

Введение

Слюды являются породообразующими минералами как в магматических, так и в метаморфических породах, отличаясь широкими диапазонами условий кристаллизации. Кристаллическая структура слюд способствует значительному вхождению элементов-примесей, среди которых наиболее характерны крупно-ионные литофильные (Rb, Cs, Li) и высокозарядные элементы (Sn, Nb, Ta), а также галогены (F, Cl). Изменение химического состава биотита позволяет реконструировать такие параметры петрогенезиса, как температура, давление, состав флюидов и окислительно-восстановительное состояние материнских расплавов, которое, в свою очередь, влияет на растворимость и условия переноса рудных компонентов (Breiter et al., 2023).

Для полифазного Выборгского массива гранитов рапакиви биотит является сквозным минералом, позволяющим оценить флюидонасыщенность расплава и определить условия кристаллизации. Изучение состава биотита из пород массива проводилось многими исследователями на протяжении десятков лет, однако оно было ограничено в основном главными элементами (Elliott, 2001). В настоящем сообщении впервые приводятся результаты исследования геохимии биотита из гранитов Губановской интрузии и вмещающих их овоидных гранитов методом SIMS, включая прецизионное определение содержания индия.

В настоящее время индий является одним из самых востребованных (т. н. критических металлов — важных для современной экономики и национальной безопасности, с высокими рисками перебоев при их поставках) редких металлов, незаменимым при производстве жидкокристаллических мониторов и плазменных панелей, светодиодов и полупроводников, различных припоев и сплавов. Помимо редко встречающихся собственных минералов (рокезита, сакурanita, патрукита, джалиндита и ряда других) трехвалентный индий входит в виде изоморфной примеси в рудные минералы — сфалерит, касситерит, ниобийсодержащий рутил, а также в железомagneзиальные силикаты — амфибол и биотит, в октаэдрическую позицию (Gion et al., 2018). Многие из известных месторождений индия связаны с гранитами, преимущественно с высокофракционированными гранитами А-типа (Cook et al., 2011; Gion et al., 2019; Ivashchenko, 2023). Известные немногочисленные данные по редкоэлементному составу биотита, включая определение содержания индия, были получены в основном для пород Салминского массива рапакиви (Konyshev et al., 2019; Bäckström, 2020), что и определило постановку настоящего исследования.

Геологическая характеристика

Выборгский массив гранитов рапакиви является самым крупным на Восточно-Европейской платформе и располагается в юго-восточной части Фенно-скандинавского щита. Он относится к анортозит-рапакивигранитной формации и характеризуется многофазным строением (Ларин, 2011). Отечественные исследователи (Великославинский и др., 1978; Беляев, 1983) выделяют четыре магматические фазы внедрения гранитоидов. Первая — лаппее-граниты на территории Финляндии и в самой северной части массива в России — по современной номенклатуре соответствует меланократовым адамеллитам. Вторая фаза, составляющая большую часть массива, представлена амфибол-биотитовыми гранитами с овоидной структурой (доля овоидов достигает 40 %) и массивной текстурой. Третья фаза представлена биотитовыми трахитоидными гранитами с порфировидной структурой (овоидов не более 10—15 %), которые слагают две небольшие интрузии в восточной части Выборгского массива: Губановскую и Смирновскую. Строение и состав Губановской интрузии ранее подробно рассмотрены нами (Рогова и др., 2025). Единственная хорошо изученная интрузия, относящаяся к четвертой фазе, — шток Кюми на территории Финляндии — сложена лейкократовыми топазсодержащими микроклин-альбитовыми гранитами (Berni et al., 2020).

Методы исследования

Состав биотита по главным и редким элементам был изучен в 8 образцах, имеющих непосредственное отношение к Губановской интрузии: в овоидных гранитах второй фазы (выборгитах) — 3, включая 2 образца из контактовой зоны; в трахитоидных гранитах третьей фазы — 4 и секущей их пегматитовой жиле — 1. Кроме того, был исследован биотит из типичных овоидных гранитов второй фазы коричневого цвета из Южной Финляндии (торговое название выборгитов — «Балтик Браун») и из гранитов Смирновской интрузии, относящихся к третьей фазе (табл. 1 и 2).

Состав биотита по главным элементам определен методом SEM-EDS на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН). Условия съемки: ускоряющее напряжение катода 20 кВ, фокусное расстояние 10 мм; диаметр пучка электронов 3—5 мкм. Содержание редких элементов, включая летучие компоненты — воду, фтор и хлор (26 анализов) — определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по стандартной методике. При расчете содержания индия учитывалось изобарное наложение ^{115}Sn на ^{115}In . Содержание Rb определялось по изотопу ^{85}Rb . Точность определения составляет 10—15 % для элементов с

концентрацией > 1 ppm и 10—20 % для элементов с концентрацией 0.1—1 ppm, предел обнаружения находится на уровне 5—10 ppb. Размер аналитического кратера составляет примерно 20 мкм.

Результаты и обсуждение

Рассматриваемый в работе биотит отличается сходным составом по главным элементам (табл. 1, рис. 1). Минерал является аннитом с индексом $Mg\#$, в среднем 0.10. В целом фигуративные точки биотита попадают в поле составов биотита из пород Выборгского массива по литературным данным.

Изученный биотит характеризуется низким содержанием редкоземельных элементов (REE), суммарное количество которых находится в интервале от 1.33 до 7.90 ppm (табл. 2). При этом среднее содержание REE для овоидных гранитов составляет 2.82 ppm, для трахитоидных гранитов Губановской интрузии оно возрастает до 4.13 ppm. Sm вносит в бюджет REE в среднем около трети от общего содержания.

Из малых элементов наиболее значительна примесь Ti (от 22024 до 29707 ppm). В овоидных гранитах среднее содержание Ti в биотите составляет 26381 ppm, в трахитоидных — 27159 ppm, в пегматите, финских выборгитах и гранитах Смирновской интрузии содержание Ti несколько ниже (23944—25576 ppm).

Содержание Rb последовательно увеличивается от овоидных гранитов (в среднем 1337 ppm) к трахитоидным (1444 ppm) и пегматиту (1642 ppm). Для финских выборгитов содержание Rb минимальное (891 ppm), в гранитах Смирновской интрузии — такое же, как для Губановской интрузии (1449 ppm).

Содержание Li меняется незакономерно, варьируя в биотите в гранитах Губановской интрузии и вмещающих овоидных гранитах от 241 до 451 ppm (в среднем 372 ppm). В финских выборгитах (507 ppm) и гранитах Смирновской интрузии (412 ppm) содержание Li несколько выше.

Поведение Cs аналогично Rb — оно увеличивается от овоидных (48.8 ppm) к трахитоидным (68.6 ppm) гранитам, достигая максимума (177 ppm) в пегматите. Для финских выборгитов и Смирновской интрузии закономерностей по Cs не наблюдается.

Содержание Ba и Ga широко (от первых сотен до первых тысяч ppm) варьирует в пределах каждой группы пород. Поведение V (от 25 до 95 ppm) не обнаруживает закономерных тенденций, как и Cr, варьирующего в более узком диапазоне (8—32 ppm). Содержание Pb, напротив, слабо изменяется и формирует диапазон

7—24 ppm. Содержание Sr и Zr находится на низком уровне — первые ppm, Y не превышает 1 ppm.

Содержание Nb в биотите варьирует в гранитах Губановской интрузии и вмещающих овоидных гранитах от 268 до 676 ppm (в среднем 460 ppm): в гранитах Смирновской интрузии — в среднем 533 ppm, в финских выборгитах оно заметно ниже — в среднем 123 ppm. Та копирует поведение Nb, присутствуя в биотите в меньшем количестве — в среднем 11 ppm, в финских выборгитах — 3.5 ppm.

Из переходных металлов в биотите наиболее значительное содержание Zn — в овоидных гранитах (в среднем 6674 ppm), в трахитоидных несколько выше (6951 ppm), в пегматите и гранитах Смирновской интрузии максимальное значение около 8525 ppm. В финских выборгитах содержание Zn заметно ниже — в среднем 4863 ppm.

Содержание Sc ниже, но этот элемент демонстрирует последовательный рост от овоидных к трахитоидным гранитам (в среднем 46.4 и 69.4 ppm соответственно). В финских выборгитах и гранитах Смирновской интрузии содержание Sc ниже (20.5 и 42.6 ppm соответственно). Аналогично поведение Sn — от овоидных к трахитоидным гранитам содержание растёт (в среднем 112 и 121 ppm соответственно). В финских выборгитах оно минимальное — в среднем 24.0 ppm, в гранитах Смирновской интрузии выше — 130 ppm.

Содержание In в биотите в овоидных гранитах второй фазы варьирует от 2.84 до 5.54 ppm (в среднем 3.82 ppm), в трахитоидных гранитах — от 3.61 до 5.84 ppm (в среднем 4.71 ppm), в финских выборгитах не превышает 2 ppm, в гранитах Смирновской интрузии составляет в среднем 4.55 ppm. Примечательно, что в литий-фтористых гранитах штока Кюми (четвертая, наиболее дифференцированная фаза гранитов рапакиви Выборгского массива) содержание In составляет в среднем 2 ppm (по данным 24 анализов методом LA-ICP-MS, Breiter et al., 2023). В гранитах Салминского массива содержание In в биотите в основном не превышает 1 ppm при максимальном значении 1.22 ppm (Bäckström, 2020).

При анализе распределения летучих компонентов в биотите установлено, что содержание хлора и фтора находится на уровне первых тысяч ppm. Содержание хлора в биотите в овоидных гранитах составляет в среднем 3221 ppm, в трахитоидных оно на том же уровне — 3101 ppm, в пегматите выше — 3692 ppm. Смирновская интрузия в биотите третьей фазы показывает сходный уровень содержания хлора — в среднем 3277 ppm, в финских выборгитах хлора в биотите заметно меньше — в среднем 1812 ppm. Содержание фтора имеет более широкий диапазон, однако устанавливаются следующие тенденции: от

овоидных гранитов (в среднем 1794 ppm) содержание фтора повышается к трахитоидным гранитам (в среднем 3283 ppm), достигая максимума в пегматите — 4193 ppm. В финских выборгитах содержание фтора ниже (в среднем 1710 ppm), как и в гранитах Смирновской интрузии (2088 ppm). Более информативным является отношение F/Cl в биотите: в овоидных гранитах оно в среднем 0.54, в трахитоидных фтор начинает преобладать над хлором — в среднем 1.06, в пегматите — 1.14. В финских выборгитах F/Cl-отношение повышенное (в среднем 0.93) за счет пониженного хлора; для смирновской интрузии, напротив, невысокое — в среднем 0.64. Как правило, информация по содержанию хлора отсутствует в многочисленных опубликованных микрозондовских анализах биотита из гранитов рапакиви Выборгского массива. По фтору такие данные для биотита есть (Elliott, 2001): например, для выборгитов финской территории содержание фтора изменяется от порога обнаружения до 0.74 мас. % (в среднем 0.26 мас. %). В литий-фтористых гранитах штока Кюми, относящихся к Выборгскому массиву, содержание F в биотите достигает 5.40 мас. % (Breiter et al., 2023), в литий-фтористых гранитах Салминского массива — 1.05 мас. % (Konyshev et al., 2019). На фоне дифференцированных литий-фтористых гранитов биотит из гранитов Губановской интрузии по содержанию фтора никак не выделяется.

Экспериментально определенные коэффициенты распределения фтора и хлора между биотитом и гранитным расплавом, зависящие от магнезиальности минерала, позволяют оценить содержание этих элементов в исходном расплаве (Icenhower, London, 1997). Используя значение $D_{Bt/Melt}$ 1.2 для F и 3 для Cl, получим для овоидных гранитов в среднем 1495 ppm F и 1074 ppm Cl, для трахитоидных гранитов — 2735 и 1034 ppm соответственно. Для пегматитового расплава содержание F составляет максимальное значение — 3494 ppm, Cl — 1231 ppm. Для гранитов Смирновской интрузии содержание F в расплаве промежуточное — в среднем 1740 ppm, Cl — 1092 ppm. Финские выборгиты сходны с овоидными гранитами в районе Губановской интрузии по содержанию F (в среднем 1425 ppm), но существенно беднее в отношении Cl (в среднем 604 ppm). Полученные оценочные значения по фтору согласуются с определением содержания F в овоидных (1280 ppm) и трахитоидных (2325 ppm) гранитах по данным (Беляев, 1983). В сильно дифференцированных гранитах штока Кюми, магматическое происхождение которых было доказано путем исследования флюидных включений (Berni et al., 2020), содержание F повышается уже до 14500 ppm.

По нашим данным, содержание другого летучего элемента — бора — в биотите находится на низком уровне, в основном не выше 1 ppm. В биотите из гранитов Салминского массива содержание бора повышается в биотите от ранних к поздним фазам — 6.39 и 24.4 ppm соответственно (Konyshev et al., 2019).

Возвращаясь к обсуждению поведения индия в биотите, информативным будет рассмотреть корреляцию этого элемента с другими несовместимыми элементами, присутствующими в минерале. Стандартно используемые коэффициенты корреляции Пирсона показывают положительную связь In с Sn, Nb, Sm, Rb, Zn, Sc, Cl, Ti, Ta и F (в порядке убывания, $r > 0.40$). Также был рассчитан робастный ранговый коэффициент корреляции Спирмена, менее зависимый от наличия аномальных проб и характера распределения аналитических данных. Положительная связь с In была установлена уже для меньшего числа элементов — Sn, Sc, F, Sm, Nb, Rb и Zn (также от большего значения r к меньшему). Именно эти элементы, показавшие корреляцию с In по обоим методам, выбраны как имеющие с ним значимую связь. Связь с In исключенных из рассмотрения элементов (Ti, Ta и Cl), вероятно, обусловлена выбросами или нелинейными эффектами и не интерпретируется как генетическая.

Цинк демонстрирует прямую связь с индием (рис. 2). В гидротермальных системах индий концентрируется преимущественно в сфалерите (ZnS). Корреляция In и Zn в магматическом биотите указывает на то, что оба элемента накапливались в остаточном расплаве синхронно, задолго до образования сульфидов. Это свидетельство потенциальной цинк-индиевой специализации Выборгского массива на магматическом этапе, подтвержденной геологическими наблюдениями (Cook et al., 2011). Даже при минимальных значениях $D_{Bt/Melt}$ для индия (около 1), с учетом высокой железистости биотита (Gion et al., 2018) содержание In в расплаве будет достигать 5 ppm, что в 30 раз больше среднего содержания этого элемента в гранитах.

Nb и Sn — типичные редкометалльные элементы для гранитов А-типа. Их тесная связь с In доказывает, что индий ведет себя как несовместимый элемент, накапливающийся в процессе фракционной кристаллизации вместе с другими редкими металлами. Высокое содержание Sn в биотите (> 100 ppm) при отсутствии грейзенов с оловянной минерализацией предполагает магматическую природу обогащения этим элементом.

Совместная корреляция In с Rb, Sm и Sc (последний, близкий по геохимии к Fe^{3+} , входит в октаэдрическую позицию биотита) указывает на то, что максимальные содержания индия приурочены к наиболее эволюционированным порциям расплава. Это согласуется с приуроченностью высокого содержания In к биотиту из пород второй и третьей магматических фаз (особенно анализы 1, 11 и 18) и относительно пониженными значениями в биотите из контактовой зоны (анализы 4—9).

Фтор мог влиять на общую эволюцию расплава (например, снижение вязкости), что косвенно способствовало накоплению In. Однако четкая линейная зависимость In от содержания F в биотите отсутствует. Возможно, это связано с относительно малым содержанием F в биотите по сравнению с литий-фтористыми гранитами (Breiter et al., 2023). Однако в более богатом фтором биотите из гранитов штока Кюми содержание In ниже (только 2 ppm), чем для гранитов Губановской интрузии. Такое несоответствие, вероятно, связано с кристаллизацией в штоке рудных минералов, аккумулирующих In, из-за чего Fe-Mg-силикаты (амфиболы и биотит) «недополучают» этот редкий элемент.

Хлор, вероятно, участвовал в транспорте In в расплаве в качестве хлоридных комплексов, но в исследованных образцах эта связь замаскирована вариациями P-T-параметров или локальным флюидным неравновесием. Отсутствие устойчивой корреляции In и Cl не опровергает роль последнего, но указывает на неоднозначность прямого распространения этого механизма на биотит.

Выводы

Для биотита из трахитоидных гранитов Губановской интрузии и вмещающих их овоидных гранитов высокоточным локальным методом SIMS впервые определено содержание целого спектра редких элементов, включая индий. Установлено, что индий в биотите из гранитов Выборгского массива имеет магматическую природу. Это подтверждается отсутствием грейзеновых изменений и кварцевых жил с полиметаллическим оруденением, закономерным распределением по фазам и устойчивой положительной корреляцией индия с элементами-индикаторами дифференциации магматического расплава (Rb, Nb, Sc и Sn). Накопление индия контролировалось фракционной кристаллизацией — он вел себя как типичный несовместимый элемент, концентрируясь в остаточном расплаве.

Главные элементы-спутники In в магматической стадии: Sn, Sc, Sm, Nb, Rb и Zn. Эти элементы образуют надежную ассоциацию, подтвержденную как параметрическими, так и ранговыми корреляциями. Фтор косвенно способствовал эволюции расплава. Хлор, вероятно, участвовал в транспорте In в виде хлоридных комплексов, но в минеральных фазах (биотите) эта связь не фиксируется как устойчивая. Физико-химические условия накопления индия — восстановительные условия и умеренно-высокое давление (795—700 °C, 4—5.5 кбар, $fO_2 = FMQ$, по нашим данным и Eklund, Shebanov, 1999) — благоприятствовали вхождению In^{3+} в биотит, начинающий кристаллизоваться из расплава при этих параметрах.

Высокое содержание In (до 5.8 ppm) в биотите в сочетании с высоким содержанием Sn (> 100 ppm) и положительной корреляцией с Zn указывают на то, что Выборгский массив может рассматриваться как потенциально перспективный на индий-олово-цинковое оруденение (при благоприятных постмагматических процессах), что ранее было подтверждено на примере ряда рудопроявлений (Cook et al., 2011; Ivashchenko, 2023).

Авторы благодарны Е. В. Потапову, С. Г. Симакину (ЯФ ФТИАН) и О. Л. Галанкиной (ИГГД РАН) за проведение аналитических исследований.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГГД РАН FMUW-2022-0005 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «АИРИЗ».