержание легких РЗЭ. Однако спектры для трех разных зерен биотита из этого образца сохраняют обычную для биотитов форму с резким понижением от легких к тяжелым РЗЭ, но с заметной отрицательной аномалией не по Eu, как в других биотитах, а по Dy. Сосуществующий высокомагнезиальный гранат также обогащен легкими РЗЭ, но в несколько меньшей степени. В целом коэффициенты распределения РЗЭ между гранатом и биотитом в обр. 0388а не отличаются от таковых для пар минералов из других районов беломорского комплекса. Данные особенности состава биотита и граната заставляют предположить значительный привнос легких РЗЭ метасоматическими флюидами на завершающих стадиях кристаллизации или перекристаллизации этих минералов. Участок с аномальными по составу минералами находится вблизи западной границы беломорского комплекса, которая, как и восточная граница, обладает повышенной проницаемостью для флюидов и трассируется развитием метасоматитов (районы Тупой губы оз. Ковдозеро, ст. Шуерецкая на востоке и др.).

Обогащение минералов легкими РЗЭ как результат мощных флюидных потоков было установлено для гранатов из измененных гранитных ареолов в Китае (Smith et al., 2004), для биотитов с содержанием La в 400

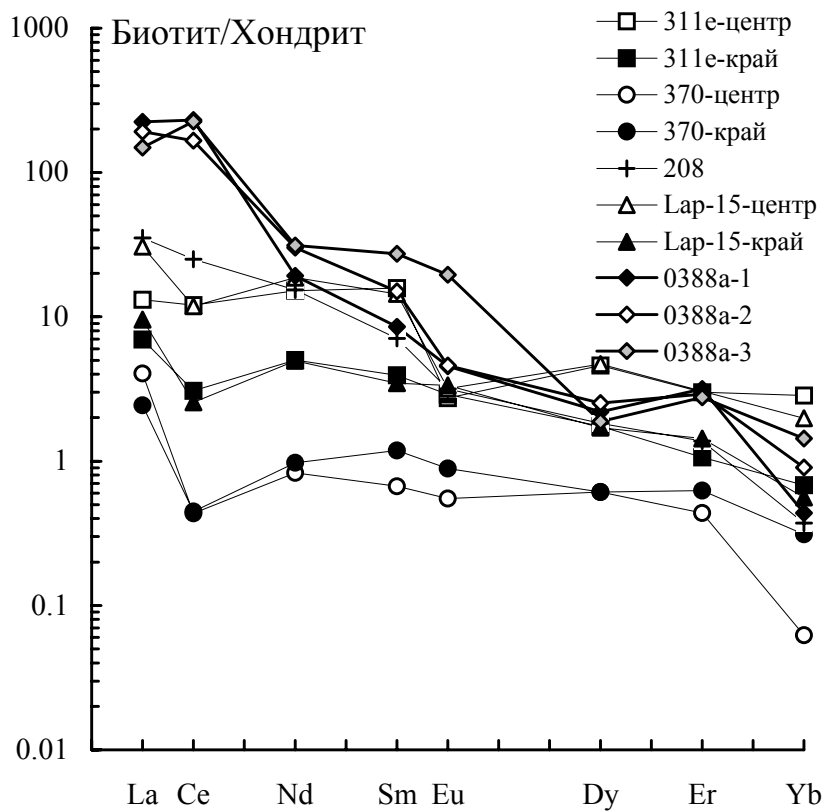


Рис. 24. Спектры распределения РЗЭ в биотитах по данным ионного микрозонда (Скублов, Другова, 2004а).

хондритовых отношений из Милонитовой зоны в Швеции (Cismasu et al., 2002). Аномальное обогащение гранатов всем спектром РЗЭ было отмечено в рудных зонах полиметаллических месторождений Южной Африки (Stalder, Rozendaal, 2000). Обогащение пород и минералов легкими и тяжелыми РЗЭ с сильно выраженной Eu-аномалией как следствие воздействия богатых фтором флюидов (так называемый профиль «крылья птицы») является одним из критериев поиска полиметаллических и золоторудных месторождений в метаморфических комплексах Канады (Fu et al., 2003; Williamson et al., 2003).

Исследование распределения РЗЭ методом ИНАА в биотитах беломорского комплекса (Скублов, Другова, 2004а), отобранных из слабоизмененных гранулитов с высокомагнезиальным гранатом (обр. 311е), из гранулитов, значительно измененных в условиях амфиболитовой фации (обр. 370), и повторно диафторированных в условиях средне- и низкотемпературной амфиболитовой фации гранулитов (обр. 379), показало, что преобразование гранатов и биотитов при повторном метаморфизме происходит несинхронно. Если в гранатах в этом ряду четко увеличиваются железистость, марганцовистость и содержание тяжелых РЗЭ (Другова и др., 2001), то по содержанию TiO_2 в биотите ближе всего к гранулитовому составу относится биотит из обр. 370, затем достаточно измененный биотит из обр. 311е, а биотит из обр. 379 из зоны расщепления и мусковитизации попадает в поле низкотемпературной амфиболитовой фации. Именно в этой последовательности повышается сумма РЗЭ в биотитах (Скублов, Другова, 2004а).

Все сосуществующие с биотитами гранаты имеют хорошо выраженную отрицательную Eu-аномалию, которая повторяется в биотитах из обр. 370 и 379 (рис. 25). Другой особенностью распределения РЗЭ в данных биотитах является подобие формы кривых распределения РЗЭ с сосуществующими гранатами в области легких и средних РЗЭ (обр. 311е и 379, рис. 25). 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 (Kretz et al., 1999; Yang et al., 1999) и положительной в биотитах из мигматитов и пород, испытавших щелочной метасоматоз (Bea et al., 1994), 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

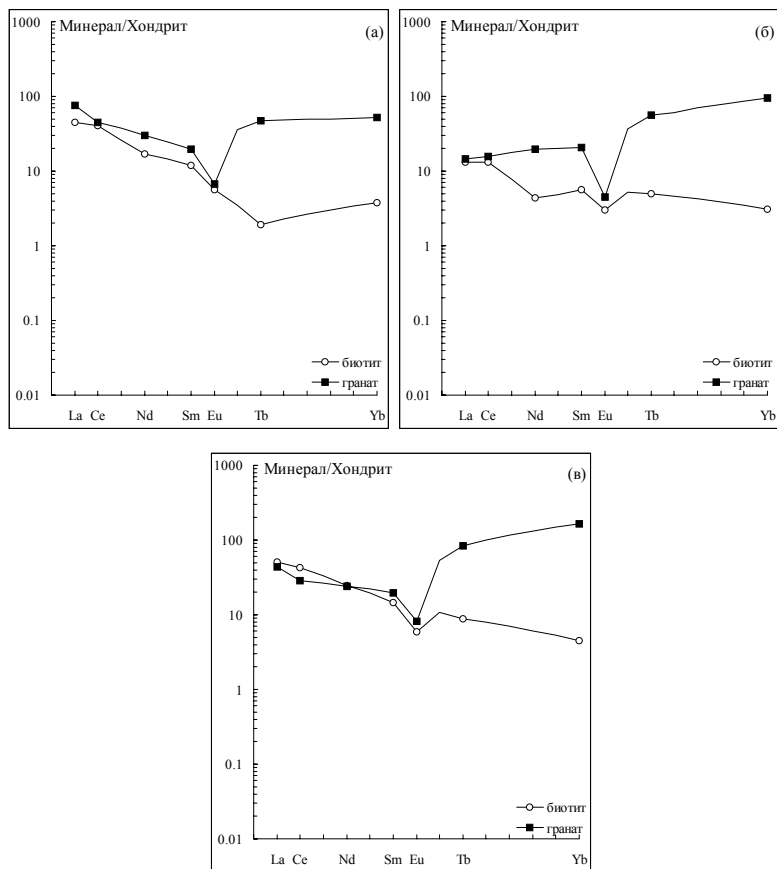


Рис. 25. Спектры распределения РЗЭ в сосуществующих биотитах и гранатах: (а) – обр. 311е; (б) – обр. 370; (в) – обр. 379. По: С. Г. Скублов, Г. М. Другова (2004а).

продемонстрирована при изучении распределения РЗЭ в амфиболах и гранатах из метаморфических пород нюрундуканского комплекса (Skublov, 2002; и др.). 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.

Кроме того, ряд биотитов был изучен нами методом ICP-MS (Другова, Скублов, 2004). Данный метод дает достоверные результаты для биотитов, проверенные сходимостью определений РЗЭ для одного и того же образца разными методами (Скублов, Другова, 2004а). Большая часть изученных образцов была выделена из пород лапландского комплекса – из высокobarических гранулитов Яврской зоны и низкobarических гранулитов Лоттинской зоны. Остальные – из пород беломорского комплекса, зеленокаменного пояса Корва-тундра и каратегинского зонального комплекса в Тянь-Шане (Другова, 1991). Разные спектры распределения РЗЭ продемонстрировали биотиты из высокоглиноземистых гнейсов Яврской зоны и из гиперстенсодержащих гнейсов того же района лапландского комплекса (рис. 26). Биотиты из высокоглиноземистых гнейсов оказались обогащенными легкими и обедненными тяжелыми РЗЭ по сравнению с биотитами из гиперстенсодержащих гнейсов при общей форме спектров распределения. Биотиты из разных типов пород Лоттинской зоны также значительно отличаются друг от друга по характеру распределения РЗЭ (рис. 27). Биотит из гранат-биотит-гиперстенового гнейса обогащен легкими РЗЭ, а биотит из гранитоида характеризуется положительной Eu-аномалией. Сходные по температуре образования (низкотемпературная амфиболитовая фация) биотиты из корунд-магнетитового метасоматита беломорского комплекса (обр. 28в) и кианит-двуслюдяного сланца Корва-тундры (обр. 633б) значительно отличаются как по содержанию легких РЗЭ, так и тяжелых РЗЭ.

Биотиты из зонального каратегинского комплекса, отличающиеся по температуре образования (740°C для обр. 1005в, 660°C для обр. 834б и 583°C для обр. 900; Другова, 1991), оказались достаточно близки по спектрам распределения РЗЭ (рис. 28). Самый низкотемпературный биотит оказался обогащен легкими РЗЭ, а биотит гранулитовой фации характеризуется самым низким содержанием тяжелых РЗЭ.

Таким образом, биотиты, исследованные методом ICP, показывают понижение содержания тяжелых РЗЭ при повышении температуры образования, слабую отрицательную Eu-аномалию в метаморфических биотитах и постепенное исчезновение отрицательной Eu-аномалии с переходом к положительной в биотитах гранитоидов и мигматитов, обладающих повышенной щелочностью флюидов. Значительное влияние на

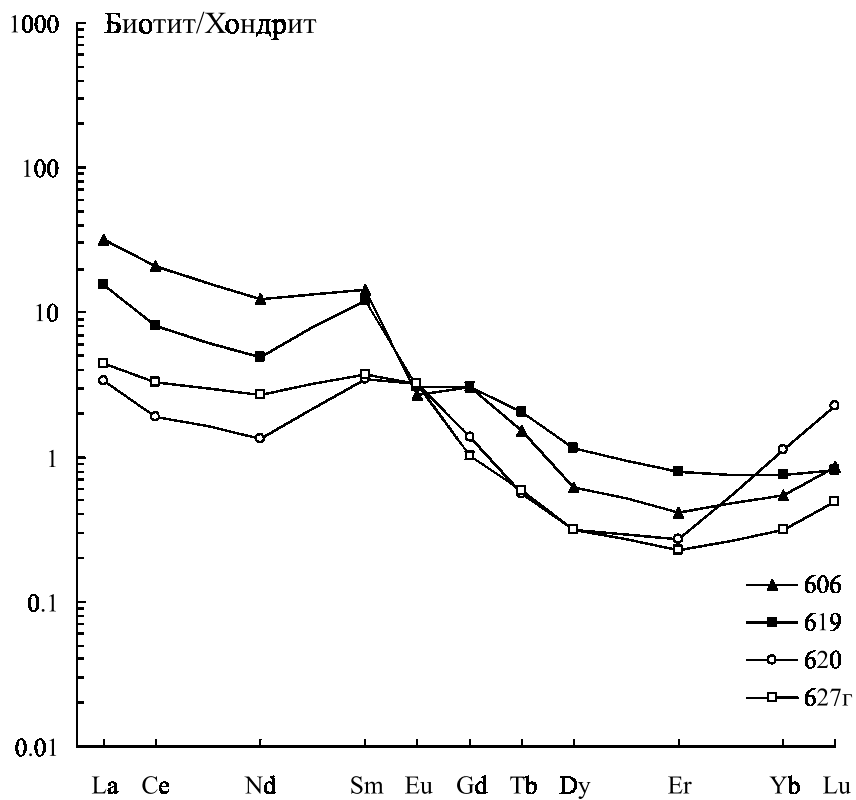


Рис. 26. Спектры распределения РЗЭ в биотитах из Яврской зоны лапландского комплекса (Другова, Скублов, 2004).

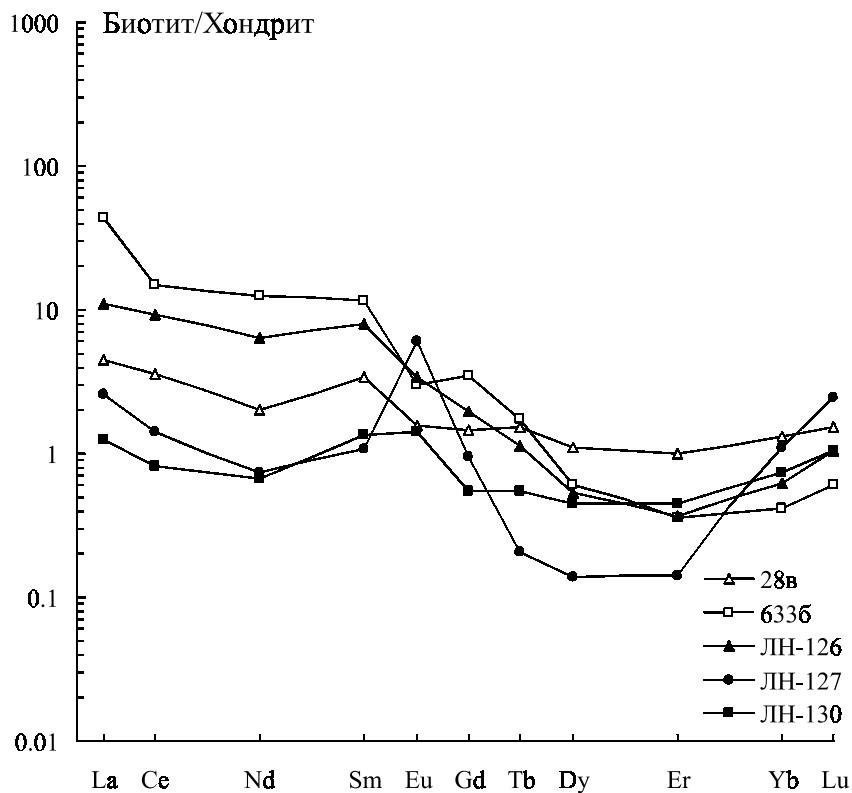


Рис. 27. Спектры распределения РЗЭ в биотитах из беломорского комплекса (обр. 28в), толщи Корва-гундра (обр. 6336), из Лоттинской зоны лапландского комплекса (обр. ЛН-126, ЛН-127, ЛН-130). По Г. М. Другова, С. Г. Скублов (2004).

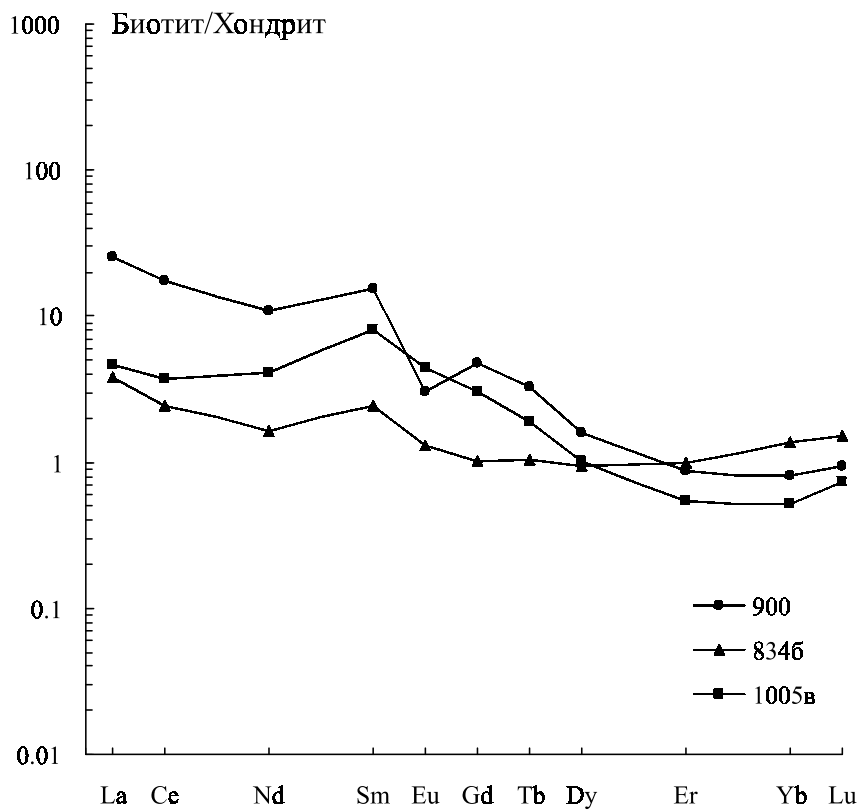


Рис. 28. Спектры распределения РЗЭ в биотитах из каратегинского комплекса (Другова, Скублов, 2004).

распределение РЗЭ в биотите оказывают минеральный парагенезис и тип вмещающей породы.

Зональность по редкоземельным элементам. В каждом зерне биотита, проанализированном в центре и крае, наблюдается зональность, выраженная в понижении суммы РЗЭ от центра к краю (Скублов, Другова, 2004а). Для самого высокотемпературного биотита из обр. 370 сумма РЗЭ понижается незначительно – с 2 до 1.9 ppm. Для двух других биотитов понижение более заметно – с 22 до 7.3 ppm (обр. 311е) и с 27.4 до 7.5 ppm (обр. Lap-15). Содержание Ti в проанализированных центрах и краях колеблется в пределах погрешности ионного микрозонда. Для удовлетворительного объяснения причин зональности биотитов по РЗЭ, к сожалению, недостаточно фактического материала. Большинство проанализированных высокотемпературных биотитов оказалось незонально в отношении редкоземельных и редких элементов.

ГЛАВА 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ МЕЖДУ МЕТАМОРФИЧЕСКИМИ МИНЕРАЛАМИ

3.1. Гранат–амфибол

Минеральная пара гранат–амфибол устойчива в условиях повышенного давления и может присутствовать в кристаллических сланцах основного состава амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма, эклогитоподобных породах, реже в гнейсах и метасоматитах. Нами рассматривается распределение РЗЭ по данным ИНАА в 13 гранат–амфиболитовых парах из гранулитов лапландского комплекса (Другова, Скублов, 2003), метасоматически измененных амфиболитов кейвского комплекса (Щеглова и др., 2003), а также из основного сланца и метасоматита беломорского комплекса.

Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ в парах гранат–амфибол из гранулитов лапландского комплекса и сланца высокотемпературной амфиболитовой фации из беломорского комплекса (обр. 306) характеризуются равномерным повышением от легких к тяжелым РЗЭ на 2–3 порядка (рис. 29). Резко отличается профиль K_D для метасоматита из беломорского комплекса (обр. 49) отсутствием дифференциации и корытообразным провалом в области средних РЗЭ (рис. 29). Сумма РЗЭ в амфиболе из этой породы составляет 20 ppm, что в 10 раз меньше, чем для обычного метаморфического сланца из беломорского комплекса (обр. 306). Резко пониженное содержание РЗЭ в амфиболах из метасоматических пород является их характерным признаком (Другова, Скублов, 2003). Близость K_D для РЗЭ в метасоматите к единице говорит о значительном совпадении индивидуальных трендов распределения РЗЭ в гранате и амфиболе в этой породе, что уже отмечалось в метасоматически измененных гранатовых амфиболитах нюрундуканского комплекса (Skublov, 2002; Skublov, Drugova, 2003). Профиль K_D для граната и амфибола из ультраосновного гранулита комплекса Скоури, Шотландия (обр. 67-109; Pride, Muecke, 1981), совпадает с K_D для гранулитов лапландского комплекса, что означает достижение или приближение к равновесию по РЗЭ в породах гранулитовой фации (Kretz et al., 1999; и др.). Профиль K_D для диафторированного гранулита (обр. С-7) отличается от остальных гранулитов повышением K_D для всех РЗЭ, особенно в области легких РЗЭ (рис. 29). Амфибол из обр. С-7, по суммарному содержанию РЗЭ близкий к амфиболам амфиболитовой фации, имеет ту же форму кривой распределения, что и гранулитовые амфиболы, не испытавшие дифтореза с пропорциональным снижением всего спектра РЗЭ (Другова, Скублов, 2003). Петрографические данные (появление зеленых пятен на бурой роговой обманке) и пониженная магнезиальность

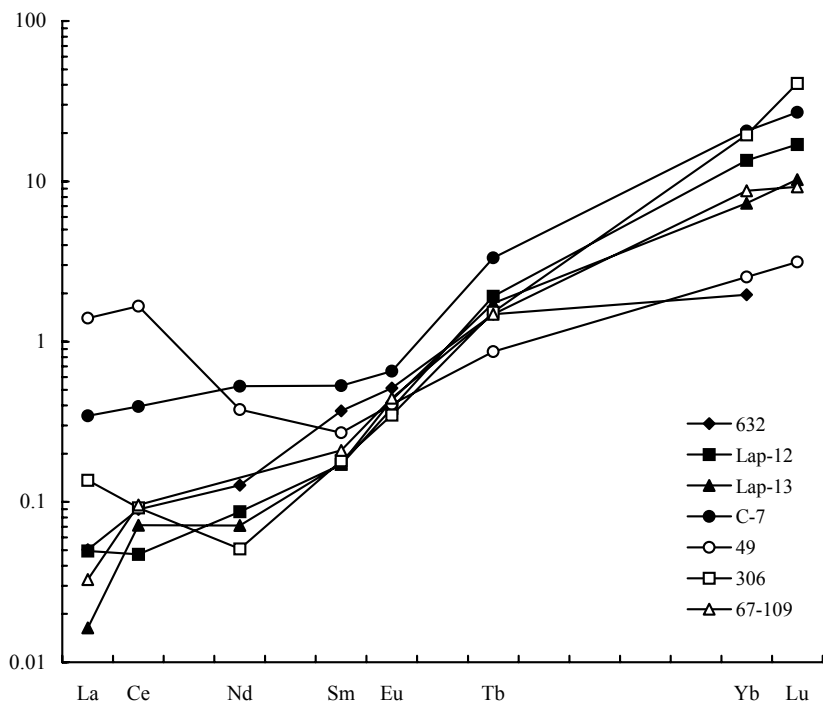


Рис. 29. Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ в гранат-амфиболовых парах из лапландского (обр. 632, lap12, lap13, C-7) и беломорского (обр. 49, 306) комплексов.

сосуществующего граната (Скублов и др., 2000) свидетельствуют о начале процесса диафтореза для данной породы, что отразилось как в редкоземельном составе амфибола, так и в K_D гранат–амфибол для РЗЭ.

K_D для гранат-амфиболовых пар амфиболитовой фации из нюрундуканского и кейвского комплексов (рис. 30) отличаются от K_D для высокотемпературных пар большим разнообразием форм и слабой дифференцированностью – в среднем на один порядок с более высокими значениями K_D для легких РЗЭ и пониженными для тяжелых РЗЭ. Условно профили K_D для РЗЭ можно разделить на две группы: слабодифференцированные со значениями K_D , близкими к единице (обр. 133, А347/6, А348/1), и с пониженными в области легких РЗЭ с корытообразным профилем (обр. 23, 54/3, 12/3, 75). В первую группу попадают пары, где один минерал метасоматически замещает другой с унаследованием профиля распределения РЗЭ, что приводит к приближению K_D для РЗЭ к единице (Другова, Скублов, 2003; Щеглова и др., 2003). Ко второй группе относятся пары со сходными параметрами метаморфизма; профили и сумма РЗЭ в амфиболах из них близки (Другова, Скублов, 2003). Для сравнения приведены профили K_D для пар из гранатовых амфиболитов палеосубдукционной зоны Каталина, Южная Калифорния (обр. 9980SC2) с подобными с нюрундуканским комплексом параметрами метаморфизма (600°C, 10–11 кбар; Sorensen, Grossman, 1989) и амфиболизированных эклогитов Дабиешаня, Центральный Китай (<650°C; обр. CD28; Sassi et al., 2000). Они отличаются несколько более высокими K_D для тяжелых РЗЭ, совпадая в области K_D для легких и средних РЗЭ.

3.2. Гранат - клинопироксен

Эта пара минералов характерна для эклогитов и эклогитоподобных кристаллических сланцев и, соответственно, получает развитие в метаморфических комплексах повышенного давления (Крылова и др., 1991). Породы, содержащие гранат и клинопироксен, характеризуются повышенной кальциевостью и основным составом. Гранат, как правило, тоже высококальциевый, а состав клинопироксена варьирует от авгита до диопсида и омфацита, отличаясь по содержанию кальция и натрия. К настоящему времени основная информация о распределении РЗЭ между гранатом и клинопироксеном накоплена для магматических пород: гарцбургитов, лерцолитов и эклогитов из глубинных ксенолитов (Леснов, 2002а). Из метаморфических пород ранее были проанализированы сосуществующие минералы в мафических гранулитах (Pride, Muecke, 1981; Loock et al., 1990) и в перекристаллизованных при различных P-T-параметрах габброидах (Mazzucchelli et al., 1992b; Messiga et al., 1995; и др.). Как правило, гранат и клинопироксен равновесны в отношении РЗЭ, что

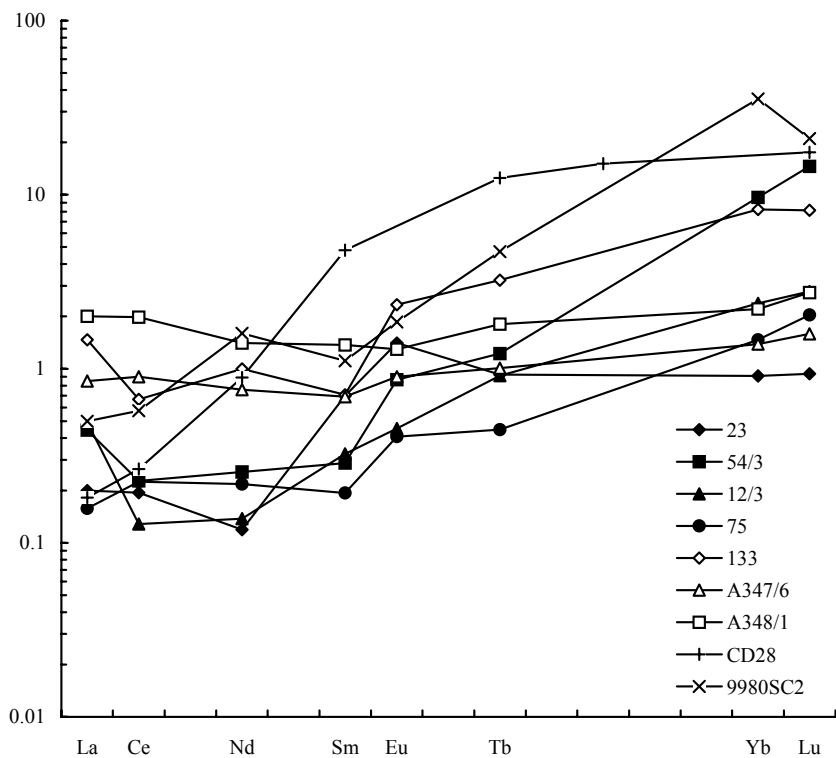


Рис. 30. Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ в гранат-амфиболовых парах из нюрундуканского (обр. 23, 54/3, 12/3, 75, 133) и кейвского (обр. A347/6, A348/1) комплексов.

выражается в корреляции распределения элементов между этими минералами и повторяемости профилей коэффициентов распределения K_D для РЗЭ в парах из однотипных пород. Поэтому считается, что K_D для ряда элементов перспективно использовать в целях термобарометрии (Dupuy et al., 1980; Hendricks, Dahl, 1987; Крылова, 1992; O'Reilly, Griffin, 1995; Harte et al., 1996; и др.).

Нами приводятся данные, полученные методом ИНАА по мономинеральным фракциям, для семи гранат-клинопироксеновых пар из гранулитов лапландского комплекса и трех образцов, метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации, – два из нюрундуканского комплекса и один основной сланец из беломорского комплекса.

Профили K_D для РЗЭ в гранат-клинопироксеновых парах в целом характеризуются возрастанием от легких ($K_D = 0.1–0.3$) к тяжелым РЗЭ ($K_D = 30–50$; рис. 31). Для трех пар (обр. С-7, 54/3, 271/3) K_D повышены в области легких РЗЭ по сравнению с другими образцами до полутора порядков. Параметры метаморфизма для этих образцов соответствуют амфиболитовой фации повышенных давлений – обр. С-7 из Сальных тундр лапландского комплекса является диафторированным гранулитом (720°C, 11 кбар; Скублов и др., 2000); образцы из нюрундуканского комплекса относятся к эклогитоподобным породам (600–650°C, 10–11 кбар для обр. 271/3) и гранат-клинопироксеновым метасоматитам (570–650°C, 6.5 кбар для обр. 54/3; Скублов и др., 1999). Другие пары со схожими Р-Т-параметрами: диафторированные гранулиты – обр. 1ар12 и 1ар13 (700–750°C, 8 кбар; Перчук и др., 1999), основной сланец из беломорского комплекса – обр. 306 (650°C, 7 кбар), тем не менее имеют K_D для легких РЗЭ, совпадающие с неизмененными гранулитами из лапландского комплекса (обр. 621, 632, С-49, С-62). Поэтому представляется маловероятным, что причиной столь резкого увеличения K_D для РЗЭ являются Р-Т параметры метаморфизма. Общим для этих трех пар является высокая кальциевость гранатов (10 мас.% СаО для граната из обр.С-7 и 14–16 мас.% СаО для гранатов из нюрундуканского комплекса). Остальные гранат-клинопироксеновые пары характеризуются узким интервалом содержания СаО в гранате – от 5.9 до 7.8 мас.%. Увеличение кальциевости граната благоприятствует вхождению в структуру граната легких РЗЭ, по ионному радиусу более соответствующих Са, чем Mg и Fe. Соответственно возрастают и K_D для легких РЗЭ (рис. 31). Повышенная кальциевость граната связана, скорее всего, с высоким содержанием кальция в породе (Другова, Скублов, 1996).

Подобная корреляционная связь кальциевости граната и K_D для Са с K_D для легких РЗЭ с увеличением последних до трех порядков при росте кальциевости граната в пять раз была отмечена для эклогитов из кимберлитовой трубки в Южной Африке, образованных в узком температурном

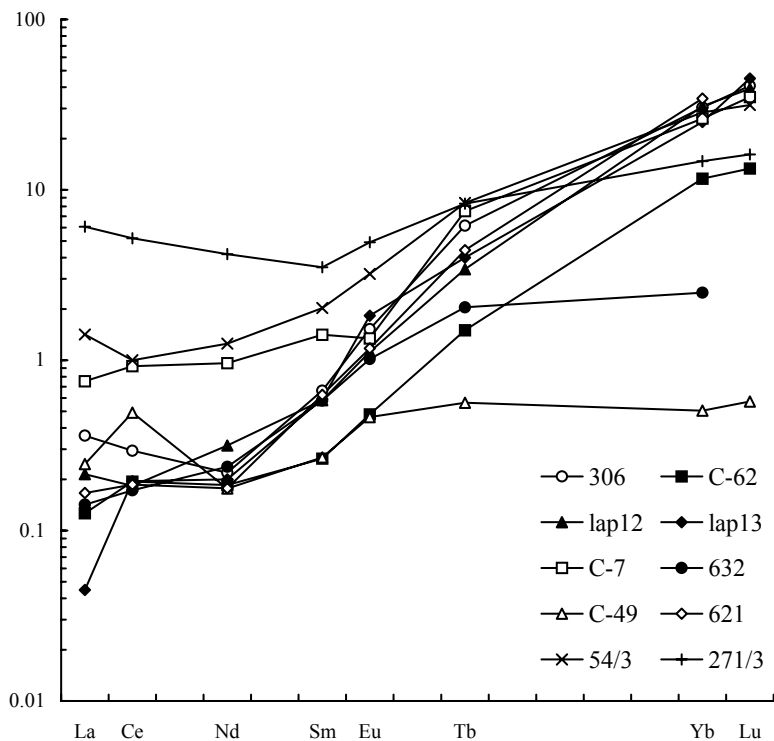


Рис. 31. Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ в гранат-клинопироксеновых парах из лапландского (обр. C-62, lap12, lap13, C-7, 632, C-49, 621), беломорского (обр. 306) и нюрундуканского (обр. 54/3, 271/3) комплексов.

интервале 1000–1200°C (Harte, Kirkley, 1994, 1997). Для глубинных габбро, перекристаллизованных в условиях гранулитовой фации, было установлено влияние железистости минералов и содержания жадеитового минала в клинопироксене на K_D для P3Э (Mazzucchelli et al., 1992b).

Три гранат-клинопироксеновые пары из лапландского гранулитового комплекса отличаются пониженными значениями K_D для тяжелых P3Э (обр. С-49, 632 и в меньшей степени – С-62). Температуры пика гранулитового метаморфизма оценены для этих пар как 800–1000°C (Скублов и др., 2000). Другие четыре пары из лапландского комплекса с более низкими оценками температуры 700–750°C (обр. lap12, lap13, С-7, 621) имеют более высокие значения K_D для тяжелых P3Э – такие же, как для гранат-клинопироксеновых пар из нюрундуканского и беломорского комплексов, метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации.

Значительное влияние температуры на K_D для P3Э в парах гранат-клинопироксен, выражающееся в большем средстве P3Э к гранату с понижением температуры, было установлено для эклогитизированных габбро (Tribuzio, 1992; Messiga et al., 1995) и метапироксенитов (Yu, O'Reilly, 2003). Разница в ионных радиусах P3Э и энергетические характеристики параметров ячейки минералов определяют общий дифференцированный профиль K_D для P3Э (Beattie, 1995).

3.3. Гранат - биотит

Парагенезис граната и биотита широко распространен в метаморфических породах различных фаций от низкотемпературных до гранулитовой. Современными методами распределение P3Э между гранатом и биотитом исследовалось в ограниченном количестве: 2 образца (Kretz et al., 1999); 13 образцов (Yang et al., 1999); 24 образца (Lonergan, Dahl, 1989); 30 образцов (Pyle, Spear, 1999a). Еще меньше информации присутствует в литературе о распределении P3Э между неметаморфическими гранатами и биотитами – в основном проанализированы пары минералов из гранитоидов (Bea et al., 1994b; Ayres, Harris, 1997). В этом разделе мы приводим данные, полученные на ионном микрозонде, по распределению P3Э в 10 гранат-биотитовых парах из беломорского и кейвского комплексов, толщи Корва-тундра, кольской и ладожской серий.

Коэффициенты распределения K_D для P3Э в парах гранат-биотит имеют характерный дифференцированный профиль с повышением от легких к тяжелым P3Э на 3–4 порядка (рис. 32). K_D для Eu не рассматривается из-за возможной ошибки определения этого элемента на ионном микрозонде, связанной с наложением спектра Ba (Скублов, Другова, 2004a). K_D для более высокотемпературных пар из беломорского комплекса и кольской серии, метаморфизованных в условиях гранулитовой и

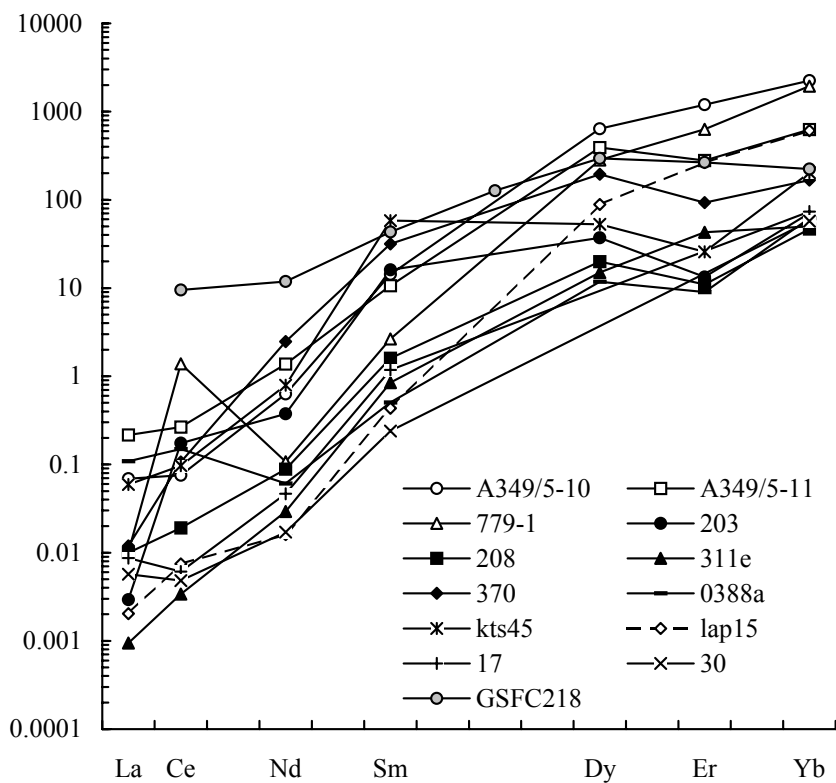


Рис. 32. Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ в гранат-биотитовых парах. Образцы из кейвского (A349/5-10, A349/5-11) и беломорского (203, 208, 311e, 370, 0388a) комплексов; ладожской (779-1) и кольской (kts45) серии; толщи Корва-гундра (lap15).

высокотемпературной амфиболитовой фации (Другова, 1999; и др.), понижены в области тяжелых РЗЭ – Dy, Er и Yb (рис. 32). K_D для низкотемпературных пар из кейвского комплекса, ладожской серии и толщи Корва-тундра, параметры метаморфизма которых соответствуют низко- и среднетемпературной амфиболитовой фации (Щеглова, Маслов, 1994; Перчук, Кротов, 1998; Геология ..., 2000), характеризуются повышенными значениями в области тяжелых РЗЭ. В численном выражении эти отличия могут составлять порядок и более.

В области легких и средних РЗЭ закономерность понижения K_D с ростом температуры только намечается. Присутствуют исключения: ряд высокотемпературных пар из беломорского комплекса и кольской серии (обр. 203 и kts45, рис. 32) совпадает в области легких и средних РЗЭ с низкотемпературными парами, резко меняя характер наклона в области тяжелых РЗЭ. И наоборот, некоторые низкотемпературные пары (обр. lap15 и 779-1) с низкими K_D для легких и средних РЗЭ соединяются с остальными низкотемпературными парами в правой части графика. K_D для двух высокотемпературных пар провинции Гренвилл, Канада (обр. 17 и 30; Kretz et al., 1999), также характеризуются пониженными значениями для всего спектра РЗЭ.

Какие-либо закономерности, свидетельствующие о влиянии давления на K_D для РЗЭ в гранат-биотитовых парах, нами не обнаружены. Профили K_D для обр. 203 из беломорского комплекса с повышенным давлением метаморфизма и обр. kts45 из умереннобарической кольской серии почти совпадают (рис. 32). Профиль K_D для магматической пары из дацита (обр. GSFC 218; Schnetzler, Philpotts, 1970) отличается от метаморфических пар повышенными значениями K_D в области легких РЗЭ и соответственно слабой дифференцированностью.

3.4. Клинопироксен–ортопироксен

Данные о распределении РЗЭ между сосуществующими клинопироксенами и ортопироксенами в основном относятся к глубинным ультраосновным ксенолитам (Леснов, Гора, 1998; Seitz et al., 1999). Для метаморфических пород (гранулитов) распределение РЗЭ между сосуществующими пироксенами было рассмотрено только на ограниченных примерах (Reitan et al., 1980; Pride, Muecke, 1981). В данном разделе рассматриваются 10 пар пироксенов из лапландского и нюрндуханского комплексов, проанализированные локально на ионном микрозонде, и 5 пар пироксенов из пород лапландского комплекса, исследованные методом ИНАА.

Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ (рис. 33) в пироксенах лапландского комплекса имеют характерный для метаморфических

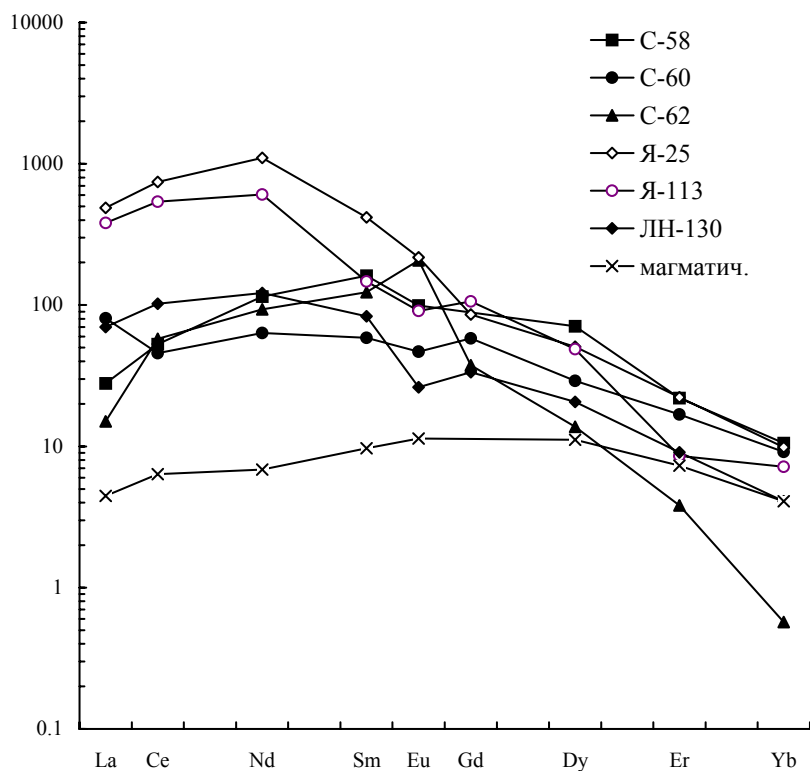


Рис. 33. Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ в клинопироксен-ортопироксеновых парах из лапландского комплекса и в усредненной паре из магматических пород основного и ультраосновного состава.

пироксенов куполообразный профиль в области легких РЗЭ с общей тенденцией понижения K_D с уменьшением ионного радиуса РЗЭ (Скублов, 2004). Пироксены района р. Явр (обр. Я-25 и Я-113) отличаются повышенными значениями K_D в области легких РЗЭ. Ранее для перидотитовых ксенолитов было установлено падение K_D в парах клинопироксен–ортопироксен для легких РЗЭ с ростом температуры образования пироксенов (Dobosi et al., 1998; van Achterbergh et al., 1999). Температуры гранулитового метаморфизма в районе р. Явр (800–850°C) отличаются в меньшую сторону от параметров района р. Лотты (800–900°C) и Сальных тундр (900–1000°C; Скублов, 1999). Поэтому понижение K_D в области легких РЗЭ для пар пироксенов из Сальных тундр и района р. Лотты можно считать следствием гетерогенности параметров гранулитового метаморфизма в лапландском комплексе. Один образец из Сальных тундр (С-62) характеризуется пониженными значениями K_D для тяжелых РЗЭ, – даже меньше, чем для усредненного значения по 143 парам сосуществующих магматических пироксенов (Леснов, 2001а, 2001б). В этом же образце присутствует положительная Eu-аномалия. Для остальных K_D Eu-аномалия или отсутствует, или незначительная отрицательная.

Профиль K_D для пироксенов из неизмененного кристаллосланца нюнрундуканского комплекса (обр. 411 на рис. 34) характеризуется равномерным понижением от легких к тяжелым РЗЭ, что часто отмечается для равновесных пироксенов (Dobosi et al., 1998; и др.). K_D для пироксенов из эндербитов, развивающихся по кристаллосланцам (Скублов и др., 1999), отличаются меньшим постоянством – присутствуют отрицательная аномалия по Се (обр. 419) и положительная по Sm (обр. 414). K_D для пироксенов из породы с наложенным высокобарным метаморфизмом амфиболитовой фации (обр. 135) также характеризуются неравновесным профилем в области легких и средних РЗЭ (рис. 34).

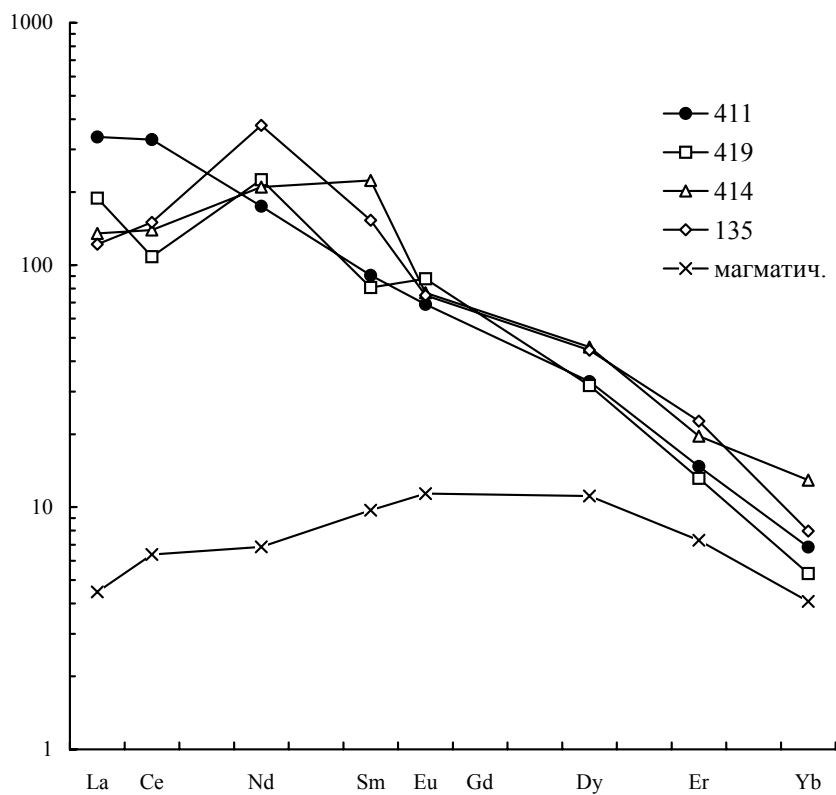


Рис. 34. Коэффициенты распределения K_D для РЗЭ в клинопироксен-ортопироксеновых парах из нюрундуканского комплекса и в усредненной паре из магматических пород основного и ультраосновного состава.

ГЛАВА 4. ПРОБЛЕМЫ МЕТАМОРФИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ, РЕШАЕМЫЕ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГЕОХИМИИ РЗЭ В МИНЕРАЛАХ

Настоящая глава представляет собой обзор возможного приложения данных по геохимии РЗЭ в метаморфических минералах в различных областях метаморфической петрологии. Если в предыдущих главах особенности геохимии рассматривались в рамках распределения РЗЭ в отдельных породообразующих минералах и между сосуществующими парами, то рубрикация данной главы обусловлена рядом проблем, которые возникают при комплексном изучении истории метаморфических комплексов.

Конечной целью исследования петрологии метаморфических комплексов являются построение Р-Т-тренда и его геодинамическая интерпретация. Для решения задачи определения Р-Т-параметров метаморфизма используется множество минеральных геотермобарометров, основанных на равновесном распределении главных элементов между минералами. Как показывает практика, равновесие достигается не всегда или может нарушаться при наложенных процессах. Степень достижения равновесия может быть оценена по особенностям геохимии минералов; кроме того с ее помощью достоверно устанавливаются проявления неравновесных метасоматических процессов.

Две связанные между собой проблемы – выделение этапов метаморфизма и последовательность минералообразования, также не всегда однозначно решаются только на основании изучения составов минералов по главным элементам. Данные по геохимии минералов могут быть решающим аргументом при установлении стадийности метаморфических событий.

4.1. Равновесие метаморфических минералов

Изучение фазового равновесия является необходимым для метаморфической петрологии, потому что равновесие между фазами (минералами) обычно чувствительно к температуре и давлению метаморфизма, а также к парциальному давлению флюидов, присутствующих в породе. Для метаморфических пород масштаб рассматриваемой химической системы ограничивают, как правило, размером образца. **Термодинамическое равновесие** характеризуется минимальным значением свободной энергии Гиббса (Spear, 1993). Выделяют **частичное равновесие**, когда некоторые переменные состояния варьируют во времени и пространстве, и **локальное (мозаичное) равновесие**, когда большая система в целом вне равновесия, но какая-то ее часть может находиться в стабильном равновесии. Случаи частичного и локального равновесия наиболее применимы к метаморфиче-

ским породам. В качестве термодинамических критериев равновесия можно использовать методы расчета множественных равновесий, представленные в виде компьютерных программ в Интернете: TWQ (Berman, 1991); GIBBS (Spear, 1993); THERMOCALC (Holland, Powell, 1998); обратная задача INVEQ (Ghent, Gordon, 2000) и др. Опыт применения метода TWQ свидетельствует, что в строгом понимании термодинамическое равновесие между сосуществующими минералами достигается сравнительно редко, не более чем в 10% случаев, особенно в низкотемпературных кислых и средних по составу метаморфических породах. В природных системах это во многом связано с тем, что физические условия среды меняются быстрее, чем скорость метаморфических реакций, особенно регрессивных (Kretz, 1994). Поэтому в последнее время получила развитие неравновесная геотермобарометрия, использующая диффузионное моделирование протекающей метаморфической реакции (Ashworth et al., 2004). Другим термодинамическим критерием равновесия является выполнения правила фаз Гиббса, модифицированное В. М. Гольдшмидтом в минералогическое правило фаз: P , число фаз (минералов), меньше или равно C – количеству компонентов (оксидов, слагающих эти фазы). В равновесной метаморфической породе количество сосуществующих минералов не превышает, как правило, 5–6, максимум 8 в инвариантной системе. Примером нарушения правила фаз являются неравновесные метасоматические породы: или с большим набором минералов – до 10–12, или мономинеральные в выбранном масштабе оценки равновесия (шлиф, образец и т. п.), например гранатит. Большое количество минералов может быть обусловлено также медленной скоростью реакций в низкотемпературных породах, очень быстрым нагреванием при контактовом метаморфизме, наложенными регрессивными процессами или проявлением полиметаморфизма. Сосуществование несовместимых по экспериментальным данным, «запрещенных» пар минералов (например, роговая обманка и ставролит) также говорит об отсутствии равновесия.

Микроструктурно-петрологическими критериями равновесия минералов (или приближения к нему) являются: 1) кристаллографические (идиоморфные) или плавно изогнутые «подогнанные» границы между минералами, стабильные формы зерен, отражающие минимум поверхностной энергии; 2) «подогнанные» границы между минералом-включением и минералом-хозяином; 3) все минералы непосредственно контактируют друг с другом; 4) отсутствие следов замещения (частичных псевдоморфоз) одного минерала другим; 5) с симплектитовыми сростаниями не граничат минералы, участвующие в сростании; 6) ламелли одного минерала в другом, свидетельствующие о равновесии только для этих минералов на момент распада твердого раствора; 7) отсутствие следов химической

зональности в минералах (Vernon, 2004). Косвенным подтверждением равновесия является выдержанность составов минералов в пределах одной породы.

Метаморфическую породу, удовлетворяющую всем этим требованиям, найти достаточно сложно. Скорее, мы убеждаемся в нарушении равновесия (Robinson, 1991). Отсутствие зональности в минералах наблюдается разве что в высокотемпературных гранулитах, не испытавших регрессивный метаморфизм. При определении параметров метаморфизма существует прием, когда систему считают равновесной, изолировав из нее ядра зональных кристаллов (Геологическая съемка..., 1996).

Кроме термодинамических и микроструктурно-петрологических также существуют **геохимические критерии равновесия**. Если выполняется закон Генри в данном интервале концентраций, то коэффициент распределения редкого элемента между сосуществующими минералами зависит от интенсивных параметров системы (температуры и давления), а сами минералы находятся в равновесии в отношении этого элемента. Графическим выражением равновесного распределения редкого элемента является прямая линия, которая соединяет точки содержания элемента в сосуществующих минералах и проходит через начало координат. Чем менее равновесно распределение элемента, тем больше отклонение точек от этой прямой линии. Если коэффициент распределения (угол наклона прямой линии) меняется в зависимости от параметров метаморфизма, то данный редкий элемент можно использовать в целях термобарометрии (Kretz, 1994). Равновесное распределение ряда редких элементов было установлено для различных сосуществующих минералов из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма (Dahl et al., 1993; Nabelek, 1999; Yang et al., 1999; Yang, Rivers, 2000; и др.). Почему распределение одних элементов между сосуществующими минералами более приближено к равновесному, чем распределение других, остается нерешенным до конца вопросом. Так же отличаются и масштабы, в пределах которых разные элементы достигают частичного равновесия в одной метаморфической породе (Carlson, 2002). Возможной причиной является разница в параметрах диффузии этих элементов – внутрикристаллической (Carlson, 2002) или на границах кристаллов (Kretz et al., 1999). Симметаморфические пластические деформации облегчают процесс достижения редкими элементами равновесия (Messiga et al., 1995; Zack et al., 2002). При повышении температуры метаморфизма равновесие достигается быстрее – коэффициенты распределения РЗЭ между сосуществующими минералами гранулитовой фации подобны друг другу и лежат в узком интервале значений (Pride, Muecke, 1981; Mazzucchelli et al., 1992b; и др.).

Подобие величин коэффициента распределения K_D и формы кривых распределения (минерал–порода и минерал–минерал) для разных образцов из одной и той же группы пород также означает достижение равновесия между минералами в отношении РЗЭ и редких элементов или служит критерием приближения к равновесности (Другова, Скублов, 2002). Как показывает анализ геохимических данных по лапландскому гранулитовому комплексу, ближе всего к равновесному распределению РЗЭ между гранатом и породой и между минералами находятся глиноземистые гнейсы и основные кристаллические сланцы гранулитовой фации, однако только в тех случаях, когда породы слабо затронуты регрессивными изменениями.

В равновесных клинопироксенах и амфиболах гранулитовой фации спектры распределения РЗЭ близки к спектрам вмещающих пород, а коэффициенты распределения между сосуществующими минералами одинаковы для сходных по составу групп пород (Скублов, Другова, 2004б; рис. 35). Схожесть спектров распределения РЗЭ в клинопироксенах и вмещающих их породах была установлена для высокотемпературных мантийных перидотитов и вебстеритов с установившимся равновесием (Garrido, Bodinier, 1998). Пониженная температура метаморфизма, наоборот, препятствует достижению равновесия (Другова, Скублов, 2003; Spandler et al., 2003). Коэффициенты распределения РЗЭ между амфиболом и гранатом для пород нюрундуканского комплекса характеризуются значительным разбросом значений, что говорит о существенном отклонении от равновесия в большинстве амфибол-гранатовых пар амфиболитовой фации.

Геохимия минералов метасоматических пород, связанных с процессами регионального метаморфизма, фиксирует неравновесные процессы – так, профили распределения РЗЭ в метасоматических амфиболах отличаются неустойчивой экзотической формой и общим пониженным содержанием РЗЭ (Другова, Скублов, 2003). В отличие от метаморфических гранатов главной стадии метаморфизма гранаты завершающей регрессивной стадии (метасоматические гранаты) обычно обладают заметной зональностью как по главным элементам, так и по РЗЭ. В гранатах из метасоматитов даже из низкокальциевых пород отсутствует отрицательная Eu-аномалия. В некоторых из них наблюдается слабая положительная Eu-аномалия, появление которой, скорее всего, связано со специфическим составом метасоматических флюидов, часто с повышенной щелочностью. Такие метасоматические гранаты были встречены в кейвском комплексе, для которого характерно широкое развитие метасоматоза, в том числе щелочного, выраженного в микроклинизации метаморфических сланцев (Щеглова и др., 2003). Кроме того, метасоматические гранаты отличаются от гранатов главной стадии метаморфизма более низкой суммой РЗЭ,

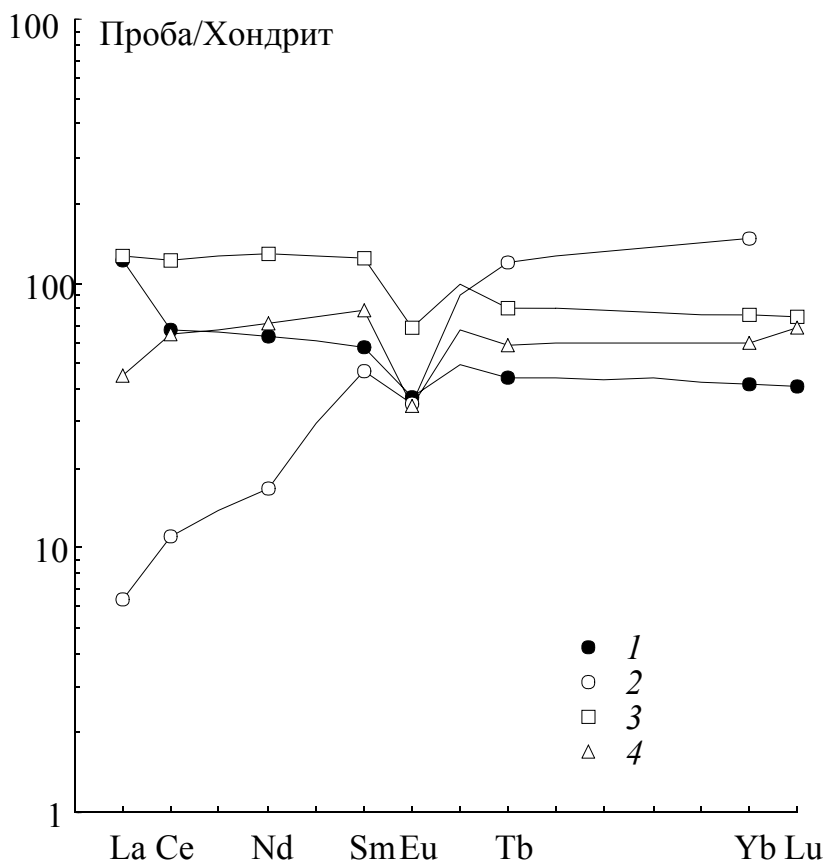


Рис. 35. Распределение РЗЭ в кристаллическом сланце (обр. 632) из лапландского гранулитового комплекса (1) и минералах из него: гранат (2), амфибол (3), клинопироксен (4). По С. Г. Скублов, Г. М. Другова, (2004б).

повышенным содержанием Mn, Ca и Eu и обратной корреляционной зависимостью между CaO и Eu (Скублов, Другова, 2004в). Зональность гранатов по редким и редкоземельным элементам может отражать проявления метасоматоза и другие неравновесные процессы, которые не фиксируются главными элементами в составе граната (Hickmott et al., 1987, 1992; Hickmott, Shimizu, 1990).

Оценка степени достижения частичного равновесия с использованием геохимических критериев (анализ коэффициентов распределения, особенностей профилей РЗЭ, зональности по РЗЭ и редким элементам и др.) позволяет избежать ошибок при термобарометрических расчетах и построении трендов эволюции метаморфизма. Считается, что равновесие достигается прежде всего на пике метаморфизма при максимальной температуре и при соответствующем «замерзании» может сохраняться неизменным сколь угодно долго при меняющихся Р-Т-параметрах. Неспособность достичь полного равновесия в процессе роста метаморфических минералов ограничивает способность породы записывать информацию о преобразованиях в процессе метаморфизма. С другой стороны, именно неравновесные микроструктуры и минералы с выраженной зональностью состава содержат наиболее полную информацию для исследователей о метаморфических процессах и их эволюции (Перчук, 1997; Baumgartner, 2004).

4.2. Термобарометрия

За последние несколько десятков лет термобарометрия стала рутинным петрологическим методом – были разработаны десятки термометров и барометров, базирующиеся в основном на обменных реакциях с участием главных элементов между сосуществующими минералами. Гранат входит в большую часть термобарометров. Достаточно часто вычисленные температура и давление значительно отличаются от пиковых в результате ретроградных обменных реакций (exchange reactions) и реакций с изменением модального количества минералов (net transfer reactions), что может искажать Р-Т-тренды (Spear, Florence, 1992; Pattison, Begin, 1994; Carson, Powell, 1997; и др.). Одним из инструментов распознавания реакций с изменением количества минералов является анализ распределения высоко совместимых редких элементов (Mn, Y и тяжелых РЗЭ) в гранате (Kohn, Spear, 2000). Также РЗЭ перспективны при создании мономинеральных термометров и барометров, поскольку буферизируются акцессорными минералами. Из-за сравнительно медленной диффузии по сравнению с главными элементами распределение РЗЭ может сохранять информацию о нескольких метаморфических этапах (Skublov, 2003; и др.). Мономинеральные термометры актуальны для метаморфических пород с бедным

минеральным составом, к которым невозможно применить классические биминеральные термометры.

Отсутствие аналитических возможностей точного определения содержания редких элементов в метаморфических минералах долгое время сдерживало создание и применение геотермометров и геобарометров, основанных на распределении РЗЭ (Košler, 2001). РЗЭ и редкие элементы используются как индикаторы метаморфических реакций (Hickmott et al., 1987; Hickmott, Shimizu, 1990; Hickmott, Spear, 1992; Lanzirotti, 1995; Spear, Kohn, 1996; Chernoff, Carlson, 1999; Pyle, Spear, 1999), для реконструкции сложного взаимодействия между метаморфическими минералами и флюидами (Zack et al., 2001) или для определения их коэффициентов распределения в минералах и между минералами (Jenner et al., 1994; O'Reilly, Griffin, 1995; и др.). Термодинамическая теория распределения редких элементов между метаморфическими минералами, разрабатываемая Р. Кретцем (Kretz, 1959, 1960, 1961), показывает, что по сравнению с главными элементами РЗЭ и редкие элементы в составе минералов потенциально более чувствительны к химическим и термобарометрическим изменениям во вмещающей породе. Однако за последние годы только несколько исследований было посвящено проблеме использования редких элементов для расчетов температуры и давления.

Y в гранате (YAG) – ксенотимовый термометр. Отчетливая отрицательная корреляция между содержанием Y в гранате и температурой метаморфизма была обнаружена в ксенотимсодержащих метапелитах (Pyle, Spear, 2000). Содержание Y в гранате, по данным, полученным на электронном микрозонде, значительно уменьшалось с 5500 до 100 ppm при понижении температуры на 150°C. Роль буфера активности YPO_4 выполняет ксенотим, находящийся в равновесии с гранатом. Эмпирически установленная отрицательная корреляция была приведена к следующему численному выражению:

$$\ln (\text{ppm Y in Grt}) = (16031(\pm 862))/T(\text{K}) - 13.25(\pm 1.12).$$

Термометр наиболее чувствителен для низкотемпературных условий гранатовой и ставролитовой зон метаморфизма (450–500°C), его точность относительно других термометров находится в пределах $\pm 30^\circ\text{C}$. Имеются примеры использования Y-термометра при использовании протонного микрозонда с удовлетворительной точностью при параметрах высокотемпературной амфиболитовой фации (Borghi et al., 2002a, 2002b).

Монацит-ксенотимовый термометр. Составы сосуществующих монацита и ксенотима варьируют в зависимости от содержания РЗЭ и Y во вмещающей породе, давления и температуры. Состав обеих фаз по главным элементам во всех типах пород выдержан и не зависит от параметров метаморфизма (Heinrich et al., 1997). Термометр основан на существовании

интервала смесимости в системе (REE, Y)PO₄ (Gratz, Heinrich, 1997; Heinrich et al., 1997; Gratz, Heinrich, 1998). Коэффициент распределения РЗЭ между монацитом и ксенотимом сильно варьирует в зависимости от величины ионных радиусов РЗЭ и температуры, поэтому была произведена специальная калибровка термометра по каждому редкоземельному элементу и Y. Термометр был откалиброван по природным монацит-ксенотимовым парам в интервале температур 400–700°C и экспериментальным данным в интервале 450–800°C. Преимущество этого термометра в том, что монацит и ксенотим могут присутствовать вместе в метаморфических породах в широком интервале температур, а также в возможности прямой связи между температурой метаморфизма и значениями возраста, полученными при U-Pb и Sm-Nd датировании монацита и ксенотима (Andrehs, Heinrich, 1998; Košler, 2001).

Монацит-гранатовый термометр. Основан на равновесном распределении элементов между сосуществующими монацитом, ксенотимом и гранатом и синтезирует два рассмотренных выше термометра. Монацит в равновесии с ксенотимом обогащен Y и Dy по сравнению с монацитом в отсутствии ксенотима. Содержание Y и тяжелых РЗЭ в монаците, сосуществующем с ксенотимом, увеличивается с ростом температуры метаморфизма. Коэффициенты распределения Gd и Dy между монацитом и ксенотимом плавно увеличиваются с повышением степени метаморфизма, что говорит о достижении равновесия для этих минералов. Гранат и монацит, как в ассоциации с ксенотимом, так и в его отсутствии, обнаруживают сильную зависимость температуры метаморфизма и константы равновесия K реакции YAG in Grt + OH-Ap in Ap + Qtz = Grs in Grt + An in Pl + YPO₄ in Mnz + H₂O по формуле (Pyle et al., 2001):

$$T(^{\circ}\text{C}) = (-1 \times 45P(\text{bars}) + 447772(\pm 32052)) / (567(\pm 40) - R \ln K) - 273 \times 15.$$

Точность этого термометра также составляет около 30°C. Использование метода Гиббса позволяет по составу сосуществующих равновесных граната, монацита и ксенотима определять точные значения P и T и реконструировать фрагменты P-T-трендов (Pyle, Spear, 2001).

РЗЭ в гранате – барометр. Основан на эмпирически установленном преимущественном вхождении ряда трехвалентных РЗЭ (Nd, Sm, Gd, Tb) в структуру граната с ростом давления. Рассматривается механизм замещения $3\text{R}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + \square$ (вакансия), который приводит к уменьшению размера структурной позиции катионов в гранате, что, в свою очередь облегчает вхождение ряда РЗЭ. Формула барометра была рассчитана в интервале 4–9 кбар для метапелитов, содержащих монацит (Bea et al., 1997):

$$P(\text{kbar}) = 3.6 + 5.6(\text{ppm Gd in Grt} / \text{ppm Dy in Grt}).$$

Применение данного барометра для пород метаморфического комплекса Коралпе (Восточные Альпы) со значительными вариациями давления как в региональном, так и локальном масштабе (Tenczer, Stüwe, 2003) показало его приемлемость для качественных оценок изменения давления в региональном масштабе только по порфиروبластам граната (Tenczer, 2001). При локальном проявлении стрессового давления распределение РЗЭ в гранате изменяется при ретроградных процессах. Для высокобарических пород поднятия Ллано (Техас) применение Gd/Dy-барометра дало сильные разногласия с гранат-ортопироксеновой барометрией (Lane, 2003; Lane, Carlson, 2003).

По всей видимости, особенности распределения тяжелых РЗЭ в гранате таковы, что не всегда представляется возможным разделить влияние температуры, как правило, более сильное, и давления (Скублов и др., 2001; Скублов, Другова, 2002). Для умереннобарических пород кольской и ладожской серий оценки давления по Gd/Dy-барометру совпали с общепризнанными данными для этих комплексов. Ограничения на применение Gd/Dy-барометра существуют для высокобарических комплексов.

РЗЭ в амфиболе – качественный термометр. Проведенное исследование геохимии РЗЭ в кальциевых амфиболах нюрундуканского комплекса в Северо-Западном Прибайкалье показало зависимость их содержания и распределения от степени метаморфизма (Другова, Скублов, 2003; Skublov, Drugova, 2003). Суммарное содержание редкоземельных элементов в амфиболах, так же как и отношение La/Yb, понижаются с падением степени метаморфизма. Сравнение особенностей распределения РЗЭ в амфиболах нюрундуканского комплекса с амфиболами высокобарического лапландского гранулитового комплекса позволяет говорить об отсутствии влияния давления на содержание и распределение РЗЭ в амфиболах и о превалирующем контроле температуры метаморфизма. Особенно перспективно использование данных по геохимии РЗЭ в амфиболах при реконструкции параметров метаморфизма (температуры) в породах с ограниченным набором темноцветных минералов, с безгранатовыми парагенезисами, где затруднено применение классических минеральных геотермометров. Так, для клинопироксен-амфиболовых гнейсов высокотемпературной амфиболитовой фации провинции Гренвилл (Канада), где спорадическое появление индекс-минералов гранулитовой фации связывалось скорее с вариациями активностей H_2O и CO_2 , чем с повышением температуры (Kretz et al., 1999), по общему содержанию РЗЭ роговые обманки разделяются на две группы: гранулитовой и амфиболитовой фации метаморфизма (рис. 36).

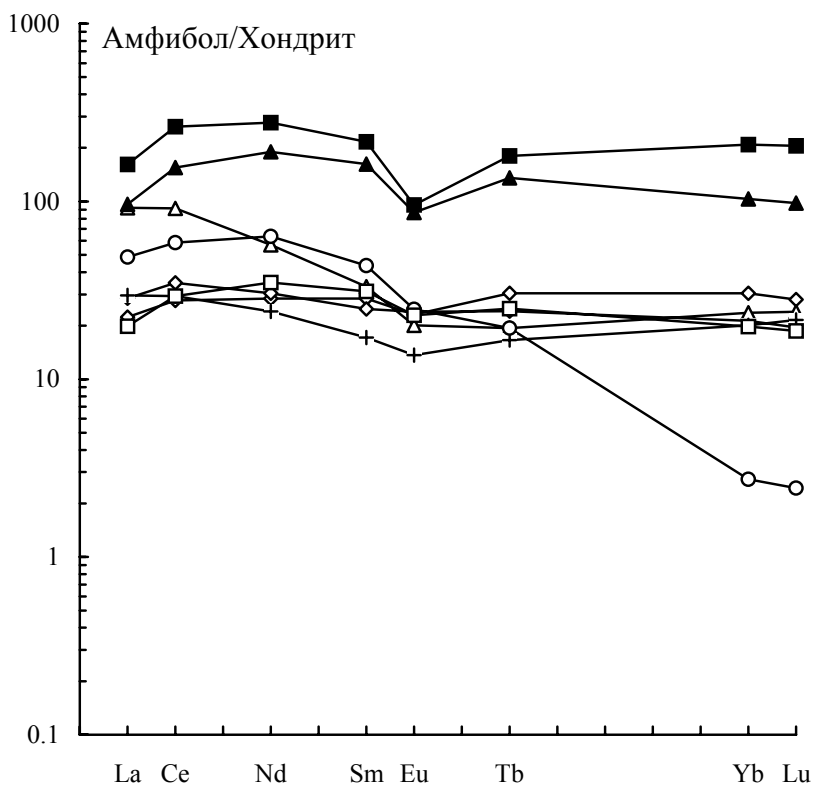


Рис. 36. Спектры распределения РЗЭ в амфиболах гранулитовой фации (темные значки) и амфиболитовой фации (светлые значки) из пород провинции Гренвилл (Канада). По R. Kretz et al. (1999).

4.3. Выделение этапов метаморфизма

Метаморфическая порода в своей истории могла пройти один метаморфический цикл, т. е. испытать монометаморфизм или подвергнуться полиметаморфизму. Полиметаморфизмом называется явление повторного или даже многократного метаморфического преобразования, наложенного на уже метаморфизованные породы (Геологическая съемка..., 1996). Ниже мы рассмотрим несколько примеров выделения этапов метаморфизма для беломорского комплекса с использованием данных по геохимии минералов.

Метаморфическая эволюция чупинской толщи беломорского комплекса осуществлялась по крайней мере в течение четырех этапов (Другова, 1999; и др.). Было проведено локальное геохронологическое и геохимическое исследование цирконов из гранат-биотитового гнейса чупинской толщи района Тупой губы оз. Ковдозера (обр. 916а), метаморфизованного в условиях высокobarического гранулитового метаморфизма (этап М₂) и следующего за ним практически без перерыва высокobarического метаморфизма амфиболитовой фации (этап М₃; Другова, 1999). Минимальные температуры метаморфизма, определенные методом TWQ для пар гранат–биотит из обр. 916а, дали значительный разброс значений от 600 до 720°C, свидетельствующий об отсутствии равновесия по главным элементам (Скублов и др., 2004). Присутствие высокотитанистого биотита (2.80 мас.% TiO₂) как в центре зерна граната, так и на контакте с ним отражает гранулитовый этап метаморфизма и позволяет принять минимальную температуру равную 750°C. Давление при метаморфизме оценено в пределах 8–9 кбар (Другова, 1999). Предварительное исследование цирконов методом катодолюминесценции позволило выделить призматические зерна циркона с чередованием узких светлых и темных зон и округлые зерна с темными обрастаниями, составляющими до 20–30% объема. U-Pb датирование цирконов осуществлялось на ионном микрозонде SHRIMP-II. По 11 точкам (ядра и призматические зерна) получен возраст 2806±28 млн лет. По одному определению в призматическом зерне циркона получен конкордантный возраст 2977±8 млн лет, возможно, являющийся возрастом протолита чупинской толщи. По 6 точкам, только обрастаниям с низким Th/U-отношением, получен возраст 2708±32 млн лет. Один циркон дал молодой конкордантный возраст около 300 млн лет. Интерпретация этого возраста затруднена – на первый взгляд, причина в контаминации при отборе монофракции циркона. Однако в последнее время получен ряд фанерозойских значений возраста в породах Балтийского щита (Лохов и др., 2004), природа которых до конца не установлена (есть предположения о локальных зонах рассланцевания и гидротермальных процессах, не исключена вероятность импактного события). По

крайней мере, профиль распределения РЗЭ в цирконе с молодым возрастом имеет определенное сходство с распределением РЗЭ в остальных зернах, не выбываясь принципиально из общей картины распределения. Общее пониженное содержание РЗЭ в нем свидетельствует, скорее, о каком-либо неравновесном процессе, возможно метасоматическом. Наши геохронологические данные совпали с опубликованными ранее датировками этапов метаморфизма района Тупой губы беломорского комплекса, выполненными как классическими, так и локальными методами: 2800 млн лет – возраст первого гранулитового метаморфизма M_1 , 2700 млн лет – второго гранулитового метаморфизма повышенных давлений M_2 , переходящего в амфиболитовую фацию практически без перерыва (Другова, 1999; Бибикина и др., 2004). Sm-Nd методом по гранату и валовой пробе было получено значение возраста 1860 млн лет, соответствующее свекофеннскому этапу метаморфизма M_4 . Близкие значения U-Pb возраста, ~1850 млн лет, были получены по титанитам из метадiorитов этого же района (Bibikova et al., 2001). Также ряд цирконов был проанализирован на ионном микрозонде Cameca IMS-4f на содержание редких и РЗЭ по стандартной методике с использованием стандарта циркона 91500 в те же точки, что и при локальном геохронологическом исследовании. Обрастания зерен циркона резко отличаются от ядер и призматических зерен пониженным содержанием тяжелых РЗЭ (рис. 37), низким Th/U-отношением 0.01-0.06, слабой Eu-аномалией (Eu/Eu* около 0.3–0.5) и отсутствием Ce-аномалии. Для ядер и призматических зерен Th/U-отношение доходит до 1.2, Ce- и Eu-аномалии отчетливо проявлены. Геохимические характеристики подтверждают разделение цирконов на группы, значения возрастов для которых достаточно близки друг к другу с учетом погрешностей.

Другим примером, тоже из района Тупой губы беломорского комплекса, является глиноземистый гнейс (обр. 208), в котором на ионном микрозонде NORDSIM были установлены три основные генерации циркона: терригенные ядра с возрастом древнее 2900 млн лет и Th/U-отношением около 0.5–0.7; зональные кристаллы, сформированные в ходе раннего метаморфизма, с возрастом 2780–2840 млн лет и Th/U-отношением около 0.3; высокобарические кристаллы с возрастом около 2700 млн лет (Бибикина и др., 2004). Высокобарический циркон отличается от зонального морфологией и пониженным содержанием U, кристаллизация его протекала в условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций повышенных давлений (Бибикина, 1989). Нами была исследована зональность граната из этого же образца по главным, редким и редкоземельным элементам (рис. 38). Большая часть граната (точки профиля 1–4) характеризуется плоским профилем зональности как по главным, так и по редким

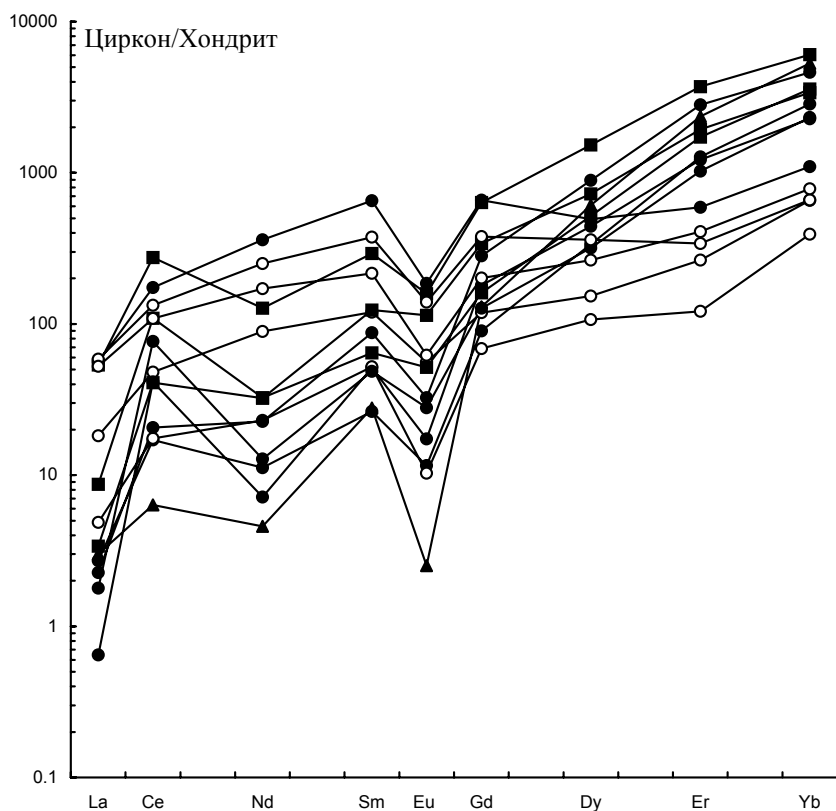


Рис. 37. Спектры распределения РЗЭ в цирконах из гранат-биотитового гнейса района Тупой губы (обр. 916а).

Квадраты – призматические зерна, *темные кружки* – ядра, *светлые кружки* – обрастания, *треугольники* – призматическое зерно с молодым конкордантным возрастом (~300 млн лет).

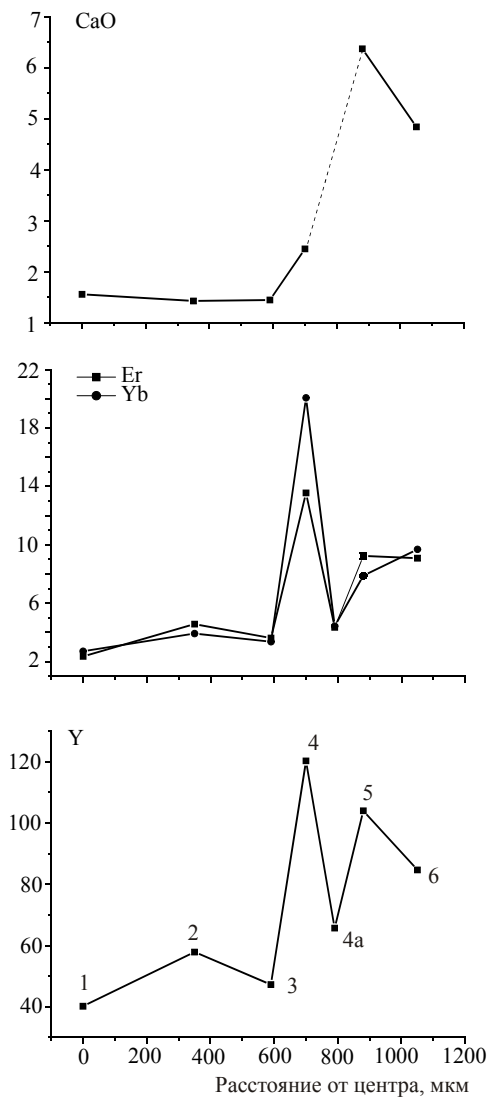


Рис. 38. Профили распределения CaO (мас. %), Er, Yb и Y (ppm) в гранате из гранат-биотитового гнейса района Тупой губы (обр. 208) по данным ионного микрозонда.

элементам с увеличением к точке 4 содержания Y и тяжелых РЗЭ, что соответствует регрессивному типу зональности высокотемпературных гранатов (Скублов, Другова, 2004в). По содержанию пиропового иgrossулярового миналов кристаллизация этой основной части (более 80% общего объема) происходила в условиях раннего умеренно барического гранулитового метаморфизма, которому также соответствуют зональные цирконы. Оторочка граната (точки профиля 4а–6) сильно корродирована, отличается наличием большого количества включений кварца. По составу в ней в три раза больше содержание grossуляра, в полтора-два раза меньше содержание пироба – главные элементы отражают повышение давления и понижение температуры метаморфизма (Hiroi, Ellis, 1994; и др.). Так же скачкообразно меняется содержание ряда редких элементов, высокосовместимых по отношению к гранату, – Er, Yb, Y, Cr. В оторочке в свою очередь содержание тяжелых РЗЭ плавно увеличивается к краю, дублируя характер распределения в центральной части зерна. Такие особенности состава оторочки граната свидетельствуют о ее принадлежности к своему отдельному этапу метаморфизма, – более высокобарическому и низкотемпературному по сравнению с ранним гранулитовым метаморфизмом. Параметры второго, высокобарического, метаморфизма были не ниже высокотемпературной амфиболитовой фации, поскольку профиль распределения редких элементов имеет диффузионный регрессивный характер. Временной интервал между этими этапами метаморфизма равнялся примерно 100 млн лет (Бибикова и др., 2004).

В настоящее время исследование зональности по главным и редким элементам, в том числе составление поэлементных карт, выделение различных генераций гранатов в комплексе с изучением геохимии минералов-геохронометров (цирконов, монацитов и др.) и петролого-структурными исследованиями является основным способом надежного выделения этапов метаморфизма (Zhao et al., 2001; Schultz, 2002; Waters, Charnley, 2002; Carlson, 2003; Ozerdem et al., 2003; Zeh et al., 2004; и др.). Прерывистая зональность в порфиробластах граната интерпретируется прежде всего как проявление полиметаморфизма (Tracy, 1982; Karabinos, 1984; Ganne et al., 2003; и др.). Для подтверждения полиметаморфизма наряду с данными по геохимии минералов используются составы флюидных включений (Седова и др., 1996; Henry et al., 1997), данные по изотопии кислорода в метаморфических минералах (Gardnier, 2000), катодолюминесцентное исследование различных доменов в кристаллах циркона с Рамановской микроспектроскопией включений в них (Kaneko et al., 2003) и другие методы.

4.4. Последовательность минералообразования

Одной из главных задач при исследовании метаморфизма является правильное установление парагенезиса – минералов, кристаллизовавшихся одновременно и соответственно при одинаковых параметрах метаморфизма. Микроструктурные критерии однозначно свидетельствуют о последовательности минералообразования в следующих ситуациях: видны следы реакций с частичным замещением одних минералов другими; образование минералов может быть связано с определенной последовательностью деформаций. Включения одного минерала в другом говорят о временных соотношениях только в случае, когда минерал-включение находится исключительно в ядрах крупных кристаллов, но отсутствует вообще в матрице метаморфической породы (Vernon, 1996; и др.). Считается, что минералы, относящиеся к одному метаморфическому парагенезису, образовались в процессе реакций одновременно, и определять для них последовательность минералообразования не имеет смысла (Vernon, 2004). Минералы, количество которых избыточно для проходящей реакции, в которой они участвуют, все равно подвергаются перекристаллизации с изменением состава, и поэтому относятся уже к новому минеральному парагенезису.

При такой неоднозначности микроструктурных признаков приобретают значение геохимические критерии последовательности минералообразования. Одним из них является наличие в минерале нетипичной положительной или отрицательной Eu-аномалии, которая позволяет соотнести время кристаллизации данного минерала с плагиоклазом, как правило, всегда имеющим положительную Eu-аномалию. Например, небольшая положительная Eu-аномалия в гранатах из эклогитов свидетельствует о замещении гранатом плагиоклаза и о том, что сами эклогиты образовались по габбро (Jagoutz et al., 1996; Jagoutz, 1998). Отсутствие отрицательной Eu-аномалии в клинопироксенах из офиолитов может быть объяснено опережающей кристаллизацией клинопироксенов по отношению к плагиоклазу (Симонов и др., 2000). Соответственно Eu-аномалия в клинопироксене из шпинелевого перидотита может свидетельствовать об его одновременной кристаллизации с плагиоклазом (Sen et al., 2003). В породах двупироксен-амфибол-плагиоклазового состава из нюрундуканского комплекса распределение РЗЭ имеет необычную форму: наблюдается понижение в содержании как в легких, так и тяжелых РЗЭ наряду с отрицательной Eu-аномалией, которая может быть объяснена одновременной равновесной кристаллизацией клинопироксена и плагиоклаза (Скублов, Другова, 2004б).

Другой критерий последовательности минералообразования – когда минерал, развивающийся по другому, наследует профиль распределения

РЗЭ, свойственный не ему, а замещаемому минералу. Для нюрундуканского комплекса, где ассоциация граната с амфиболом присутствует только в породах амфиболитовой фации, закономерное распределение РЗЭ между сосуществующими минералами, близкое к распределению в гранулитах, наблюдается только в редких случаях (Другова, Скублов, 2003). Анализ распределения РЗЭ в паре гранат–амфибол для обр. 23 (рис. 39) показывает, что амфибол, образованный при температурах амфиболитовой фации, имеет обычное для амфиболов понижение содержания от легких к тяжелым РЗЭ, а гранат повторяет кривую для амфибола в области средних и тяжелых РЗЭ. Гранат в этой породе присутствует в виде крупных порфириобластов с включениями более раннего амфибола. Нетипичная для кальциевых гранатов амфиболитовой фации форма распределения РЗЭ наряду с петрографическими данными говорит в пользу предположения о развитии граната по амфиболу с унаследованным от последнего распределением РЗЭ в гранате. Химическое равновесие между двумя этими минералами, скорее всего, так и не было достигнуто. Кривая распределения РЗЭ в амфиболе из метасоматической породы (обр. 133) повторяет форму распределения РЗЭ в гранате с повышением содержания от средних к тяжелым РЗЭ (рис. 40). Здесь, несомненно, имеет место образование амфибола по гранату с унаследованностью в распределении РЗЭ. Подобное наследование формы распределения РЗЭ первичного минерала амфиболом, развивающимся по гранату или клинопироксену, было отмечено при изучении вторичных процессов в эклогитах и океанических габбро (Rodriguez et al., 1999; Cortesogno et al., 2000; Sassi et al., 2000). При относительно быстрой декомпрессии мантийных перидотитов клино- и ортопироксены наследуют профиль РЗЭ, участвующих в реакции гранатов (Koga et al., 1999). При частичном плавлении диоритов и габброидов жильный гранат наследует профили распределения РЗЭ от роговых обманок и клиноцоизитов из вмещающих пород (Clarke et al., 2003).

Особенную картину распределения РЗЭ обнаруживают гранаты и амфиболы кейвского комплекса (Щеглова и др., 2003). Как в гранатах, так и в амфиболах происходит пологое снижение содержания от легких к тяжелым РЗЭ. Следует отметить, что такая форма кривых обычна для амфиболов амфиболитовой фации (Другова, Скублов, 2003). В них присутствует также и незначительная отрицательная Eu-аномалия. Распределение РЗЭ в сосуществующих с амфиболами гранатах необычно для метаморфических пород – наблюдается общее понижение содержания РЗЭ от легких к тяжелым, хотя, как правило, гранат преимущественно концентрирует тяжелые РЗЭ по сравнению с легкими. В данном случае кривые распределения РЗЭ для гранатов практически повторяют графики для сосуществующих амфиболов (рис. 41). Ранее, при исследовании геохимии РЗЭ в

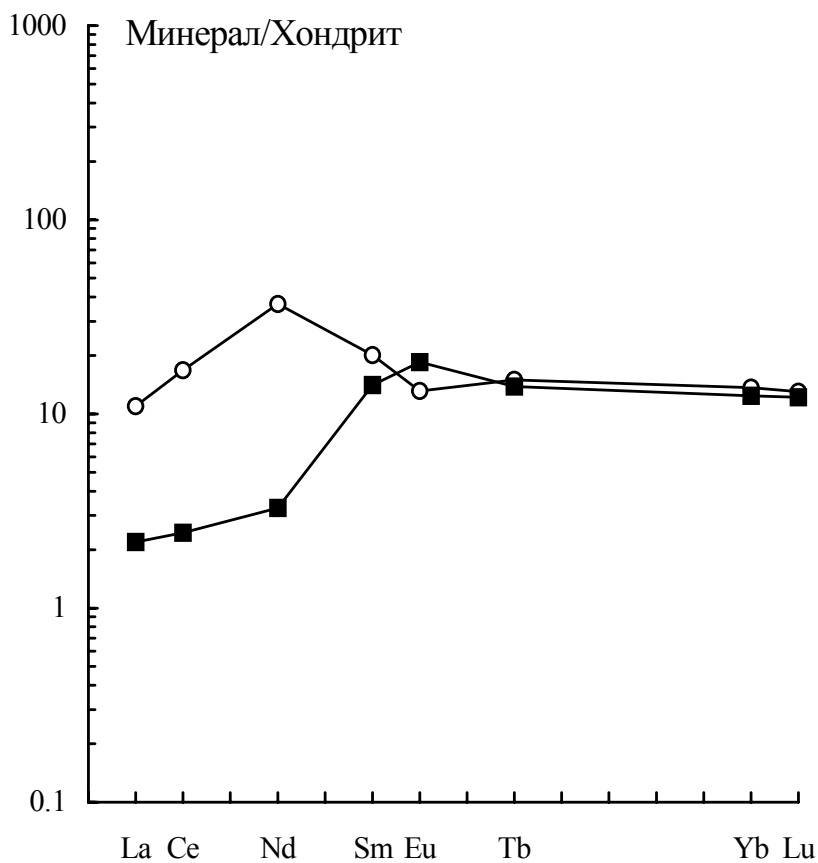


Рис. 39. Спектры распределения РЗЭ в сосуществующих гранате (темные квадраты) и амфиболе (светлые кружки) из гранатового амфиболита (обр. 23) нюрундуканского комплекса (Другова, Скублов, 2003).

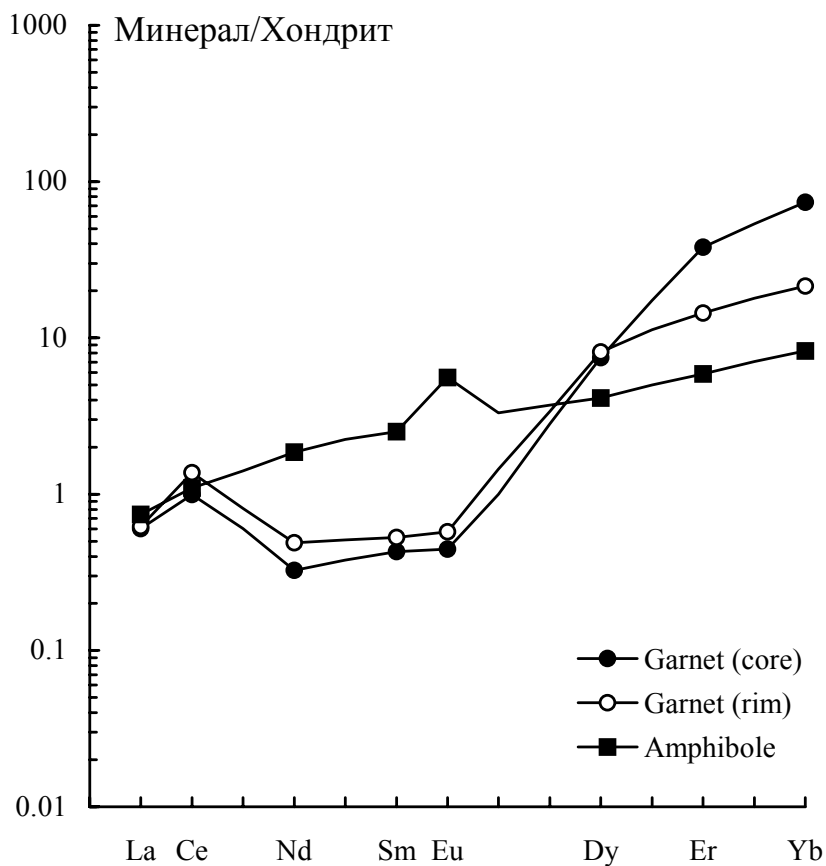


Рис. 40. Спектры распределения РЗЭ в сосуществующих гранате (кружки) и амфиболе (темные квадраты) из гранатового амфиболита (обр. 133-СТ91) нюрндукуанского комплекса (Skublov, 2002).

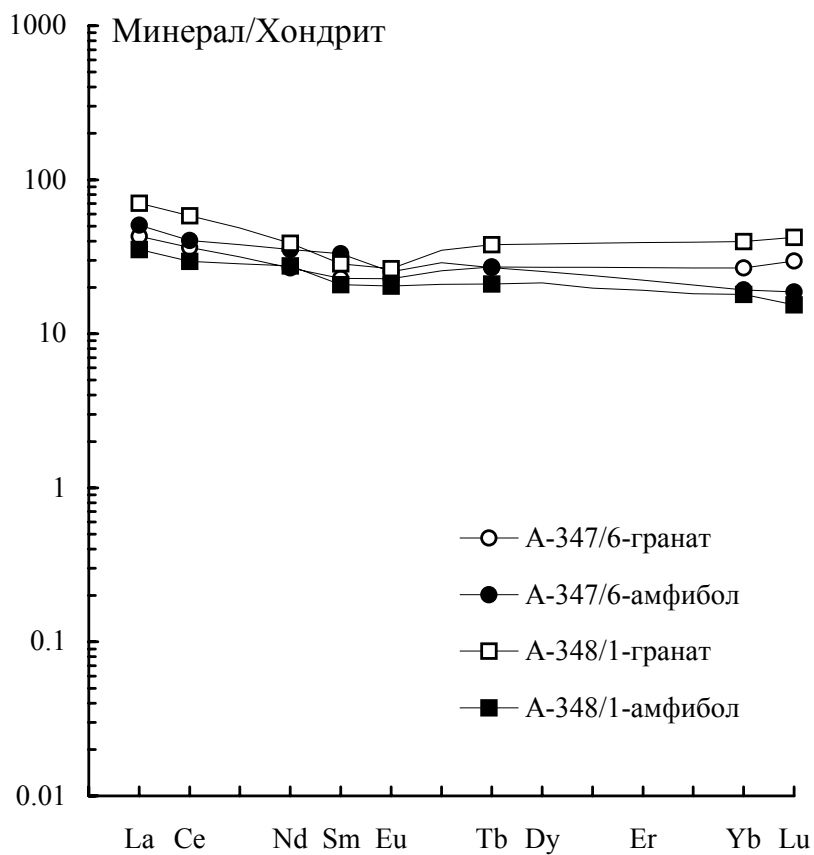


Рис. 41. Спектры распределения РЗЭ в сосуществующих гранатах и амфиболах из метасоматических пород кейвского комплекса (Щеглова и др., 2003).

амфиболах и гранатах из метасоматических пород нюрундуканского комплекса, было обращено внимание на способность унаследования характера распределения РЗЭ при метасоматическом замещении одного минерала другим. Были отмечены случаи такого унаследования, когда амфибол развивался по гранату и наоборот (Skublov, 2002; Другова, Скублов, 2003). В гранат-амфиболовых метасоматитах кейвского комплекса профили распределения РЗЭ в гранатах близки к таковым для амфиболов, что подтверждает развитие граната по амфиболу в ходе метасоматического процесса.

Таким образом, если минералы в метаморфической породе обнаруживают несвойственные им профили распределения РЗЭ, характерные для других минералов, то не следует исключать возможность развития одних минералов по другим с наследованием их профиля распределения РЗЭ. Как было показано выше, эти процессы неравновесны, протекают достаточно быстро, из-за чего распределение РЗЭ в новообразованном минерале не успевает прийти к некоторому «кристаллохимическому трафарету». Достаточно часто такие соотношения наблюдаются в областях проявления метасоматоза.

4.5. Продолжительность метаморфизма

Прямая оценка возраста и продолжительности метаморфизма, особенно в областях его неоднократного проявления, представляет собой очень сложную задачу. Она может быть решена детальными геохронологическими исследованиями и/или изучением диффузионных профилей в метаморфических минералах (Vance, 1995).

Использование **изотопных систем-геотермометров** позволяет перекрыть практически весь температурный интервал, включающий пик метаморфизма, регрессивную стадию и охлаждение от 1000 до 200°C (Левский и др., 2003). Факт, что различные изотопные системы в различных минералах имеют значительно отличающиеся температуры закрытия (замерзания), позволяет реконструировать тренды временного изменения температуры, включая остывание, с последующей оценкой темпов остывания и эксгумации пород для соответствующих геодинамических реконструкций (Vance, 1995; и др.). С другой стороны, полученные интервалы возраста не строго соответствуют собственно продолжительности метаморфизма (твердофазным минеральным реакциям), а переуравновешивание ряда изотопных систем при наложенных низкотемпературных процессах делает интерпретацию значений возраста затруднительной. Существует точка зрения, что только исследование изотопных систем граната, циркона, монацита, алланита и титанита может дать информацию о времени прогрессивного метаморфизма высокотемпературной амфибо-

литовой и гранулитовой фаций (Vance, 1995). Из этого набора минералов гранат и монацит наиболее перспективны в отношении термобарометрии. Показателен пример определения (Mezger et al., 1991) U-Pb возрастов по сосуществующим метаморфическим гранатам, монацитам, сфенам и рутилам в метапелитах и мраморах комплекса Адирондак (США). Полученная продолжительность метаморфизма, более 150 млн лет, отражает несколько регрессивных этапов метаморфизма, следующих за гранулитовым. По монацитам, титанитам и цирконам продолжительность высокотемпературного метаморфизма в норвежских каледонидах определена в 25 млн лет (Bingen et al., 2003).

До последнего времени довольно распространенным методом определения продолжительности этапов регионального метаморфизма было **датирование U-Pb-методом цирконов из реперных магматических объектов**: например, из ранне- и постскладчатых гранитоидов, становление которых отвечает начальным и конечным этапам развития тектоно-метаморфического цикла (Котов и др., 1995; и др.). Такой методический подход дает только верхнюю границу продолжительности метаморфизма. Временной интервал продолжительности метаморфизма для различных комплексов Сибирской платформы и ее складчатого обрамления был оценен в пределах 20–75 млн лет. Для гранито-гнейсов, примыкающих к зеленокаменному поясу Барбертон (Южная Африка), по цирконам и титанитам определен максимальный предел продолжительности метаморфизма в 200 млн лет (Dziggel et al., 2003). Также предлагается использовать циркон из метабазитов для оценки начала гранулитового метаморфизма, предполагая его образование из магматического клинопироксена (Connelly, McFarlane, 2003).

Более узкие границы продолжительности метаморфизма получается определить при **изучении цирконов и монацитов разного генезиса** и из разных типов пород метаморфического комплекса. Большое значение имеет исследование минералов-геохронометров из зон ультраметаморфизма. Для Приладожья продолжительность каждого этапа метаморфизма, определенная этим методом, находится в интервале 12–17 млн лет (Балтыбаев и др., 2004). Продолжительность Пан-Африканского метаморфизма в в Южной Индии, определенная по цирконам и титанитам, – около 10 млн лет для гранулитов (Shabeer et al., 2005), в Восточной Антарктиде по цирконам и монацитам из лейкогнейсов – 17–24 млн лет (Fitzsimons et al., 1997), что в целом подтверждается расчетами диффузионной зональности в гранатах – 5–16 млн лет (Ganguly et al., 2001).

Внедрение локальных геохронологических методов (ионный микрозонд с высоким разрешением, лазерная абляция) позволило **исследовать включения монацита непосредственно в порфиробластах граната**,

привязывая значения возраста к метаморфической истории (Foster et al., 2003; Williams, Jercinovic, 2002; Williams et al., 2003). Корреляция образования монацита и породообразующих минералов с использованием монацит-гранатового и монацит-ксенотимового термометров позволила реконструировать Р-Т-тренды для Гималаев и Канадских Кордильер и оценить продолжительность прогрессивного метаморфизма в 20–25 млн лет (Foster et al., 2004). Такие же значения (около 20 млн лет) были получены (Hermann, Rubatto, 2003) по цирконам и монацитам с привязкой к образованию граната для гранулитов Вал Маленко (Северная Италия).

Массовое развитие в настоящее время получила **гранатовая хронометрия** (Burton, O’Nions, 1991; Vance, 1995; Oliver et al., 2000; и др.). Sm-Nd и Rb-Sr изотопное исследование различных генераций граната, а также центральной и краевой частей дает информацию о продолжительности роста граната (Christensen et al., 1989, 1994; Vance, O’Nions, 1992; Baxter et al., 2002; Ducea et al., 2003). Обобщение данных различных исследователей свидетельствует в целом о быстром росте метаморфических гранатов (3–10 млн лет) и о соизмеримости скоростей метаморфических реакций и деформаций (Baxter, DePaolo, 2004). Исследование Lu-Hf изотопной системы может давать информацию о начальных периодах кристаллизации граната в ходе прогрессивного метаморфизма из-за преимущественной концентрации Lu, высоко совместимого тяжелого РЗЭ, в ядерной части граната (Mahlen et al., 2003). Разница между данными по Lu-Hf и Sm-Nd возрастaми по гранату, отражающими более поздний рост граната, составила около 12 млн лет и была оценена как продолжительность прогрессивного метаморфизма для высокобарических эклогитов Западных Альп (Lapen et al., 2003).

Другие методы оценки продолжительности метаморфизма основаны на **изучении диффузионной зональности в гранатах**.

Кинетическая модель диффузионной регрессивной зональности главных элементов в гранатах на границе с другими темноцветными минералами, названная **геоспидометрией** (Lasaga, 1983), позволяет определить скорость и длительность температурной эволюции минеральной ассоциации при остывании системы (Герасимов, 1992; Савко, Герасимов, 2002; Storm, Spear, 2005; и др.). С целью оценки скоростей погружения, воздымания и нагревания эклогитов геоспидометрия применяется для расчета диффузионной гомогенизации стрингеров – тончайших микроканалов в ядерной части граната-хозяина, заполненных веществом нового граната, который формировал кайму кристалла на прогрессивной стадии метаморфизма (Перчук, Филипо, 2000; и др.). Как и в случае с системами изотопных геохронометров, полученные значения возраста значительно больше собственно продолжительности метаморфизма.

Существует способ определения продолжительности метаморфизма методом **сравнения зональных профилей в гранате по главным элементам** (особенно Mn) и **высоко совместимым редким элементам** (Y и тяжелым РЗЭ). Ниже рассмотрим пример для гранатов из гнейсов района Тупой губы беломорского комплекса (Скублов и др., 2004).

Гранат является основным минералом-концентратором Mn и тяжелых РЗЭ в метаморфических породах. Как правило, эти элементы зонально распределены в метаморфических гранатах. Содержание Mn в гранате в основном коррелирует с распределением тяжелых РЗЭ, повышаясь при падении температуры метаморфизма (Schwandt et al., 1996; Скублов, Другова, 2004в). Нами было исследовано распределение главных и редкоземельных элементов в гранатах из гранат-биотитовых гнейсов района Тупой губы беломорского комплекса, метаморфизованных в условиях гранулитового метаморфизма повышенных давлений (этап M₂) и следующего за ним практически без перерыва метаморфизма амфиболитовой фации повышенных давлений (этап M₃; Другова, 1999). Два зерна граната, округлой (обр. 916а) и овальной (обр. 973) формы, были проанализированы от центра к краю, причем овальное зерно было исследовано в максимальном и минимальном сечениях (Скублов и др., 2004). Определение содержания главных и редкоземельных элементов проведено в одних и тех же точках. Минимальные температуры метаморфизма, определенные методом TWQ для пар гранат–биотит, дали значительный разброс значений от 600 до 720°C, свидетельствующий об отсутствии равновесия по главным элементам. Присутствие высокотитанистого биотита в обр. 916а (2.80 мас.% TiO₂) как в центре зерна граната, так и на контакте с ним, отражает гранулитовый этап метаморфизма и позволяет принять минимальную температуру как 750°C. Давление при метаморфизме оценено в пределах 8–9 кбар (Другова, 1999). Проанализированные гранаты слабо зональны по главным элементам (рис. 42), что характерно для высокотемпературных гранатов. В высокотемпературных (>650°C) метаморфических породах гранаты крайне редко сохраняют ростовую зональность по главным элементам по причине диффузионной релаксации (выравнивания градиентов концентраций). Исследуемые гранаты из беломорского комплекса обнаруживают крайне нетипичную зональность по тяжелым РЗЭ (Er и Yb), свойственную больше гранатам низкотемпературных фаций метаморфизма и рассматриваемую в качестве ростовой (Ayres, Vance, 1994; Schwandt et al., 1996; и др.) аналогично ростовой колоколообразной зональности по Mn, подчиняющейся закону Рэлеевского фракционирования (Hollister, 1966). От центра к краю гранатов происходит значительное падение содержания тяжелых РЗЭ. Если они сохранили черты прогрессивной ростовой колоколообразной зональности, то распределение MnO

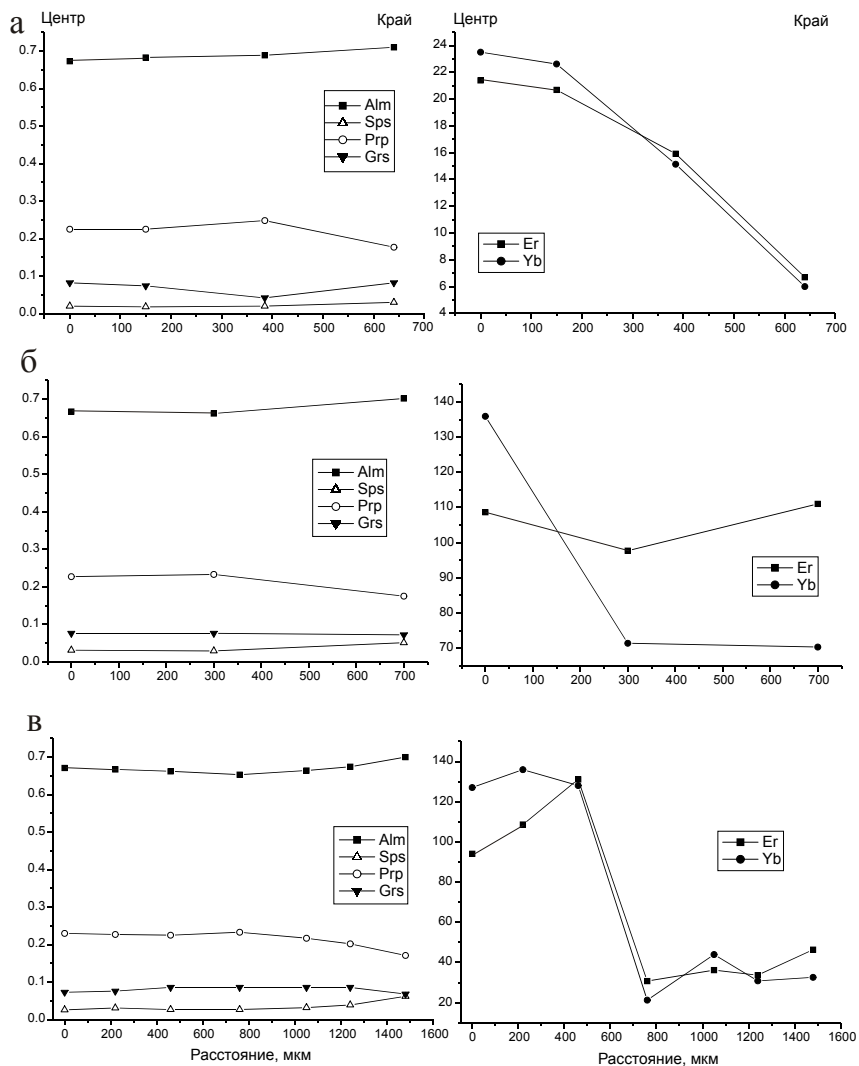


Рис. 42. Профили зональности гранатов по главным элементам (сумма минералов приведена к единице) и тяжелым РЗЭ (ppm). По: С. Г. Скублов и др. (2004).

а – обр. 916а; б – обр. 973 (минимальное сечение); в – обр. 973 (максимальное сечение).

характеризуется плоским корытообразным профилем с незначительным повышением содержания в краевой части гранатов. Такая регрессивная зональность по Mn и другим главным элементам типична для высокотемпературных гранатов любого размера (Королюк и др., 2004). Несоответствие в характере распределения Mn и тяжелых РЗЭ, высоко совместимых элементов для граната и обычно коррелирующих друг с другом, крайне редко встречается в высокотемпературных гранатах, судя по значительному объему опубликованных аналитических данных (Ayres, Vance, 1994; Скублов, Другова, 2004в; и др.). Это может быть объяснено относительной кратковременностью метаморфического события, поскольку тяжелые РЗЭ обладают коэффициентами диффузии ниже на два порядка по сравнению с Mn (Chakraborty and Ganguly, 1991; Coghlan, 1990). Соответственно для «выполаживания» профиля распределения тяжелых РЗЭ в результате внутрикристаллической диффузии требуется более длительное температурное воздействие, чем для Mn. Так, для гомогенизации Mn при температуре 750°C в максимальном сечении граната из обр. 973 потребовалось бы около 10 млн лет, а для «выполаживания» распределения Eg в минимальном сечении того же граната потребовалось бы уже 40–50 млн лет (Скублов и др., 2004; рис. 3). Данная оценка минимальной продолжительности метаморфизма (10–50 млн лет) является ориентировочной, поскольку неизвестны точный первичный состав гранатов, динамика изменения температуры при метаморфизме и система гранат–порода рассматривается закрытой в отношении Mn и тяжелых РЗЭ. Скорее всего, предельная длительность метаморфизма ближе к нижней границе 10 млн лет, поскольку реальная температура гранулитового метаморфизма могла быть выше принятой при расчетах 750°C (Скублов и др., 2004). Абсолютное время этого метаморфизма определено как 2708 ± 32 млн лет по обрастаниям цирконов методом SHRIMP. Возраст кристаллизации (перекристаллизации) цирконов, скорее всего, соотносится с временем кристаллизации граната (пиком гранулитового метаморфизма), поскольку профили распределения РЗЭ в обрастаниях циркона отличаются от ядер пониженными значениями тяжелых РЗЭ, что указывает на одновременную равновесную кристаллизацию с гранатом – концентратором тяжелых РЗЭ (Rubatto, 2002; и др.).

Подобные соотношения зональности по Mn и тяжелым РЗЭ были установлены для высокотемпературных гранатов района Занскар, Индийские Гималаи (Ayres, Vance, 1994). Нижний предел продолжительности метаморфизма был оценен в 3–10 млн лет в зависимости от неизвестной пиковой температуры. Эта оценка согласуется с Sm-Nd изотопными данными времени роста гранатов из этого же комплекса – около 3 млн лет (Vance, Harris, 1999) и статистическим анализом совпадения профилей распре-

ления Mn в гранатах с теоретическим Рэлеевским фракционированием (Ayres, Vance, 1997). Такие же «быстрые» оценки продолжительности пика метаморфизма в 2.5 млн лет получены (Kalt et al., 2000) по профилям зональности главных элементов в гранате для гранулитов комплекса Байериш Вальд (Германия). Для пород комплекса Далреддиан (Шотландия) оценка минимальной продолжительности метаморфизма по анализу профилей распределения Mn в гранатах значительно выше – около 30 млн лет (Ayres, Vance, 1997). Схожие цифры по времени роста граната (34 млн лет) получены Sm-Nd методом для шотландского метаморфического комплекса Мойн (Vance et al., 1998).

Существуют оценки продолжительности метаморфизма **по диффузионной зональности изотопов кислорода** в гранате – 10 млн лет для высокотемпературного этапа метаморфизма в Пиренеях (Vielzeuf et al., 2005).

Подводя итог рассмотрению сложнейшего вопроса оценки продолжительности метаморфизма, можно сделать заключение о некоторых закономерностях. В целом продолжительность высокотемпературных этапов метаморфизма укладывается в интервал первых десятков миллионов лет. Продолжительность роста граната, основного породообразующего минерала при реконструкции Р-Т трендов, еще меньше – в пределах первого десятка миллионов лет. Длительность собственно тектоно-метаморфических циклов для крупных коллизионных структур составляет около 100 млн лет, для внутриплитных рифтогенных может достигать до 450 млн лет (Глебовицкий, 2004).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые на обширном аналитическом материале и на основе использования комплекса современных методов, в том числе локальных методов микроанализа, проведено систематическое исследование геохимии редкоземельных элементов в основных породообразующих минералах метаморфических пород комплексов Балтийского щита и складчатого обрамления Сибирской платформы. Установлена индикаторная роль геохимии РЗЭ в метаморфических минералах в качестве критериев достижения равновесия в ходе метаморфизма, для оценки параметров метаморфизма, степени проявления регрессивных процессов и метасоматических изменений пород. Впервые предложено использовать особенности распределения редкоземельных и редких элементов в метаморфических минералах для определения последовательности минералообразования, выделения этапов метаморфизма и оценки их относительной продолжительности.

Степень достижения равновесия по редкоземельным и редким элементам наиболее высока в минералах высокотемпературных фаций метаморфизма, где породы не испытали вторичных регрессивных изменений. При этом значения коэффициентов распределения РЗЭ между метаморфическими минералами подобны для однотипных групп пород. Закономерное распределение РЗЭ между сосуществующими минералами свидетельствует о достижении равновесия между ними или позволяет оценить степень приближения к равновесию при использовании минералов для определения Р-Т-условий метаморфизма и геохронологических построений.

Минералы регрессивных этапов метаморфизма отличаются от минералов прогрессивных этапов хорошо выраженной зональностью по РЗЭ, более низким их общим содержанием и неустойчивой формой спектров распределения. Все эти признаки, максимально проявленные для метасоматических минералов, подчеркивают повышенную скорость кристаллизации минералов, большое количество флюидов и быстрое изменение их состава на регрессивном этапе метаморфизма.

Метаморфические минералы часто обнаруживают зональность РЗЭ, при этом геохимическая зональность не всегда совпадает с зональностью по главным элементам. Зональность по РЗЭ обусловлена фракционной кристаллизацией (ростовая зональность), изменением Р-Т-параметров при наложенном метаморфизме и проявлением регрессивных процессов. Особенности состава гранатов, когда хорошо выраженная по главным элементам регрессивная зональность в гранате сосуществует с сохранившейся прогрессивной зональностью по РЗЭ, позволяют изучать более ранние этапы метаморфизма, предшествующие переходу от пика метаморфизма к регрессивному этапу. Используя экспериментально опреде-

ленные коэффициенты диффузии для некоторых РЗЭ, возможно оценить продолжительность этапа метаморфизма параллельно с геохронологическими исследованиями. Прерывистая зональность минералов по РЗЭ и редким элементам обусловлена проявлением наложенных этапов метаморфизма, что подтверждается изотопно-геохимическим исследованием акцессорных минералов-геохронометров.

На геохимию РЗЭ в минералах метаморфических комплексов, сформированных в условиях низкого или умеренного давления, существенное влияние оказывает температура метаморфизма. Понижение температуры метаморфизма приводит к росту содержания тяжелых РЗЭ в гранатах, уменьшению общего содержания РЗЭ в кальциевых амфиболах и увеличению – в биотитах. Роль давления является менее значительной и возрастает только в высокобарических метаморфических комплексах. При повышении давления метаморфизма уменьшается количество РЗЭ в клинопироксенах и ортопироксенах. РЗЭ в метаморфических минералах возможно использовать в целях термобарометрии.

Наиболее перспективным продолжением проведенного исследования представляется совместное изучение геохимии и геохронологии сосуществующих породообразующих и акцессорных минералов метаморфических пород локальными методами (ионный микрозонд и лазерная абляция). Такой методический подход позволяет датировать Р-Т-тренды метаморфизма и, соответственно, проводить их геодинамическую интерпретацию. Исследование геохимии редкоземельных и редких элементов в метаморфических минералах открывает новые возможности для выявления особенностей процессов метаморфизма в докембрийских комплексах, прошедших сложную историю развития.

ЛИТЕРАТУРА

- Авченко О. В. Петрогенетическая информативность гранатов метаморфических пород. М.: Наука, 1982. 103 с.
- Алексиев Е. Геохимия редкоземельных элементов. София, 1974. 167 с.
- Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
- Балтыбаев Ш. К., Левченко О. А., Бережная Н. Г. и др. Время и длительность свекофеннской плутонометаморфической активности на юго-востоке Балтийского щита, Приладожье // Петрология. 2004. Т. 12, № 4. С. 374–393.
- Бибикова Е. В. U-Pb геохронология ранних этапов развития древних щитов. М.: Наука, 1989. 179 с.
- Бибикова Е. В., Богданова С. В., Глебовицкий В. А. и др. Этапы эволюции Беломорского подвижного пояса по данным U-Pb циркононой геохронологии (ионный микрозонд NORDSIM) // Петрология. 2004. Т. 12, № 3. С. 227–244.
- Блюман Б. А. Золото в минералах метаморфических и гранитоидных пород Сангилена (Юго-Восточная Тува) // Геохимия. 1983. № 4. С. 550–560.
- Блюман Б. А. Содержание и распределение элементов в минералах пород гранулитовой и амфиболитовой фаций (Сангилен, Юго-Восточная Тува) // Геохимия. 1986. № 8. С. 1092–1100.
- Блюман Б. А. Минералогия и геохимия гранитизированных пород Моренского полиметаморфического комплекса (Тува) // Записки ВМО. 1992. № 1. С. 22–32.
- Геологическая съемка метаморфических и метасоматических комплексов. Методическое пособие. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1996. 416 с.
- Геология и петрология свекофеннид Приладожья / Под ред. В. А. Глебовицкого. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 200 с.
- Герасимов В. Ю. Температурная эволюция метаморфизма и обратимость минеральных равновесий. М.: Наука, 1992. 129 с.
- Гильберт А. Э., Шацкий В. С., Козьменко О. А. и др. Геохимические особенности эклогитов некоторых метаморфических комплексов СССР // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 1. С. 181–183.
- Глебовицкий В. А. Сравнительный анализ длительности тектонических процессов в раннем докембрии и фанерозое // Эволюция тектонических процессов в истории Земли. Мат. XXXVII тект. сов. Т. 1. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 102–105.
- Гордиенко В. В., Гордиенко Вл. Вл., Петровский М. Н. Геохимия редкоземельных элементов в процессе становления Поросозерского интрузива (Кольский полуостров) // Геология и геоэкология Европейской России и сопредельных территорий. Материалы XV Российской молодежной научной конференции, посвященной памяти К. О. Кратца. СПб., 2004. С. 56–59.
- Другова Г. М. Докембрийский гранулитовый метоморфизм в Каратегинском поясе (Центральный Таджикистан) // Записки ВМО. 1991. № 1. С. 32–43.

Другова Г. М. Главные этапы метаморфической эволюции чупинской толщи Беломорского складчатого пояса // Записки ВМО. 1999. № 3. С. 49–57.

Другова Г. М., Скублов С. Г. Гранаты архейских сиалических пород беломорского комплекса // Записки ВМО. 1996. № 6. С. 62–68.

Другова Г. М., Скублов С. Г. Зональные гранаты гнейсов как результат неоднократного высокотемпературного метаморфизма в Лапландском гранулитовом поясе // Записки ВМО. 2000. № 6. С. 79–87.

Другова Г. М., Скублов С. Г. Особенности распределения редкоземельных элементов между метаморфическими минералами и вмещающими породами // Вестник СПбГУ. 2002. Сер. 7. Вып. 3 (№ 23). С. 111–114.

Другова Г. М., Скублов С. Г. Геохимия редкоземельных элементов в метаморфических амфиболах // Геохимия. 2003. № 2. С. 172–180.

Другова Г. М., Скублов С. Г. Распределение редкоземельных элементов в гранатах, клинопироксенах, амфиболах и биотитах метаморфических пород // Записки ВМО. 2004. № 2. С. 47–58.

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.

Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие / Под ред. Е. В. Скларова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.

Колонин Г. Р., Моргунов К. Г., Широносова Г. П. Банк данных констант устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов в широком интервале температур и давлений // Гелогия и геофизика. 2001. Т. 42, № 6. С. 881–890.

Колонин Г. Р., Широносова Г. П. Валентное состояние и комплексные формы нахождения европия в гидротермальных флюидах (по термодинамическим данным) // Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков. РФФИ в Азиатском регионе. Материалы совещания. Новосибирск, 2001. С. 289–291.

Королюк В. Н., Лепезин Г. Г., Корсаков А. В. Оценка термической истории метаморфических пород по обменно-диффузионной зональности в минералах // Геология и геофизика. 2004. Т. 45, № 4. С. 501–512.

Котов А. Б., Козаков И. К., Бибикова Е. В. и др. Продолжительность эпизодов регионального метаморфизма в областях полициклического развития эндогенных процессов: результаты U-Pb геохронологических исследований // Петрология. 1995. Т. 3, № 6. С. 622–631.

Крылова М. Д. О распределении малых элементов между главными минералами эклогитов и некоторые петрогенетические выводы // Геохимия. 1992. № 8. С. 1208–1214.

Крылова М. Д. Использование рассеянных элементов для оценки термодинамических условий метаморфизма // Термо- и барометрия метаморфических пород. Л., 1977. С. 174–183.

Крылова М. Д., Галибин В. А., Крылов Д. П. Главные темноцветные минералы высокометаморфизованных комплексов. Л.: Недра, 1991. 350 с.

Левский Л. К., Морозова И. М., Саватенков В. М. Изотопные геотермометры: возможности и ограничения // Петрология. 2003. Т. 11, № 4. С. 391–404.

Леснов Ф. П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в ортопироксенах // Записки ВМО. 2001а. № 1. С. 3–20.

Леснов Ф. П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в клинопироксенах // Записки ВМО. 2001б. № 4. С. 78–97.

Леснов Ф. П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в гранатах // Записки ВМО. 2002а. № 1. С. 79–99.

Леснов Ф. П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в амфиболах // Записки ВМО. 2002б. № 5. С. 75–98.

Леснов Ф. П., Гора М. П. Геохимия редкоземельных элементов в сосуществующих пироксенах разнотипных мафит-ультрамафитовых пород // Геохимия. 1998. № 9. С. 899–918.

Лохов К. И., Бережная Н. Г., Матуков Д. И. и др. Фанерозойские значения возраста в породах Балтийского щита по U-Pb методу по цирконам при помощи методики SHRIMP: контаминация проб или реальность? // XVII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А. П. Виноградова. М., 2004. С. 155–156.

Макрыгина В. А., Бакшеев С. А., Смирнова Е. В. Редкоземельные элементы в процессах метаморфизма и гранитизации умеренных давлений // Геохимия. 1980. № 2. С. 163–173.

Макрыгина В. А., Глазунова А. Д. Co, Ni, Cr, V и Sc в процессах метаморфизма, гранитизации и пегматитообразования умеренных давлений // Геохимия. 1978. № 2. С. 185–198.

Минеев Д. А. Лантаноиды в минералах (статистическое исследование относительной распространенности и распределения). М.: Недра, 1969. 184 с.

Нагайцев Ю. В., Галибин В. А. Второстепенные и редкие элементы в биотитах метаморфических пород // Геохимия. 1976. № 12. С. 1822–1835.

Нагайцев Ю. В., Галибин В. А. Второстепенные и редкие элементы при региональном метаморфизме и ультраметаморфизме // Вестник ЛГУ. 1977. Сер. 7. № 6. С. 24–34.

Нагайцев Ю. В., Галибин В. А. Второстепенные и редкие элементы в гранатах метаморфических пород // Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. 1979а. С. 100–111.

Нагайцев Ю. В., Галибин В. А. Распределение второстепенных и редких элементов между минералами метаморфических пород // Минералогия и геохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979б. № 6. С. 110–125.

Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Части I–III. СПб: Профессионал, 2004.

Перчук А. Л., Филипп П. Новый сенсор скорости метаморфизма // Петрография на рубеже XXI века: итоги и перспективы. Мат. Второго всеросс. петрогр. сов. Т. 3. Сыктывкар, 2000. С. 85–87.

Перчук А. Л. Геотермобарометрия и перемещение кристаллических пород в коре и верхней мантии Земли // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 7. С. 64–72.

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.

Перчук Л. Л., Кротов А. В., Геря Т. В. Петрология амфиболитов пояса Тана и гранулитов Лапландского комплекса // Петрология. 1999. Т. 7, № 4. С. 356–381.

Петров Б. В., Макрыгина В. А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Наука, 1975. 342 с.

Петров Б. В. Геохимия регионального метаморфизма кианит-силлиманитовой фациальной серии. Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Л., 1981. 54 с.

Петров В. П., Предовский А. А., Сергеев А. С., Галибин В. А. Некоторые особенности распределения элементов-примесей в биотитах кристаллических сланцев и гнейсов Северного Приладожья // Вестник ЛГУ. 1965. Сер. 7. № 24. С. 5–14.

Пятенко Ю. А., Угрюмова Н. Г. Минералогическая кристаллохимия редкоземельных элементов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1988. № 11. С. 75–86.

Рябчиков И. Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М.: Наука, 1965. 120 с.

Савко К. А., Герасимов В. Ю. Петрология и геоспидометрия метаморфических пород востока Воронежского кристаллического массива // Труды НИИ Геологии Воронежского гос. ун-та. 2002. Вып. 8. 131 с.

Седова И. С., Глебовицкий В. А., Семенов А. П. Эволюция метаморфизма позднеархейского периода района Тупой губы оз. Ковдозеро, Северо-Западное Беломорье // Петрология. 1996. Т. 4, № 2. С. 150–170.

Седова И. С., Саморукова Л. М. Особенности распределения редкоземельных и малых элементов в минералах плутонов Северного Приладожья // Записки ВМО. 2002. № 6. С. 1–22.

Сергеев А. С., Петров В. П., Галибин В. А. и др. Распределение элементов-примесей в ставролите и биотите высокоглиноземистых сланцев Северного Приладожья // Минералогия и геохимия. Вып. 11. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. С. 136–144.

Симонов В. А., Леснов Ф. П., Ступаков С. И. Геохимия редкоземельных и редких элементов в клинопироксенах из пород Воукаро-Сыньинского и Хада-тинского офиолитовых комплексов (Полярный Урал) // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Мат. научн. конф. Томск, 2000. С. 66–70.

Скублов С. Г. Нюрундуканский мафический комплекс Северо-Западного Прибайкалья: состав, структура, петрогенезис. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 1994. 21 с.

Скублов С. Г. Этапы метаморфической эволюции Лапландского гранулитового пояса // Геология и полезные ископаемые Северо-Запада и Центра России. Материалы X конференции, посвященной памяти К. О. Кратца. Апатиты, 1999. С. 81–85.

Скублов С. Г. Распределение редкоземельных и редких элементов между сосуществующими пироксенами метаморфических пород // Минералогия во всем пространстве сего слова. X съезд Российского минералогического общества. СПб., 2004. С. 169–170.

Скублов С. Г., Азимов П. Я., Другова Г. М. Оценка предельной длительности метаморфизма по зональным гранатам: главные и редкие элементы // Геология и геоэкология Европейской России и сопредельных территорий. Материалы XV Российской молодежной научной конференции, посвященной памяти К. О. Кратца. СПб., 2004. С. 156–158.

Скублов С. Г., Другова Г. М. Исследование зональности метаморфических гранатов на ионном микрозонде // Записки ВМО. 2002. № 3. С. 105–114.

Скублов С. Г., Другова Г. М. Геохимия редкоземельных элементов в метаморфических биотитах // Геохимия. 2004а. № 3. С. 337–341.

Скублов С. Г., Другова Г. М. Особенности распределения редкоземельных элементов в метаморфических минералах // Вестник СПбГУ. 2004б. Сер. 7. Вып. 1 (№ 7). С. 68–71.

Скублов С. Г., Другова Г. М. Редкоземельные элементы в зональных метаморфических минералах // Геохимия. 2004в. № 3. С. 288–301.

Скублов С. Г., Другова Г. М., Вревский А. Б. Редкоземельные элементы в гранатах из пород Лапландского гранулитового пояса // Записки ВМО. 2001. № 1. С. 66–72.

Скублов С. Г., Другова Г. М., Вревский А. Б. и др. Редкоэлементный состав гранатов из пород Лапландского гранулитового пояса (Балтийский щит) // Вестник СПбГУ. Сер. 7. 2000. Вып. 2 (№ 14). С. 24–34.

Скублов С. Г., Другова Г. М., Московченко Н. И., Скублов Д. Г. Геохимия пироксенов в процессе эндербитизации основных кристаллосланцев (на примере нюрндуханского комплекса Северо-Западного Прибайкалья) // Записки ВМО. 1999. № 2. С. 109–115.

Соболев А. В., Батанова В. Г. Мантийные лерцолиты офиолитового комплекса Троодос, о-в Кипр: геохимия клинопироксена // Петрология. 1995. Т. 3, № 5. С. 487–495.

Таусон В. Л. Изоморфизм и эндокрипция: новые подходы к изучению поведения микроэлементов в минеральных системах // Геология и геофизика. 1999. Т. 40, № 10. С. 1488–1494.

Таусон В. Л. Систематика процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов // Геохимия. 2005. № 2. С. 213–219.

Хэскин Л. А., Фрей Ф. А., Шмитт Р. А., Смит Р. Х. Распределение редких земель в литосфере и космосе. М.: Мир, 1968. 186 с.

Чесноков Б. В. Число минералообразующих химических элементов в минералах Земли, метеоритов и Луны // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 4. С. 514–515.

Шнюков С. Е., Андреев А. В., Белоусова Е. А., Савенок С. П. Рентгенофлюоресцентный анализ микроколичеств вещества в геохимии акцессорных минералов: исследовательские возможности в сопоставлении с локальными аналитическими методами // Минерал. журн. 2002. Т. 24. № 1. С. 80–95.

Шоу Д. М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л.: Недра, 1969. 207 с.

Щеглова Т. П., Другова Г. М., Скублов С. Г. Редкоземельные элементы в гранатах и амфиболах пород Кейвского блока // Записки ВМО. 2003. № 2. С. 78–86.

Щеглова Т. П., Маслов А. Т. Эволюция составов гранатов и амфиболов в породах Кейвского блока // Записки ВМО. 1994. № 5. С. 76–88.

Щулепников М. Н. Активационный анализ // Химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 72–73.

Ague J. J. Transport of rare earth elements by fluids during Barrovian-style metamorphism // XI Goldschmidt Conf. Abs. 2001.

Albee A. L. Phase equilibria in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists, Lincoln Mountain quadrangle, central Vermont // J. Petrol. 1965. Vol. 6. P. 246–301.

Alberico A., Ottolini L., Talarico F., Lombardo B. A SIMS investigation of REE abundances in minerals of metapelitic granulites from the Ross Orogen (Antarctica) // EUG 9. Terra Nova. 1997. Vol. 9. P. 222.

Andrehs G., Heinrich W. Experimental determination of REE distributions between monazite and xenotime: potential for temperature-calibrated geochronology // Chem. Geol. 1998. Vol. 149. P. 83–96.

Appel P., Schenk V., Lechtenberg F. Trace element (Y, Zr, REE, Hf, Ta) zoning of metamorphic garnet // HASYLAB Annual Report. 1998. Pt. 1.

Ashworth J. R., Sheplev V. S., Khlestov V. V., Ananyev V. A. An analysis of uncertainty in non-equilibrium and equilibrium geothermobarometry // J. Metam. Geol. 2004. Vol. 22. P. 811–824.

Ayres M., Harris N. REE fractionation and Nd-isotope disequilibrium during crustal anatexis: constraints from Himalayan leucogranites // Chem. Geol. 1997. Vol. 139. P. 249–269.

Ayres M., Vance D. Constraints on the thermal evolution of the Indian Himalaya from manganese and erbium distributions in metapelitic garnets // Mineral. Magaz. 1994. Vol. 58A. P. 34–35.

Ayres M., Vance D. A comparative study of diffusion profiles in Himalayan and Dalradian garnets: constraints on diffusion data and the relative duration of the metamorphic events // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. Vol. 128. P. 66–80.

Azimov P., Shtukenberg A. Numerical modeling of growth zoning at nonstationary crystallization of solid solutions: metamorphic garnets // Math. Geol. 2003. Vol. 35. P. 405–430.

Barnes J. D., Carlson W. D. Major- and trace-element zoning as a function of garnet crystallization temperature // GSA. Abs. Progr. 2001. Vol. 33. P. 56–57.

Bassett W. A., Brown G. E. Synchrotron radiation: applications in the earth sciences // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1990. Vol. 18. P. 387–447.

Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium // Chem. Geol. 1991. Vol. 193. P. 219–230.

Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. Vol. 123. P. 323–333.

Bau M., Dulski P. Three types of fractionation of REY: Application in geology, astrobiology, and oceanography // XIII Goldschmidt Conf. Abs. 2003. A35.

Baumgartner L. P. New insights into metamorphic processes through nucleation and growth of crystals – new models and techniques // XIV Goldschmidt Conf. Abs. 2004. A12.

Baxter E. F., Ague J. J., DePaolo D. J. Prograde temperature-time evolution in the Barrovian type-locality constrained by Sm/Nd garnet ages from Glen Clova, Scotland // J. Geol. Soc. Lond. 2002. Vol. 159. P. 71–82.

Baxter E. F., DePaolo D. J. Can metamorphic reactions proceed faster than bulk strain? // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. Vol. 146. P. 657–670.

Bea F. Geochemistry of biotites in an assimilation process. An approach to recognition of metamorphic biotites from magmatic occurrence // Krystalinikum. 1980. Vol. 15. P. 103–124.

Bea F. Controls on the trace element composition of crustal melts // Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sci. 1996a. Vol. 87. P. 33–41.

Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts // J. Petrol. 1996b. Vol. 37. P. 521–552.

Bea F., Montero P. Behavior of accessory phases and redistribution of Zr, REE, Y, Th, and U during metamorphism and partial melting of metapelites in the lower crust: An example from the Kinzigite Formation of Ivrea-Verbano, NW Italy // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63. P. 1133–1153.

Bea F., Montero P., Garuti G., Zacharini F. Pressure-dependence of rare earth element distribution in amphibolite- and granulite- grade garnets. A LA-ICP-MS study // Geostandards Newsletter. 1997. Vol. 21. P. 253–270.

Bea F., Pereira M. D., Corretge L. G., Fershtater G. B. Differentiation of strongly peraluminous, perphosphorus granites: The Pedrobénardo pluton, central Spain // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994a. Vol. 58. P. 2609–2627.

Bea F., Pereira M. D., Stroh A. Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study) // Chem. Geol. 1994b. Vol. 117. P. 291–312.

Beattie P. On the occurrence of apparent non-Henry's Law behaviour in experimental partitioning studies // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. Vol. 57. P. 47–55.

Beattie P. D. Trace element partitioning between crystalline phases: cpx/gt partition coefficients for the REE // Eos Trans. AGU. 1995. Vol. 76 (17). Spring Meet. Suppl. S296.

Berman R. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications // Can. Mineral. 1991. Vol. 29. P. 833–855.

Berthelot M. On the law which governs the distribution of a substance between two solvents // Ann. Chim. Phys. 4th Ser. 1872. Vol. 26. P. 408–417.

Bibikova E. V., Skiöld T., Bogdanova S. V. et al. Titanite-rutile thermochronometry across the boundary between the Archaean Craton in Karelia and the Belomorian Mobile Belt, eastern Baltic Shield // *Prec. Res.* 2001. Vol. 105. P. 315–330.

Biermeier C., Stüwe K. Strain rates from snowball garnet // *J. Metam. Geol.* 2003. Vol. 21. P. 253–268.

Bingen B., Davis W. J., Hamilton M. A. et al. Monazite and titanite U-Pb dating of Caledonian high-grade metamorphism in the Mid-Scandinavian caledonides, Norway: a combined SHRIMP and ID-TIMS approach // *Geophys. Res. Abs.* 2003. Vol. 5. N 03123.

Bingen B., Demaiffe D., Hertogen J. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: The role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. Vol. 60. P. 1341–1354.

Blundy J., Wood B. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli // *Nature.* 1994. Vol. 372. P. 452–454.

Blundy J., Wood B. Partitioning of trace elements between crystals and melts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 210. P. 383–397.

Bollingberg H. J., Brynhi I. Minor element zonation in an eclogite garnet // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1972. Vol. 137. P. 113–122.

Borghi A., Cossio R., Mazzoli C. A mineralogical application of micro-PIXE technique: Yttrium zoning in garnet from metamorphic rocks and its petrologic meaning // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2002a. Vol. 189. P. 412–417.

Borghi A., Cossio R., Olmi F. et al. EPMA major and trace element analysis in garnet and its petrological application // *Mikrochim. Acta.* 2002b. Vol. 139. P. 17–25.

Bottazzi P., Ottolini 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.

Bottazzi P., Tiepolo M., Vannucci R. et al. Distinct site preferences for heavy and light REE in amphibole and the prediction of $^{Amph/L}D_{REE}$ // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. Vol. 137. P. 36–45.

Brady J. B. Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids // *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants* / Ed. T. J. Ahrens. AGU Reference Shelf 2. 1995. P. 269–290.

Brueckner H. K., Blusztajn J., Bakun-Czubarow N. Trace element and Sm-Nd ‘age’ zoning in garnets from peridotites of the Caledonian and Variscan Mountains and tectonic implications // *J. Metam. Geol.* 1996. Vol. 14. P. 61–73.

Burton K. W., Kohn M. J., Cohen A. S. et al. The relative diffusion of Pb, Nd, Sr and O in garnet // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1995. Vol. 133. P. 199–211.

Burton K. W., O’Nions R. K. High-resolution garnet chronometry and the rates of metamorphic processes // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1991. Vol. 107. P. 649–671.

Caporuscio F. A., Smyth J. R. Trace element crystal chemistry of mantle eclogites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. Vol. 105. P. 550–561.

Carlson W. D. Scales of disequilibrium and rates of equilibration during metamorphism // *Am. Mineral.* 2002. Vol. 87. P. 185–204.

Carlson W. D. Stranded diffusion profiles in partially resorbed garnets: A key link between nature and experiments // GSA Ann. Meet. 2003. Paper N 23-7.

Carson C. J., Powell R. Garnet-orthopyroxene geothermometry and geobarometry: error propagation and equilibration effects // J. Metam. Geol. 1997. Vol. 15. P. 679–686.

Chakraborty S., Ganguly J. Compositional zoning in natural garnets: nature and origin // Diffusion atomic ordering, and mass transport: selected topics in geochemistry. Advances in Physical Geochemistry. 1991. Vol. 8. P. 122–175.

Cherniak D. J. Rare earth element and gallium diffusion in yttrium garnet // Phys. Chem. Minerals. 1998. Vol. 26. P. 156–163.

Chernoff C. B., Carlson W. D. Trace element zoning as a record of chemical disequilibrium during garnet growth // Geology. 1999. Vol. 27. P. 555–558.

Christensen J. N., Rosenfeld J. L., DePaolo D. J. Rates of tectonometamorphic processes from rubidium and strontium isotopes in garnet // Science. 1989. Vol. 244. P. 1465–1469.

Christensen J. N., Selverstone J., Rosenfeld J. L., DePaolo D. J. Correlation by Rb-Sr geochronology of garnet growth histories from different structural levels within the Tauern Window, eastern Alps // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. Vol. 118. P. 1–12.

Cismasu C., Iyer K., Schleicher H. Trace-element geochemistry of shear zones from the Värmland Province, SW Sweden // HASYLAB Ann. Rep. 2002. Pt. 1.

Clarke G. L., Schroter F. C., Stevenson J. A. High-P partial melting of dioritic gneiss; LA-ICPM analysis of Pembroke granulite mineralogy, Fiordland, New Zealand // GSA. Abs. Progr. 2003. Vol. 35, N 6. P. 222.

Coghlan R.A.N. Studies in diffusional transport: grain boundary transport of oxygen in feldspars, diffusion of oxygen, strontium and the rees in garnet, and thermal histories of granitic intrusions in south-central Maine using oxygen isotopes. Ph. D. Thesis. Brown University, 1990. 238 p.

Cohen A. S., O’Nions R. K., Siegenthaler R. et al. Chronology of the pressure-temperature history recorded by a granulite terrain // Contrib. Mineral. Petrol. 1988. Vol. 98. P. 303–311.

Condie K. C., Cox J., O’Reilly et al. Distribution of high field strength and rare earth elements in mantle and lower crustal xenoliths from the southwestern United States: The role of grain-boundary phases // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68. P. 3919–3942.

Condie K. C., Sinha A. K. Rare earth and other trace element mobility during mylonitization: a comparison of the Brevard and Hope Valley shear zones in the Appalachian Mountains, USA // J. Metam. Geol. 1996. Vol. 14. P. 213–226.

Connelly J. N., McFarlane C. R. M. Dating metamorphism using zircons in metabasic rocks // Geophys. Res. Abs. 2003. Vol. 5. N 12103.

Čopjakova R., Sulovsky P., Paterson B. A. Trace elements in garnets of felsic granulites as sediment provenance indicators // J. Czech Geol. Soc. 2003. Vol. 48. P. 34–35.

Cortesogno L., Gaggero L., Zanetti A. Rare earth and trace elements in igneous and high-temperature metamorphic minerals of oceanic gabbros (MARK area, Mid-Atlantic Ridge) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 139. P. 373–393.

Dahl P. S., Wehn D. C., Feldmann S. G. The systematics of trace-element partitioning between coexisting muscovite and biotite in metamorphic rocks from the Black Hills, South Dakota, USA // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. Vol. 57. P. 2487–2505.

Dale J., Holland T., Powell R. Hornblende-garnet-plagioclase thermobarometry: a natural assemblage calibration of the thermodynamics of hornblende // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 140. P. 353–362.

Dalpe C., Baker D. R. Experimental investigation of large-ion-lithophile-element-, high-field-strength-element- and rare-earth-element-partitioning between calcic amphibole and basaltic melt: the effects of pressure and oxygen fugacity // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 140. P. 233–250.

De Lima E. S., Vannucci R., Bottazzi P., Ottolini L. Reconnaissance study of trace element zonation in garnet from the Central Structural Domain, Northeastern Brasil: an example of polymetamorphic growth // *J. South Am. Earth Sci.* 1995. Vol. 8. P. 315–324.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. An Introduction to the Rock-Forming Minerals (2nd edn). 1992. Longman Scientific and Technical, London. 696 p.

DeVore G. W. The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements // *J. Geol.* 1955. Vol. 63. P. 159–190.

Dobosi G., Jenner G. A., Embey-Isztin A. Clinopyroxene/orthopyroxene trace element partition coefficients in spinel peridotite xenoliths // VIII Goldschmidt Conf. Abs. 1998. P.393–394.

Domanik K. J., Hervig R. L., Peacock S. M. Beryllium and boron in subduction zone minerals: An ion microprobe study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. Vol. 57. P. 4997–5010.

Downes H. Formation and modification of the shallow sub-continental lithospheric mantle: a review of geochemical evidence from ultramafic xenolith suites and tectonically emplaced ultramafic massifs of Western and Central Europe // *J. Petrol.* 2001. Vol. 42. P. 233–250.

Drake M. J., Holloway J. R. Partitioning of Ni between olivine and silicate melt: the 'Henry's Law problem' // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981. Vol. 45. P. 431–437.

Ducea M. N., Ganguly J., Rosenberg E. J. et al. Sm-Nd dating of spatially controlled domains of garnet single crystals: a new method of high-temperature thermochronology // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 213. P. 31–42.

Dupuy C., Dostal J., Liotard J. M., Leyreloup A. Partitioning of transition elements between clinopyroxene and garnet // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. Vol. 48. P. 303–310.

Dziggel A., Armstrong R. A., Stevens G., Anhaeusser C. R. Timing of mid- to lower-crustal metamorphism in the granitoid-gneiss terrain south of the Barberton greenstone belt, South Africa // *Geophys. Res. Abs.* 2003. Vol. 5. N 05252.

Enami M., Cong B., Yoshida T., Kawabe I. A mechanism for Na incorporation in garnet: An example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu terrane, eastern China // *Am. Mineral.* 1995. Vol. 80. P. 475–482.

Engel A. E. J., Engel C. G. Progressive metamorphism and granitization of major paragneiss, northwest Adirondack Mountains, New York. II. Mineralogy // *Geol. Soc. Am. Bull.* 1960. Vol. 71. P. 1–58.

Ewart A., Griffin W. L. Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks // *Chem. Geol.* 1994. Vol. 117. P. 251–284.

Fialin M., Remy H., Richard C., Wagner C. Trace element analysis with the electron microprobe: New data and perspectives // *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 70–77.

Fitzsimons I. C. W., Kinny P. D., Harley S. L. Two stages of zircon and monazite growth in anatectic leucogneiss: SHRIMP constraints on the duration and intensity of Pan-African metamorphism in Prydz Bay, East Antarctica // *Terra Nova.* 1997. Vol. 9. P. 47–51.

Fleet M. E., Pan Y. Crystal chemistry of rare earth elements in fluorapatite and some calc-silicates // *Europ. J. Mineral.* 1995. Vol. 7. P. 591–605.

Floss C., Jolliff B. Rare earth element sensitivity factors in calcic plagioclase (anorthite) // *Proc. of the Eleventh Int. Conf. on SIMS.* 1997. P. 785–788.

Foster G., Parrish R., Horstwood M. LA-MC-ICPMS U-Th-Pb dating of metamorphic accessory minerals; an effective means to generate P-T-t paths and points // *Geophys. Res. Abs.* 2003. Vol. 5. 06798.

Foster G., Parrish R. R., Horstwood M. S. A. et al. The generation of prograde P-T-t points and paths; a textural, compositional, and chronological study of metamorphic monazite // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. Vol. 228. P. 125–142.

Franceschelli M., Memmi I., Ottolini L., Vannucci R. Trace- and major-element zoning in garnet: A case study in the pelitic schists of NE Sardinia (Italy) // *N. Jb. Miner. Mh.* 2002. Vol. 8. P. 337–351.

Frei R., Blichert-Toft J. Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics of metamorphic-metasomatic garnets from the Earth's oldest oceanic crustal sequence (Isua supracrustal belt, West Greenland) // *XI Goldschmidt Conf. Abs.* 2001. CD-ROM.

Fu W., Corriveau L., LaFleche M., Blein O. Birdwing-shaped REE profiles and/or isovalent Nb/Ta, Zr/Hf ratios in the Bondy gneiss complex, Grenville Province, Quebec: sensitive geochemical markers of a fossil hydrothermal system in mineral exploration // *CIMMMP Geol. Soc. Abs.* 2003.

Ganguly J., Hensen B. J., Cheng W. Reaction texture and Fe-Mg zoning in granulite garnet from Søstrene Island, Antarctica: Modelling and constraint on the timescale of metamorphism during the Pan-African collisional event // *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.)*. 2001. Vol. 110. P. 305–312.

Ganne J., Bussy F., Vidal O. Multi-stage garnet in the internal Briançonnais basement (Ambin Massif, Savoy): new petrological constraints on the blueschist-facies metamorphism in the Western Alps and tectonic implications // *J. Petrol.* 2003. Vol. 44. P. 1281–1308.

Gardnier N. J. The development of an in-situ UV ablation GC-irms technique for the analysis of oxygen isotopes in metamorphic minerals, and its application to polymetamorphic schists from Western Massachusetts, U.S.A. Ph. D. Thesis. Oxford, 2000.

Garrido C. J., Bodinier J.-L. Distribution of trace elements in minerals from anhydrous spinel peridotites and websterites from the Ronda Peridotite: implications for the nature of LILE, REE and HFSE reservoirs in the subcontinental lithospheric mantle // VIII Goldschmidt Conf. Abs. 1998. P. 498–499.

Ghent E. D., Gordon T. M. Application of INVEQ to the geothermobarometry of metamorphic rocks near a kyanite-sillimanite isograd, Mica Creek, British Columbia // *Am. Mineral.* 2000. Vol. 85. P. 9–13.

Giery R. Transport and deposition of REE in H₂S-rich fluids: evidence from accessory mineral assemblages // *Chem. Geol.* 1993. Vol. 110. P. 251–268.

Goldschmidt V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks // *J. Chem. Soc. London.* 1937. P. 655–673.

Goldschmidt V. M. Geochemistry. London, Oxford University Press, 1954. 730 p.

Gratz R., Heinrich W. Monazite-xenotime thermobarometry: Experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO₄-YPO₄ // *Am. Mineral.* 1997. Vol. 82. P. 772–780.

Gratz R., Heinrich W. Monazite-xenotime thermometry. III. Experimental calibration of the partitioning of gadolinium between monazite and xenotime // *Eur. J. Mineral.* 1998. Vol. 10. P. 579–588.

Grauch R. I. Rare earth elements in metamorphic rocks. In: Geochemistry and mineralogy of rare earth elements / Ed. B. R. Lipin, G. A. McKay. *Rev. Mineral.* 1989. Vol. 21. P. 147–167.

Green T. H. Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later // *Chem. Geol.* 1994. Vol. 117. P. 1–36.

Griffin W. L., Brueckner H. K. REE, Rb-Sr and Sm-Nd studies of Norwegian eclogites // *Chem. Geol.* 1985. Vol. 52. P. 249–271.

Griffin W. L., Cousens D. R., Ryan C. G. et al. Ni in chrome pyrope garnets: a new geothermometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1989. Vol. 103. P. 199–202.

Griffin W. L., Fisher N. I., Friedman J. H. et al. Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle. I. Compositional systematics and relations to tectonic setting // 1999. *J. Petrol.* Vol. 40. P. 679–704.

Griffin W. L., Smith D., Ryan C. G. et al. Trace element zoning in mantle minerals: Metasomatism and thermal events in the upper mantle // *Can. Mineral.* 1996. Vol. 34. P. 1179–1193.

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. P. 4329–4350.

Halden N. M., Teesdale W. J., Campbell J. L. Scanning-proton-microprobe mapping of minor and trace elements along mineral cleavages, fractures and grain boundaries: evidence for element mobility // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 961–971.

Hansteen T. H., Sachs P. M., Lechtenberg F. Synchrotron-XRF microprobe analysis of silicate reference standards using fundamental-parameter quantification // *Europ. J. Mineral.* 2000. Vol. 12. P. 25–31.

Harkins W. D. The evolution of the elements and the stability of complex atoms // *J. Am. Chem. Soc.* 1917. Vol. 39. P. 856–879.

Harte B., Fitzsimons I. C. W., Kinny P. D. Clinopyroxene-garnet trace element partition coefficients for mantle peridotite and melt assemblages // *VI Goldschmidt Conf. Abs.* 1996. P. 235.

Harte B., Kirkley M. B. Clinopyroxene-garnet partition coefficients for REE, Sr and Y, and their relationship to major-minor element composition // *IV Goldschmidt Conf. Abs.* 1994. P. 388–389.

Harte B., Kirkley M. B. Partitioning of trace elements between clinopyroxene and garnet: data from mantle eclogites // *Chem. Geol.* 1997. Vol. 136. P. 1–24.

Hawthorne F. C. Light lithophile elements in metamorphic rock-forming minerals // *Europ. J. Mineral.* 1995. Vol. 7. P. 607–622.

Hawthorne F. C., Ungaretti L., Oberti R. Site populations in minerals: terminology and presentation of results of crystal-structure refinement // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 907–911.

Heinrich W., Andrehs G., Franz G. Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. I. An empirical calibration // *J. Metam. Geol.* 1997. Vol. 15. P. 3–16.

Hellman P. L., Smith R. E., Henderson P. The mobility of the rare earth elements: Evidence and implications from selected terranes affected by burial metamorphism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1979. Vol. 71. P. 23–44.

Hendricks R. C., Dahl P. S. Trace-element partitioning between coexisting metamorphic garnets and clinopyroxenes: crystal-field, compositional and thermal controls // *GSA. Abs. Progr.* 1987. Vol. 19, N 7. P. 700.

Henry A., Tracy R. J., Bodnar R. J. Modification of garnet zoning and fluid inclusions during polymetamorphism // *Eos Trans. AGU.* 1997. Vol. 78 (17). Spring Meet. Suppl. S336.

Henry D., Guidotti C. Titanium in biotite from metapelitic rocks: Temperature effects, crystal-chemical controls and petrologic applications // *Am. Mineral.* 2002. Vol. 87. P. 375–382.

Henry D., Guidotti C. Ti substitution mechanism in biotite: Perspectives from a biotite Ti-saturation surface // *XIV Goldschmidt Conf. Abs.* 2004. A83.

Henry D., Guidotti C., Thomson J. A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *Am. Mineral.* 2005. Vol. 90. P. 316–328.

Hensen B. J., Zhou B. Retention of isotopic memory in garnets partially broken down during an overprinting granulite-facies metamorphism: Implications for the Sm-Nd closure temperature // *Geology.* 1995. Vol. 23. P. 225–228.

Hermann J., Rubatto D. Relating zircon and monazite domains to garnet growth zones: age and duration of granulite facies metamorphism in the Val Malenco lower crust // *J. Metam. Geol.* 2003. Vol. 21. P. 833–852.

Herz N., Dutra C. V. Cobalt, Nickel, Chromium, Scandium and Niobium in biotite and the Scandium geological thermometer // *Bol. Soc. Bras. Geol.* 1964. Vol. 13. P. 23–42.

Hickmott D. D. Trace element zoning in garnets: implications for metamorphic petrogenesis. Ph. D. Thesis. Cambridge, 1988. 449 p.

Hickmott D. D., Shimizu N. Trace element zoning in garnet from the Kwoiek Area, British Columbia: disequilibrium partitioning during garnet growth? // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. Vol. 104. P. 619–630.

Hickmott D. D., Shimizu N., Spear F. S., Selverstone J. Trace element zoning in metamorphic garnet // *Geology.* 1987. Vol. 15. P. 573–576.

Hickmott D. D., Sorensen S. S., Rogers P. S. Z. Metasomatism in a subduction complex: Constraints from microanalysis of trace elements in minerals from garnet amphibolite from the Catalina Schist // *Geology.* 1992. Vol. 20. P. 347–350.

Hickmott D. D., Spear F. S. Major and trace-element zoning in garnets from calcareous pelites in the NW Shelburne Falls Quadrangle, Massachusetts: garnet growth histories in retrograded rocks // *J. Petrol.* 1992. Vol. 33. P. 965–1005.

Hiroi Y., Ellis D. J. Preservation of Ca, P and REE growth zonation patterns in garnets which have undergone partial Fe, Mg and Mn volume diffusion reequilibration: examples from Japan and Sri Lanka // *Eos Trans. AGU.* 1994. Vol. 75 (16). Spring Meet. Suppl. P. 185–186.

Hokada T., Harley S. L. Zircon growth in UHT leucosome: constraints from zircon – garnet rare earth elements (REE) relations in Napier Complex, East Antarctica // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2004. Vol. 99. P. 180–190.

Holland T. J. B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *J. Metam. Geol.* 1998. Vol. 16. P. 309–343.

Hollister L. S. Garnet zoning: An interpretation based on the Rayleigh fractionation model // *Science.* 1966. Vol. 154. P. 1647–1651.

Hörmann P. K., Raith M., Raase P. et al. The granulite complex of Finnish Lapland: petrology and metamorphic conditions in the Ivalojoki-Inanjarvi area // *Geol. Surv. Finl. Bull.* 1980. Vol. 308. 95 p.

Hoskin P. W. O. Minor and trace element analysis of natural zircon (ZrSiO₄) by SIMS and laser ablation ICPMS: a consideration and comparison of two broadly competitive techniques // *J. Trace Microprobe Tech.* 1998. Vol. 16. P. 301–326.

Hoskin P. W. O., Kinny P. D., Wyborn D., Chappell B. W. Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas: an integrated approach // *J. Petrol.* 2000. Vol. 41. P. 1365–1396.

Hoskin P. W. O., Schaltegger U. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis // *Zircon. Rev. Mineral. Geochem.* 2003. Vol. 53. P. 27–62 / Ed. J. M. Hanchar, P. W. O. Hoskin.

Iiyama J. T., Volfinger M. A model for trace-element distribution in silicate structures // *Mineral. Magaz.* 1976. Vol. 40. P. 555–564.

Inui M., Toriumi M. A theoretical study on the formation of growth zoning in garnet consuming chlorite // *J. Petrol.* 2004. Vol. 45. P. 1369–1392.

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. Cosmochim. Acta.* 1999. Vol. 63. P. 489–508.

Irving A. J. A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. Vol. 42. P. 743–770.

Ishikawa T., Sugimoto K., Nagaishi K. Determination of rare-earth elements in rock samples by an improved high-performance ion chromatography // *Geochem. J.* 2003. Vol. 37. P. 671–680.

Jaffe H. W. The role of yttrium and other minor elements in the garnet group // *Am. Mineral.* 1951. Vol. 36. P. 133–155.

Jagoutz E. Nd and Sr systematics in an eclogite xenolith from Tanzania: Evidence for frozen mineral equilibria in the continental lithosphere // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. Vol. 52. P. 1285–1293.

Jagoutz E. Equilibrium between garnet and clinopyroxene in UHP rocks // *Eos Trans. AGU.* 1998. Vol. 79 (46). Fall Meet. Suppl. F971.

Jagoutz E., Zinner E., Jacob D. E. Chemical equilibrium between garnet and clinopyroxene in eclogitic xenoliths from kimberlites // VI Goldschmidt Conf. Abs. 1996. P. 286.

Jain J. C., Neal C. R., Hanchar J. M. Problems associated with the determination of rare earth elements of a “gem” quality zircon by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Geostandards Newsletter.* 2001. Vol. 25. P. 229–237.

Jenner G. A., Foley S. F., Jackson S. E. et al. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. Vol. 58. P. 5099–5103.

Jochum K. P. and 21 others. The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis // *Geostandards Newsletter.* 2000. Vol. 24. P. 87–133.

Jung S., Hellebrand E. Combined high-precision garnet ages and garnet ion-probe data from granulite-facies migmatites and granites – implications for element redistribution during high-grade metamorphism and melting // *Eos Trans. AGU.* 2003. Vol. 84 (46). Fall Meet. Suppl. F1505.

Jung S., Mezger K. U-Pb garnet chronometry in high-grade rocks – case studies from the central Damara orogen (Namibia) and implications for the interpretation of Sm-Nd garnet ages and the role of high U-Th inclusions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. Vol. 146. P. 382–396.

Kalt A., Corfu F., Wijbrans J. R. Time calibration of a P-T path from a Variscan high-temperature low-pressure metamorphic complex (Bayerische Wald, Germany), and the detection of inherited monazite // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 138. P. 143–163.

Kaneko Y., Katayama I., Yamamoto H. et al. Timing of Himalayan ultrahigh-pressure metamorphism: sinking rate and subduction angle of the Indian continental crust beneath Asia // *J. Metam. Geol.* 2003. Vol. 21. P. 589–599.

Karabinos P. Polymetamorphic garnet zoning from southeastern Vermont // *Am. J. Sci.* 1984. Vol. 284. P. 1008–1025.

Keane S. D., Essene E. J., Riciputi L. R. Contrasting trace element zoning profiles in metamorphic garnets // *GSA. Abs. Progr.* 1996. Vol. 28, N 7. P. 356–357.

Kempe U., Götze J., Belyatsky B. V., Plötze M. Ce anomalies in monazite, fluorite and agate from Permian volcanics of the Saxothuringian (Germany) // *Czech Geol. Soc.* 1997. Vol. 42. P. 38.

Klein M., Stosch H.-G., Seck H. A. Partitioning of high field-strength and rare-earth elements between amphibole and quartz-dioritic to tonalitic melts: an experimental study // *Chem. Geol.* 1997. Vol. 138. P. 257–271.

Koenig A. E., Magloughlin J. F., Ridley W. I. Rare earth element mapping of garnet by laser ablation ICP-MS // *Eos Trans. AGU.* 2001. Vol. 82 (47). Fall Meet. Suppl. F1394.

Koepke J., Falkenberg G., Rickers K., Diedrich O. Trace element diffusion and element partitioning between garnet and andesite melt using synchrotron X-ray fluorescence microanalysis (μ -SRXRF) // *Europ. J. Mineral.* 2003. Vol. 15. P. 883–892.

Koga K. T., Shimizu N., Grove T. L. Redistribution of trace element during garnet to spinel peridotite facies transformations // *IX Goldschmidt Conf. Abs.* 1999.

Kohn M. J., Spear F. Retrograde net transfer reaction insurance for pressure-temperature estimates // *Geology.* 2000. Vol. 28. P. 1127–1130.

Kohn M. J., Spear F. S., Valley J. W. Dehydration-melting and fluid recycling during metamorphism: Rangeley Formation, New Hampshire, USA // *J. Petrol.* 1997. Vol. 38. P. 1257–1277.

Košler J. Laser-ablation ICPMS study of metamorphic minerals and processes // *Laser-ablation-ICPMS in the Earth Sciences. Mineral. Ass. Can. Short Course* 29. 2001. P. 185–202.

Košler J., Vance D., Gunther D., Harris N. Constraints on Sm-Nd diffusion rates from laser ablation ICP-MS analyses and conventional dating of prograde garnets // *VIII Goldschmidt Conf. Abs.* 1998. P. 807–808.

Kotkova J., Harley S. L. Formation and evolution of high-pressure leucogranulites: experimental constraints and unresolved issues // *Phys. Chem. Earth (A).* 1999. Vol. 24. P. 299–304.

Kretz R. Chemical study of garnet, biotite, and hornblende from gneisses of southwestern Quebec, with emphasis on distribution of elements coexisting minerals // *J. Geol.* 1959. Vol. 67. P. 371–402.

Kretz R. The distribution of certain elements among coexisting calcic pyroxenes, calcic amphiboles and biotites in scarns // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1960. Vol. 20. P. 161–191.

Kretz R. Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: Ortho-pyroxene-Clinopyroxene and Orthopyroxene-Garnet // *J. Geol.* 1961. Vol. 69. P. 361–387.

Kretz R. *Metamorphic crystallization.* Wiley, Chichester, 1994. 507 p.

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 high-grade metamorphic terrane // *J. Metam. Geol.* 1999. Vol. 17. P. 41–59.

Lane E. D. An evaluation of the pressure dependence of rare-earth-element concentrations in garnets from the Llano uplift. Master's Thesis. Austin, 2003. 184 p.

Lane E. D., Carlson W. D. REE zoning in garnet as a record of pressure changes during growth // *Eos Trans. AGU.* 2003. Vol. 84 (46). Fall Meet. Suppl. F1501.

Lanzirotti A. Yttrium zoning in metamorphic garnets // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. Vol. 59. P. 4105–4110.

Lapen T. J., Johnson C. M., Baumgartner L. P. et al. Burial rates during prograde metamorphism of an ultra-high-pressure terrane: an example from Lago di Cignana, western Alps, Italy // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 215. P. 57–72.

Lasaga A. C. Geospeedometry: an extension of geothermometry. In: *Kinetics and equilibrium in geochemistry*. N.Y.: Springer, 1983. Vol. 3. P. 81–114.

Laser-ablation-ICPMS in the Earth Sciences. Mineral. Ass. Can. Short Course 29. 2001. 243 p.

LaTour T. E., Ghazi A. M. In-situ trace element and REE analysis of garnet porphyroblast from the Murphy Belt drill core by 213 nm laser ablation high resolution ICPMS // *Eos Trans. AGU.* 2001. Vol. 82 (47). Fall Meet. Suppl. F1393.

Leake B. E. and 21 others. Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on new minerals and mineral names // *Can. Mineral.* 1997. Vol. 35. P. 219–246.

Lee S.-G., Masuda A., Kim H.-S. An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon // *Chem. Geol.* 1994. Vol. 114. P. 59–67.

Loneragan A. J., Dahl P. S. Systematics of trace-element partitioning between coexisting garnet and biotite in high-grade metapelitic rocks // *GSA. Abs. Progr.* 1989. Vol. 21. A276.

Loock G., Stosch H.-G., Seck H. A. Granulite facies lower crustal xenoliths from the Eifel, West Germany: petrological and geochemical aspects // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. Vol. 105. P. 25–41.

Lottermoser B. G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes // *Ore Geol. Rev.* 1992. Vol. 7. P. 25–41.

MacRae N. D. Secondary-ion mass spectrometry and geology // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 219–236.

Maggiore C. J. Trace-element analysis of geologic materials // *Los Alamos Science.* 1982. P. 40–45.

Magloughlin J. F., Koenig A. E. REE systematics in metamorphic garnet: insights from LA-ICP-MS // XII Goldschmidt Conf. Abs. 2002. A474.

Mahlen N. J., Lapen T. J., Johnson C. M. et al. Duration of prograde metamorphism as constrained by high-precision Lu-Hf geochronology of HP/UHP eclogites from the Western Alps // *GSA. Abs. Progr.* 2003. Vol. 35, N 6. P. 638.

Mandarino J. A., Back M. E. Fleischer's Glossary of Mineral Species 2004. Tucson, The Mineralogical Record Inc. 2004. 309 p.

Mason P. R. D., Jarvis K. E., Downes H., Vannucci R. Determination of incompatible trace elements in mantle clinopyroxenes by LA-ICP-MS: A comparison of analytical performance with established techniques // *Geostandards Newsletter*. 1999. Vol. 23. P. 157–172.

Mazzucchelli M., Rivalenti G., Vannucci R. et al. Primary positive Eu anomaly in clinopyroxenes of low-crust gabbroic rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992a. Vol. 56. P. 2363–2370.

Mazzucchelli M., Rivalenti G., Vannucci R. et al. Trace element distribution between clinopyroxene and garnet in gabbroic rocks of the deep crust: An ion microprobe study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992b. Vol. 56. P. 2371–2385.

McDonough W. F., Sun S.-s. The composition of the Earth // *Chem. Geol.* 1995. Vol. 120. P. 223–253.

McIntire W. L. Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1963. Vol. 27. P. 1209.

McKay G. A. Partitioning of rare earth elements between major silicate minerals and basaltic melts. In: *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* (eds. B. R. Lipin, G. A. McKay); *Rev. Mineral.* 1989. Vol. 21. P. 45–77.

Merlet C., Bodinier J.-L. Electron microprobe determination of minor and trace transition elements in silicate minerals: A method and its application to mineral zoning in the peridotite nodule PHN1611 // *Chem. Geol.* 1990. Vol. 83. P. 55–69.

Merli M., Callegari A., Cannillo E. et al. Crystal-chemical complexity in natural garnets: structural constraints on chemical variability // *Europ. J. Mineral.* 1995. Vol. 7. P. 1239–1249.

Messiga B., Tribuzio R., Bottazzi P., Ottolini L. An ion microprobe study on trace element composition of clinopyroxenes from blueschist and eclogitized Fe-Ti-gabbros, Liguria Alps, northwestern Italy: Some petrological considerations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. Vol. 59. P. 59–75.

Meurer W. P., Claesson D. T. Evolution of crystallizing interstitial liquid in an arc-related cumulate determined by LA ICP-MS mapping of a large amphibole oikocryst // *J. Petrol.* 2002. Vol. 43. P. 607–629.

Mezger K., Rawnsley C. M., Bohlen S. R., Hanson G. N. U-Pb garnet, sphene, monazite, and rutile ages: implications for the duration of high-grade metamorphism and cooling histories, Adirondack Mts., New York // *J. Geol.* 1991. Vol. 99. P. 415–428.

Mineral Data Publishing, version 1.2. 2001. CD-ROM.

Moeller T. *The Chemistry of Lanthanides*. Rheinhold Publ. Co., New York. 1963. 177 p.

Möller P. Rare earth element and yttrium fractionation caused by fluid migration // *J. Czech Geol. Soc.* 1997. Vol. 42. P. 43.

Montanini A., Tribuzio R. Gabbro-derived granulites from the Northern Apennines (Italy): Evidence for lower-crustal emplacement of tholeiitic liquids in post-Variscan times // *J. Petrol.* 2001. Vol. 42. P. 2259–2277.

Moretti R., Ottonello G. An appraisal of endmember energy and mixing properties of rare earth garnets // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. Vol. 62. P. 1147–1173.

Morimoto N., Ferguson A. K., Ginsburg I. V. et al. Nomenclature of pyroxenes // *Am. Mineral.* 1988. Vol. 73. P. 1123–1133.

Morlotti R., Ottonello G. Solution of rare earth elements in silicate solid phases; Henry's law revisited in light of defect chemistry: garnet, clinopyroxene and plagioclase // *Phys. Chem. Minerals.* 1982. Vol. 8. P. 87–97.

Muecke G. K., Pride C., Sarkar P. Rare-earth element geochemistry of regional metamorphic rocks // *Origin and distribution of the elements* / Ed. L. H. Ahrens. Pergamon Press. 1979. P. 449–464.

Müller A., Wiedenbeck M., Van den Kerkhof A. M. et al. Trace elements in quartz – a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study // *Europ. J. Mineral.* 2003. Vol. 15. P. 747–763.

Mulrooney D., Rivers T. Redistribution of the rare-earth elements among coexisting minerals in metamafic rocks across the epidote-out isograd: an example from the St. Anthony Complex, Northern Newfoundland, Canada // *Can. Mineral.* 2005. Vol. 43. P. 263–294.

Mysen B. O. Limits of solution of trace elements in minerals according to Henry's law: review of experimental data // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. Vol. 42. P. 871–885.

Mysen B. O. Nickel partitioning between olivine and silicate melt: Henry's Law revisited // *Am. Mineral.* 1979. Vol. 64. P. 1107–1114.

Nabelek P. I. Nickel partitioning between olivine and liquid in natural basalts: Henry's Law behavior // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. Vol. 48. P. 293–302.

Nabelek P. I. Trace element distribution among rock-forming minerals in Black Hills migmatites, South Dakota: A case for solid-state equilibrium // *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 1256–1269.

Nernst W. Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapor // *Z. Phys. Chem.* 1891. Vol. 8. P. 110–139.

Nichols G. T., Pearson N. J. Trace element zonation in granulite-facies garnet porphyroblasts, Ikertoq, Nagssugtoqidian Orogen, west Greenland // *Proc. 2nd DLC Workshop on Nagssugtoqidian geology.* 1996. P. 39–41.

Novak G. A., Gibbs G. V. The crystal chemistry of the silicate garnets // *Am. Mineral.* 1971. Vol. 56. P. 791–825.

Nugent L. J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32. P. 3485–3491.

Nyström A. I., Kriegsman L. M. Prograde and retrograde reactions, garnet zoning patterns, and accessory phase behaviour in SW Finland migmatites, with implications for geochronology // *Geochronology: Linking the isotopic record with petrology and textures* / Ed. D. Vance, W. Müller, I. M. Villa. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 220. 2003. P. 213–230.

Oliver G. J. H., Chen F., Buchwaldt R., Hegner E. Fast tectonometamorphism and exhumation in the type area of the Barrovian and Buchan zones // *Geology*. 2000. Vol. 28. P. 459–462.

O'Nions R. K., Powell R. The thermodynamics of trace element distribution // *Thermodynamics in Geology* / Ed. D. G. Fraser. D. Reidel Publish. Co., Dordrecht-Holland. 1977. P. 349–363.

Onuma N., Higuchi H., Wakita H., Nagasawa H. Trace element partition between two pyroxenes and the host lava // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1968. Vol. 5. P. 47–51.

O'Reilly S. Y., Griffin W. L. Trace-element partitioning between garnet and clinopyroxene in mantle-derived pyroxenites and eclogites: P-T-X controls // *Chem. Geol.* 1995. Vol. 121. P. 105–130.

O'Reilly S. Y., Griffin W. L., Ryan C. G. Residence of trace elements in metasomatized spinel lherzolite xenoliths: a proton microprobe study // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. Vol. 109. P. 98–113.

O'Reilly S. Y., Vannucci R. Trace element fingerprinting: laboratory studies and petrogenetic processes // *Lithos*. 2004. Vol. 75. P. ix–xi.

Otamendi J. E., de la Rosa J. D., Patiño Douce A. E., Castro A. Rayleigh fractionation of heavy rare earths and yttrium during metamorphic garnet growth // *Geology*. 2002. Vol. 30. P. 159–162.

Ozderdem C., Catlos E. J., Cemen I. Polymetamorphic garnets in the Menderes Massif (Western Turkey): Insights into the metamorphic history of a complexly-deformed region // *Eos Trans. AGU*. 2003. Vol. 84 (46). Fall Meet. Suppl. F1525.

Pan Y., Dong P., Chen N. Non-Henry's Law behavior of REE partitioning between fluorapatite and CaF₂-rich melts: Controls of intrinsic vacancies and implications for natural apatites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. Vol. 67. P. 1889–1900.

Pan Y., Fleet M. E. Intrinsic and external controls on the incorporation of rare-earth elements in calc-silicate minerals // *Can. Mineral.* 1996a. Vol. 34. P. 147–159.

Pan Y., Fleet M. E. Rare earth element mobility during prograde granulite facies metamorphism: significance of fluorine // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996b. Vol. 123. P. 251–262.

Pattison D. R. M., Begin N. J. Zoning patterns in orthopyroxene and garnet in granulites: implications for geothermometry // *J. Metam. Geol.* 1994. Vol. 12. P. 387–410.

Pettke T., Halter W. E., Webster J. D. et al. Accurate quantification of melt inclusion chemistry by LA-ICPMS: a comparison with EMP and advantages and possible limitations of these methods // *Lithos*. 2004. Vol. 78. P. 333–361.

Piccardo G. B., Rampone E., Robbiano A. et al. Pre-Alpine and Alpine evolution of the Erro-Tobbio peridotite, Voltri massif, Western Liguria // *Ofioliti*. 1997. Vol. 22. P. 153–162.

Pride C., Muecke G. K. Rare earth element distributions among coexisting granulite facies minerals, Scourian complex, NW Scotland // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981. Vol. 76. P. 463–471.

Pride C., Muecke G. K. Rare earth element geochemistry of the Scorian complex N. W. Scotland – evidence for the granite-granulite link // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1980. Vol. 73. P. 403–412.

Prince C. I., Kosler J., Vance D., Günther D. Comparison of laser ablation ICP-MS and isotope dilution REE analyses – implications for Sm-Nd garnet geochronology // *Chem. Geol.* 2000. Vol. 168. P. 255–274.

Pyle J. M. Distribution of select trace elements in pelitic metamorphic rocks: pressure, temperature, mineral assemblage, and reaction-history controls. Ph. D. Thesis. Troy, 2001. 352 p.

Pyle J. M., Spear F. S. Accessory-mineral and reaction-history controls on pelitic mineral trace-element partitioning: a combined EMP and LA-ICP-MS study // *Eos Trans. AGU.* 1999a. Vol. 80 (17). Fall Meet. Suppl. S356.

Pyle J. M., Spear F. S. Yttrium zoning in garnet: Coupling of major and accessory phases during metamorphic reactions // *Geol. Mat. Res.* 1999b. Vol. 1, N 6.

Pyle J. M., Spear F. S. An empirical garnet (YAG) - xenotime thermometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 138. P. 51–58.

Pyle J. M., Spear F. S. Reaction-history muscle for the temporal skeleton: Gibbs method interpretations of geochronometer parageneses // *XI Goldschmidt Conf. Abs.* 2001.

Pyle J. M., Spear F. S., Rudnick R. L., McDonough W. F. Monazite-xenotime-garnet equilibrium in metapelites and a new monazite-garnet thermometer // *J. Petrol.* 2001. Vol. 42. P. 2083–2107.

Quartieri S., Antonioli G., Geiger C. A. et al. XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets // *Phys. Chem. Minerals.* 1999a. Vol. 26. P. 251–256.

Quartieri S., Boscherini F., Dalconi M. C., Sani A. Site location of trace level Nd and Ce in natural garnets by K edge XAFS // *ESRF Report.* 2000.

Quartieri S., Chaboy J., Antonioli G., Geiger C. A. XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets. II: XANES full multiple scattering calculations at the Yb L_I – and L_{III}-edges // *Phys. Chem. Minerals.* 1999b. Vol. 27. P. 88–94.

Ray G. L., Shimizu N., Hart S. R. An ion microprobe study of the partitioning of trace elements between clinopyroxene and liquid in the system diopside-albite-anorthite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. Vol. 47. P. 2131–2140.

Reed S. J. B. Ion microprobe analysis – a review of geological applications // *Mineral. Magaz.* 1989. Vol. 53. P. 3–24.

Reid M. R. Ionprobe investigation of rare earth element distributions and partial melting of metasedimentary granulites // *Granulites and crustal evolution* / Ed. D. Vielzeuf, P. Vidal. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1990. P. 507–522.

Reid J. E., Horn I., Guenther D. The determination of diffusion profiles in small samples: a comparison of micro-beam techniques // *XII Goldschmidt Conf. Abs.* 2002. A630.

Reitan P. H., Roelandts I., Brunfelt A. O. Optimum ionic size for substitution in the M(2)-site in metamorphic diopside // *N. Jb. Miner. Mh.* 1980. H. 4. P. 181–191.

Roberts M.P., Finger F. Do U-Pb zircon ages from granulites reflect peak metamorphic conditions? // *Geology*. 1997. Vol. 25. P. 319–322.

Robinson P. The eye of the petrographer, the mind of the petrologist // *Am. Mineral*. 1991. Vol. 76. P. 1781–1810.

Rodriguez J., Tribuzio R., Ibarguchi J. I. G. et al. Origin and trace element composition of poikiloblastic Na-Ca amphibole in continental eclogites (Malpica-Tui, NW Spain) // *EUG 10. J. Conf. Abs.* 1999. Vol. 4, N 1. P. 705.

Rolland Y., Cox S., Boullier A.-M. et al. Rare earth and trace element mobility in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Alps) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 214. P. 203–219.

Rubatto D. Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 184. P. 123–138.

Ryan C. G., van Achterbergh E., Yeats C. J. Quantitative PIXE trace element imaging of minerals using the new CSIRO-GEMOC Nuclear Microprobe // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 2002. Vol. 189. P. 400–407.

Sassi R., Harte B., Carswell D. A., Yujing H. Trace element distribution in Central Dabie eclogites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 139. P. 298–315.

Schnetzer C. C., Philpotts J. A. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts-II // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1970. Vol. 34. P. 331–340.

Schwandt C. S. Intra- and intercrystalline behavior of trace elements during metamorphism: A SIMS study of garnets. Ph. D. Thesis. Rapid City, 1991. 131 p.

Schwandt C. S., Papike J. J., Shearer C. K. A SIMS study of trace element distributions in garnet-biotite assemblages // *GSA. Abs. Progr.* 1991. Vol. 23, N 4. P. 91.

Schwandt C. S., Papike J. J., Shearer C. K. Trace element zoning in pelitic garnet of the Black Hills, South Dakota // *Am. Mineral*. 1996. Vol. 81. P. 1195–1207.

Schwandt C. S., Papike J. J., Shearer C. K., Brearley A. J. A SIMS investigation of REE chemistry of garnet in garnetite associated with the Broken Hill Pb-Zn-Ag orebodies, Australia // *Can. Mineral*. 1993. Vol. 31. P. 371–379.

Seifert K. E., Chadima S. A. Depletion of heavy rare-earth elements in metamorphic minerals from Adirondack anorthosites // *Geology*. 1989. Vol. 17. P. 1004–1006.

Seitz H.-M., Altherr R., Ludwig T. Partitioning of transition elements between orthopyroxene and clinopyroxene in peridotitic and websteritic xenoliths: New empirical geothermometers // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. Vol. 63. P. 3967–3982.

Sen G., Yang H.-J., Ducea M. Anomalous isotopes and trace element zoning in plagioclase peridotite xenoliths of Oahu (Hawaii): implications for the Hawaiian plume // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 207. P. 23–28.

Shabeer K. P., Satish-Kumar M., Armstrong R., Buick I. S. Constraints on the timing of Pan-African granulite-facies metamorphism in the Kerala Khondalite Belt of southern India: SHRIMP mineral ages and Nd isotopic systematics // *J. Geol.* 2005. Vol. 113. P. 95–106.

Shimizu N., Hart S. R. Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 1982. Vol. 10. P. 483–526.

Shimizu N., Semet M. P., Allegre C. J. Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. Vol. 42. P. 1321–1334.

Skeltan A., Annersten H., Valley J. $\delta^{18}\text{O}$ and yttrium zoning in garnet: time markers for fluid flow? // *J. Metam. Geol.* 2002. Vol. 20. P. 457–466.

Skublov S. Trace element zoning in metamorphic minerals // *Mineral. Record.* 2001. Vol. 32, N 1. P. 43.

Skublov S. G. REE pattern of amphibole replacing garnet // XII Goldschmidt Conf. Abs. 2002. A721.

Skublov S. G. Obtaining age information on metamorphic processes using Mn and HREE diffusion in garnets // *Eos Trans. AGU.* 2003. Vol. 84 (46). Fall Meet. Suppl. F1524.

Skublov S., Drugova G. Patterns of trace-element distribution in calcic amphiboles as a function of metamorphic grade // *Can. Mineral.* 2003. Vol. 41. P. 383–392.

Skulski T., Minarik W., Watson E. B. High-pressure experimental trace-element partitioning between clinopyroxene and basaltic melts // *Chem. Geol.* 1994. Vol. 117. P. 127–147.

Smirnov V. K., Sobolev A. V., Batanova V. G. et al. Quantitative SIMS analysis of melt inclusions and host minerals for trace elements and H₂O // *Eos Trans. AGU.* 1995. Vol. 76 (17). Spring Meet. Suppl. S270.

Smith M. P., Henderson P., Jeffries T. Trace element incorporation into garnet as a tracer of hydrothermal fluid flow and crystal growth // XIV Goldschmidt Conf. Abs. 2004. A304.

Snyder G. A., Taylor L. A., Crozaz G. Rare earth element selenochemistry of immiscible liquids and zircon at Apollo 14: an ion probe study of evolved rocks on the Moon // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. Vol. 57. P. 1143–1149.

Sobolev A. V. Melt inclusions in minerals as a source of principal petrologic information // *Petrology.* 1996. Vol. 4. P. 209–220.

Sorensen S. S., Grossman J. N. Enrichment of trace elements in garnet amphibolites from a paleo-subduction zone: Catalina Schist, southern California // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. Vol. 53. P. 3155–3177.

Spandler C., Hermann J., Arculus R., Mavrogenes J. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. Vol. 146. P. 205–222.

Spear F. S. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. *Min. Soc. Am., Monograph 1.* Washington, 1993. 799 p.

Spear F. S., Florence F. P. Thermobarometry in granulites: pitfalls and new approaches // *Prec. Res.* 1992. Vol. 55. P. 209–241.

Spear F. S., Hickmott D., Crowley P., Hodges K. V. P-T paths from garnet zoning: a new technique for deciphering tectonic processes in crystalline terrains // *Geology.* 1984. Vol. 12. P. 87–90.

Spear F. S., Kohn M. J. Trace element zoning in garnet as a monitor of crustal melting // *Geology*. 1996. Vol. 24. P. 1099–1102.

Spear F. S., Selverstone J. Quantitative P-T paths from zoned minerals: theory and tectonic applications // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1983. Vol. 83. P. 348–357.

Stalder M., Rozendaal A. Rare earth element geochemistry of garnet associated with the Aggeneys-Gamsberg Cu-PB-Zn deposits, South Africa, using laser-ablation microprobe ICP-MS // *J. African Earth Sci.* 2000. Vol. 31. Suppl.1. P. 74–75.

Stimac J., Hickmott D. Trace-element partition coefficients for ilmenite, orthopyroxene and pyrrhotite in rhyolite determined by micro-PIXE analysis // *Chem. Geol.* 1994. Vol. 117. P. 313–330.

Storm L. C., Spear F. S. Pressure, temperature and cooling rates of granulite facies migmatitic pelites from the southern Adirondack Highlands, New York // *J. Metam. Geol.* 2005. Vol. 23. P. 107–130.

Stowell H. H., Taylor D. L., Tinkham D. L. et al. Contact metamorphic P-T-t paths from Sm-Nd garnet ages, phase equilibria modelling and thermobarometry: Garnet Ledge, south-eastern Alaska, USA // *J. Metam. Geol.* 2001. Vol. 19. P. 645–660.

Strekopytov S. REE distribution in recent pacific sediments and the relationship with major elements geochemistry and source provenances // *J. Czech Geol. Soc.* 1997. Vol. 42. P. 48.

Sun S.-S., Nesbitt R. W. Petrogenesis of Archaean ultrabasic and basic volcanics: evidence from rare earth elements // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1978. Vol. 65. P. 301–325.

Suzuki K. Grain-boundary enrichment of incompatible elements in some mantle peridotites // *Chem. Geol.* 1987. Vol. 63. P. 319–334.

Takahashi Y., Yoshida H., Sato N. et al. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, Central Japan // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 184. P. 311–335.

Tang H.-F., Liu C.-Q. Trace element geochemistry during metamorphic dehydration: A case study from the Xingzi Group of Lushan, southeast China // *Geochem. J.* 2002. Vol. 36. P. 545–561.

Tenczer V. Distribution of pressure in metamorphic rocks on different scales. Ph. D. Thesis. Graz, 2001. 164 p.

Tenczer V., Stüwe K. The metamorphic field gradient in the eclogite type locality, Koralpe region, Eastern Alps // *J. Metam. Geol.* 2003. Vol. 21. P. 377–393.

Tracy R. J. Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals // *Characterization of metamorphism through mineral equilibria* / Ed. J. M. Ferry. *Rev. Mineral.* 1982. Vol. 10. P. 355–397.

Tribuzio R. Distribution of rare earth and trace elements in the main mineral phases of the meta-Fe-gabbros from Ligurian ophiolites: crystal-chemical controls and petrogenetic implications // *Plinius*. 1992. N 7. P. 115–120.

Tribuzio R., Messiga B., Vannucci R., Bottazzi P. Rare earth element redistribution during high-pressure-low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implications for light REE mobility in subduction zones // *Geology*. 1996. Vol. 24. P. 711–714.

Tribuzio R., Molli G., Riccardi M. P., Messiga B. Polyphase metamorphism in ophiolitic gabbros from Bonassola (Internal Liguride Units, Northern Apennines): a record of Western Tethys oceanization // *Ophioliti*. 1997. Vol. 22. P. 163–174.

Tuccillo M. E., Essene E. J., van der Pluijm B. A. Growth and retrograde zoning in garnets from high-grade metapelites: Implications for pressure-temperature paths // *Geology*. 1990. Vol. 18. P. 839–842.

Turekian K. K., Phinney W. C. The distribution of Ni, Co, Cr, Cu, Ba, and Sr between biotite garnet pairs in a metamorphic sequence // *Am. Mineral.* 1962. Vol. 47. P. 1434–1441.

Vaggelli G., Borghi A., Cossio R. et al. Comparison between major and trace element concentrations in garnet performed by EPMA and micro-PIXE techniques // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003. Vol. 58. P. 699–709.

van Achterbergh E., Griffin W. L., Shee S. R. et al. Natural trace element distribution coefficients for garnet, clino- and orthopyroxene: variations with temperature and pressure // *Abs. 7th Int. Kimberlite Conf.* 1999. Vol. 2. P. 934–936.

van Breemen O., Hawkesworth C. J. Sm-Nd isotopic study of garnets and their metamorphic host rocks // *Royal Soc. Edinburgh, Trans.* 1980. Vol. 71. P. 97–102.

van Westrenen W., Allan N. L., Blundy J. D. et al. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets – comparison with experimental garnet-melt partitioning data // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. Vol. 64. P. 1629–1639.

van Westrenen W., Allan N. L., Blundy J. D. et al. Trace element incorporation into pyrope-grossular solid solutions: an atomistic simulation study // *Phys. Chem. Minerals*. 2003. Vol. 30. P. 217–229.

Vance D. Rate and time controls on metamorphic processes // *Geol. J.* 1995. Vol. 30. P. 241–259.

Vance D., Harris N. Timing of prograde metamorphism in the Zaskar Himalaya // *Geology*. 1999. Vol. 27. P. 395–398.

Vance D., O'Nions R. K. Prograde and retrograde thermal histories from the central Swiss Alps // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. Vol. 114. P. 113–129.

Vance D., Strachan R. A., Jones K. A. Extensional versus compressional settings for metamorphism: Garnet chronometry and pressure-temperature-time histories in the Moine Supergroup, northwest Scotland // *Geology*. 1998. Vol. 26. P. 927–930.

Vannucci R., Ottolini L., Bottazzi P. et al. INAA, IDMS and SIMS comparative REE investigations of clinopyroxenes from mantle xenoliths with different textures // *Chem. Geol.* 1994. Vol. 118. P. 85–108.

Vannucci R., Tiepolo M., Zanetti A. Light Lithophile Elements (Li, Be and B) determination in amphiboles: a comparison between LA-ICP-SFMS and SIMS // *XIII Goldschmidt Conf. Abs.* 2003. A511.

Vernon R. H. Problems with inferring P-T-t paths in low-P granulite facies rocks // *J. Metam. Geol.* 1996. Vol. 14. P. 143–153.

Vernon R. H. A practical guide to rock microstructure. University Press, Cambridge, 2004. 594 p.

Vielzeuf D., Veschambre M., Brunet F. Oxygen isotope heterogeneities and diffusion profile in composite metamorphic-magmatic garnets from the Pyrenees // *Am. Mineral.* 2005. Vol. 90. P. 463–472.

Villaseca C., Romera C. M., De la Rosa J., Barbero L. Residence and redistribution of REE, Y, Zr, Th and U during granulite-facies metamorphism: behaviour of accessory and major phases in peraluminous granulites of central Spain // *Chem. Geol.* 2003. Vol. 200. P. 293–323.

Von Seckendorff V. Detection limits of selected rare-earth elements in electron-probe microanalysis // *Europ. J. Mineral.* 2000. Vol. 12. P. 73–93.

Wang R., Hu H., Zhang A. et al. Yttrium zoning in garnet from the Xihuashan granitic complex and its petrological implications // *Chinese Sci. Bull.* 2003. Vol. 48. P. 1611–1615.

Waters D. J., Charnley N. R. Compositional zoning in monazite: relative and absolute chronology of the metamorphic evolution of granulites // *Timing, Transition, Tectonics: Min. Soc. Winter Conf. Derby*, 2002.

Watson E. B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. Vol. 60. P. 5013–5020.

Welch P. W. Trace element zoning in garnet: examples from western Connecticut // *GSSRS Abs.* 1997.

Welch P. W., Tracy R. J. Major and trace element zoning in a complex polymetamorphic garnet, Gassetts, Vermont // *Eos Trans. AGU.* 1998. Vol. 79 (17). Spring Meet. Suppl. S381.

Welch P. W., Tracy R. J., Solberg T. N. Correlation of major and trace element zoning in metamorphic garnets // *Eos Trans. AGU.* 1997. Vol. 78 (46). Fall Meet. Suppl. F783.

White W. M. Geochemistry. 2001. Internet textbook.

Whitehouse M. J., Platt J. P. Dating high-grade metamorphism – constraints from rare-earth elements in zircon and garnet // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. Vol. 145. P. 61–74.

Williams M. L., Jercinovic M. J. Microprobe monazite geochronology: putting absolute time into microstructural analysis // *J. Struct. Geol.* 2002. Vol. 24. P. 1013–1028.

Williams M. L., Jercinovic M. J., Goncalves P., Mahan K. Microprobe monazite geochronology: new techniques for dating deformation and metamorphism // *Geophys. Res. Abs.* 2003. Vol. 5. N 13519.

Williamson K., Corriveau L., Bonnet A.-L., Parsons S. Recognition of metamorphosed hydrothermal systems in high grade metamorphic terrains: Diagnostic geological tools and implications for regional exploration, a DIVEX contribution // *CIMMP Geol. Soc. Abs.* 2003.

Wilson G. C., Rucklidge J. C., Campbell J. L. et al. Applications of PIXE to mineral characterization // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2002. Vol. 189. P. 387–393.

Wood B. J. The principles controlling trace element partitioning in igneous processes // XIII Goldschmidt Conf. Abs. 2003. A3.

Wood B. J., Blundy J. D. Trace element partitioning – new developments building on the lattice strain model // XII Goldschmidt Conf. Abs. 2002. A846.

Yang P., Rivers T. Trace element partitioning between coexisting biotite and muscovite from metamorphic rocks, Western Labrador: Structural, compositional and thermal controls // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. Vol. 64. P. 1451–1472.

Yang P., Rivers T. Chromium and manganese zoning in pelitic garnet and kyanite: Spiral, overprint, and oscillatory (?) zoning patterns and the role of growth rate // *J. Metam. Geol.* 2001. Vol. 19. P. 455–474.

Yang P., Rivers T. The origin of Mn and Y annuli in garnet and the thermal dependence of P in garnet and Y in apatite in calc-pelite and pelite, Gagnon terrane, western Labrador // *Geol. Mat. Res.* 2002 Vol. 4, N 1.

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. Vol. 37. P. 443–468.

Yardley B. W. D., Rochelle C. A., Barnicoat A. C., Lloyd G. E. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism // *Mineral. Magaz.* 1991. Vol. 55. P. 357–365.

Yu J., O'Reilly S. Trace element partitioning between natural clinopyroxene, garnet and plagioclase under liquidus condition // XIII Goldschmidt Conf. Abs. 2003. A571.

Zack T., Foley S., Rivers T. Equilibrium and disequilibrium trace element partitioning in hydrous eclogites (Trescolmen, Central Alps) // *J. Petrol.* 2002. Vol. 43. P. 1947–1974.

Zack T., Rivers T., Foley S. Cs-Rb-Ba systematics in phengite and amphibole: an assessment of fluid mobility at 2.0 GPa in eclogites from Trescolmen, Central Alps // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. Vol. 140. P. 651–669.

Zanetti A., Vannucci R., Oberti R., Dobosi G. Trace-element composition and crystal-chemistry of mantle amphiboles from the Carpatho-Pannonian Region // *Acta Vulcanologica*. 1995. Vol. 7. P. 265–276.

Zeh A., Millar I. L., Horstwood M. S. A. Polymetamorphism in the NE Shackleton Range, Antarctica: Constraints from petrology and U-Pb, Sm-Nd, Rb-Sr TIMS and in situ U-Pb LA-PIMMS dating // *J. Petrol.* 2004. Vol. 45. P. 949–973.

Zhao G., Wilde S. A., Cawood P. A., Sun M. Polymetamorphism of mafic granulites in the North China Craton: textural and thermobarometric evidence and tectonic implications // *Continental reworking and reactivation* / Ed. J. Müller et al. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 184. 2001. P. 323–342.

Zheng J., Zhang R. Y., Liou J. G. et al. Heterogeneous and metasomatized mantle recorded by mineral trace elements in Donghai garnet peridotites of the Sulu UHP terrane, eastern China // XIV Goldschmidt Conf. Abs. 2004. A608.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.	3
ГЛАВА 1. Общие вопросы и современное состояние геохимии РЗЭ в минералах.	5
1.1. Теоретические основы геохимии РЗЭ в минералах.	5
1.2. Методы исследования геохимии РЗЭ в минералах.	13
1.3. Основные этапы исследования геохимии РЗЭ в минералах.	22
ГЛАВА 2. Распределение РЗЭ в метаморфических минералах.	26
2.1. Гранаты.	26
2.2. Амфиболы.	49
2.3. Клинопироксены.	56
2.4. Ортопироксены.	63
2.5. Биотиты.	68
ГЛАВА 3. Распределение РЗЭ между метаморфическими минералами.	79
3.1. Гранат-амфибол.	79
3.2. Гранат-клинопироксен.	81
3.3. Гранат-биотит.	85
3.4. Клинопироксен-ортопироксен.	87
ГЛАВА 4. Проблемы метаморфической петрологии, решаемые при изучении геохимии РЗЭ в минералах.	91
4.1. Равновесие метаморфических минералов.	91
4.2. Термобарометрия.	96
4.3. Выделение этапов метаморфизма.	101
4.4. Последовательность минералообразования.	106
4.5. Продолжительность метаморфизма.	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	118
ЛИТЕРАТУРА.	120