

На правах рукописи



ЛЕВАШОВА Екатерина Валерьевна

**ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНЕ
ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД
С РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ
(УКРАИНСКИЙ ЩИТ)**

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук

Скублов Сергей Геннадьевич

ФГБУН Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Ферштатер Герман Борисович

ФГБУН Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварицкого УрО Российской академии наук, главный научный сотрудник

кандидат геолого-минералогических наук

Бережная Наталья Георгиевна

ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, заведующая сектором

Ведущая организация:

Геологический институт – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

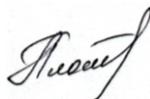
Защита диссертации состоится 23 мая 2018 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.047.01 при Институте геологии и геохронологии докембрия РАН по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГГД РАН и на сайте www.ipgg.ru.

Отзывы направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ИГГД РАН.
Факс: (812) 328-48-01. Электронная почта: dis.sovet@ipgg.ru

Автореферат разослан марта 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук



/Ю.В. Плоткина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Многие вопросы генезиса и условий формирования редкометалльных месторождений, к которым по современной классификации (Linnen et al., 2014) относятся месторождения редкоземельных элементов (REE), могут быть решены путем изучения содержащих REE акцессорных минералов. Одним из наиболее информативных акцессорных минералов выступает циркон, состав, структура и кристалломорфологические особенности которого отражают условия формирования пород и являются типоморфными (Краснобаев, 1986; и др.). Данные по редкоэлементному составу циркона, получаемые с помощью локальных методов изучения вещества, активно развивающихся в последние два десятилетия, широко используются при интерпретации результатов датирования циркона, в геохронологии, при решении различных геохимических и петрологических задач (Hoskin, Schaltegger, 2003; Hanchar, van Westrenen, 2007; и др.).

Крупнейшие месторождения REE в мире связаны со щелочными породами (сиенитами и щелочными гранитами) и карбонатитами (Kogarko, 2016). В целом циркон не является типичным для щелочных пород минералом, но известны случаи, когда он входит в состав рудной минерализации щелочных пород и становится породообразующим. Таким примером являются месторождения Zr, REE и Y, связанные с безнефелиновыми щелочно-полевошпатовыми сиенитами Украинского щита (Кривдик, 2002). Ястребецкое и Азовское комплексные редкоземельные месторождения являются уникальными объектами по запасам и концентрации REE и Y.

Цель и задачи исследования. Основной целью работы является установление особенностей состава и закономерностей распределения редких элементов в цирконе из массивов щелочных пород (сиенитов и щелочных гранитов) с редкоземельной минерализацией на Украинском щите, а также оценка условий кристаллизации циркона применительно к рассматриваемым объектам.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение состава и структуры циркона из массивов щелочных пород (сиенитов и щелочных гранитов) с редкоземельной минерализацией на Украинском щите (в том числе из уникальных по запасам месторождений REE) комплексом современных локальных аналитических методов (электронная микроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, спектроскопические методы и др.).

2. Диагностика и исследование состава микровключений других минеральных фаз в цирконе.

3. Исследование геохимических особенностей расплавных включений в цирконе из Азовского массива на ионном микрозонде, определение коэффициентов распределения Kd циркон/расплав для REE.

4. Определение U-Pb возраста циркона с целью сопоставления геохимических и изотопно-геохронологических данных по циркону из исследуемых объектов.

5. Обобщение полученных аналитических данных по составу циркона из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией на Украинском щите (Ястребецкий, Азовский, Октябрьский массивы сиенитов и Пержанский массив щелочных гранитов), их сравнение с данными по составу циркона из аналогичных комплексов щелочных пород (Катугинское месторождение – оригинальные данные, по другим объектам – опубликованные данные).

Фактический материал. В основу диссертации положены результаты исследования коллекции циркона, предоставленной коллегами из ИГМР НАНУ Т.Н. Лупашко и Е.А. Ильченко, из различных массивов сиенитов с редкоземельной минерализацией на Украинском щите (Ястребецкий, Азовский и Октябрьский массивы), а также из массивов щелочных гранитов (Пержанский массив и Катугинское месторождение (Восточная Сибирь)). Геохимические особенности расплавных включений в цирконе из Азовского массива исследовались в образцах, предоставленных Д.К. Возняком (ИГМР НАНУ). Изученная опорная коллекция циркона составляет около 50 образцов. Полученные оригинальные аналитические данные сравнивались с опубликованными материалами по составу циркона. Определение содержания главных элементов в цирконе (более 220 анализов) и минеральных включений в нем (более 130 анализов) осуществлялось на SEM JEOL JSM-6510LA с EDS JED-2200 (JEOL) в ИГД РАН (аналитик О.Л. Галанкина). Кроме того, циркон из Ястребецкого массива (10 анализов) был дополнительно исследован в Мюнхенском государственном университете им. Людвига-Максимилиана на EPMA Cameca SX-100 с WDS (аналитик Д. Мюллер). Определение содержания редких, редкоземельных и летучих элементов в цирконе (более 120 анализов) и в расплавных включениях в нем (16 анализов) осуществлялось методом SIMS на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН, аналитики С.Г. Симакин и Е.В. Потапов). Локальное датирование циркона U-Pb методом (29 точек) выполнено на ионном микрозонде SHRIMP-II в ЦИИ ВСЕГЕИ (аналитики С.Л. Пресняков[†] и П.А. Львов). Изотопный состав кислорода в цирконе (более 30 точек) исследован на ионном микрозонде Cameca IMS-1280-HR под руководством С.-Х. Ли (Институт геологии и геофизики Китайской академии наук).

Дополнительно использовались следующие методы исследования циркона из Ястребецкого массива: спектроскопия комбинационного рассеяния (Renishaw InVia, аналитик М.М. Мачевариани) и компьютерная микрофотография (SkyScan1272, аналитик А.Л. Жерлыгин), выполненные в Горном университете; EBSD-картирование на SEM Zeiss Merlin с приставкой HKL Channel 5 (МРЦ Нанотехнологии СПбГУ, аналитик А.С. Бондаренко) и поэлементное картирование редких элементов в цирконе из Ястребецкого и Азовского массивов на времяпролетном масс-спектрометре TOF-SIMS⁵ (ЯФ ФТИАН, аналитик С.Г. Симакин). Спектры инфракрасной (ИК)

спектроскопии циркона были получены коллегами из ИГМР НАНУ на ИК Фурье-спектрометрах Bruker IFS 66 (Центр геологических исследований, г. Потсдам, Германия) и Nicolet 6700 FTIR (ЦККНП «СЕММА», Институт сверхтвёрдых материалов, г. Киев), оснащенных ИК-микроскопом (около 300 сканирований).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в проведении большинства аналитических исследований и интерпретации всех полученных результатов. Работа выполнена в Лаборатории геологии и геодинамики ИГГД РАН.

Научная новизна. Впервые установлены аномальные геохимические характеристики краевых зон и участков перекристаллизации циркона (обогащение Y, REE, Nb и летучими элементами) из ряда массивов щелочных пород (сиенитов и щелочных гранитов) с редкоземельной минерализацией на Украинском щите, отражающие состав расплава на заключительном этапе формирования массивов. Определены коэффициенты распределения Kd циркон/расплав для REE на примере Азовского массива. Выявлено, что на последних стадиях формирования Азовского массива, когда сиенитовый расплав был пересыщен несовместимыми элементами (REE, Zr, Y), циркон наследует состав расплава в отношении REE.

Локальными методами датирования (U-Pb, SHRIMP-II) уточнен единый возраст образования циркона (около 1770 млн. лет) из Ястребецкого, Азовского и Октябрьского массивов Украинского щита.

Проведенное сравнение содержания редких элементов в цирконе из массивов щелочных пород (сиенитов и щелочных гранитов) с редкоземельной минерализацией на Украинском щите с составом циркона из щелочных пород различных комплексов показало, что состав неизмененного циркона из рудоносных щелочных пород массивов Украинского щита в целом соответствует уровню их содержания в цирконе из безрудных щелочных пород. Повышенное содержание неформульных высокозарядных, легких и летучих элементов в краевых зонах и участках перекристаллизации циркона возможно использовать в качестве индикаторов редкометалльного оруденения.

Практическая значимость. Установленные в работе особенности геохимии редких элементов и разнообразие микровключений минералов REE в цирконе из щелочных пород с редкоземельной минерализацией (на примере сиенитов и щелочных гранитов), которая достигает значительных масштабов, могут быть использованы в качестве поисковых критериев месторождений REE и других редких металлов, связанных с подобными породами.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и содержит 240 страниц, 70 рисунков, 30 таблиц, преимущественно представленных в Приложении. Список литературы включает 191 ссылку.

Во введении обсуждаются актуальность работы, ее цели и задачи, сформулированы защищаемые положения. Глава 1 содержит общие сведения о состоянии изученности особенностей состава и внутреннего строения

циркона. В главе 2 рассмотрена аналитическая методика, использованная в данной работе. Глава 3 посвящена геологическому строению массивов щелочных пород (сиенитов и щелочных гранитов), из которых был отобран циркон для исследования. В главе 4, основной части работы, обсуждается состав циркона по главным и редким элементам, особенности его микроструктуры (данные Рамановской и ИК-спектроскопии), а также проводится анализ минеральных включений в цирконе. В главе 5 приведены результаты исследования расплавных включений в цирконе. Глава 6 посвящена изотопно-геохимическому (U-Pb и O изотопные системы) исследованию циркона. В главе 7 обсуждаются общие закономерности в распределении редких элементов в цирконе из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией, в том числе проведен сравнительный анализ с цирконом из щелочных пород различных регионов. Выводы диссертации представлены в заключении.

Апробация. Результаты исследования отражены в 25 публикациях, в том числе в 4 статьях (3 – в журналах из перечня ВАК). Результаты исследования докладывались на следующих конференциях: XXV и XXVIII молодежных научных конференций, посвященные памяти К.О. Кратца (Санкт-Петербург, 2014 и 2017); VI Российской конференции по изотопной геохронологии (Санкт-Петербург, 2015); IV международной конференции молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2015); XXXIII Международной конференции «Щелочной магматизм Земли» (Москва, 2016); Юбилейном съезде Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017); Conference on Accessory Minerals (Vienna, 2017).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю С.Г. Скублову и высоко ценит оказанную им всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах работы.

Автор благодарен Т.Н. Лупашко, Е.А. Ильченко, С.Г. Кривдику, Д.К. Возняку и А.А. Кульчицкой (ИГМР НАНУ) за предоставление коллекции образцов для изучения и за сотрудничество при исследовании циркона. Автор глубоко признателен А.В. Березину, А.Е. Мельнику, А.М. Ларину (ИГГД РАН), С-Х. Ли (IGGCAS), Д. Мюллеру (LMU), М.М. Мачевариани, Д.А. Петрову (Горный университет) за помощь и обсуждение результатов работы. Автор благодарит за проведение аналитических исследований О.Л. Галанкину (ИГГД РАН), С.Г. Симакина и Е.В. Потапова (ЯФ ФТИАН), С.Л. Преснякова[†] и П.А. Львова (ВСЕГЕИ), М.М. Мачевариани и А.Л. Жерлыгина (Горный университет), А.С. Бондаренко (СПбГУ).

Исследование поддержано грантами РФФИ (16-05-00125 и 17-35-50001). Геохимические особенности циркона изучены на оборудовании ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАССИВОВ И ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНА

Геологическая характеристика исследуемых массивов. Украинский щит (УЩ) – уникальная провинция докембрийского щелочного магматизма. В пределах УЩ широко известны обогащенные редкими элементами нефелиновые сиениты Ожтыбрьского и Покрово-Киреевского массивов, а также карбонатиты Приазовья (Кривдик, 2002; Ponomarenko et al., 2013). Весьма специфическими среди сиенитов являются щелочные и субщелочные (часто кварцсодержащие) сиениты, с которыми связаны богатые руды Zr и REE. Азовский и Ястребецкий массивы, с которыми связаны комплексные редкоземельные месторождения, являются уникальными по количественному содержанию циркона в рудовмещающих породах, по своим размерам и по концентрации редких и редкоземельных элементов в них. Наличие таких редкоземельных сиенитов является одной из специфических особенностей докембрийского щелочного магматизма УЩ (Кривдик, 2002).

Ястребецкий массив расположен в Северо-Западном геоблоке УЩ, в 30 км северо-западнее анортозит-рапакивигранитного Коростенского плутона и залегает среди гранитов пержанского комплекса (Кривдик, 2002). Площадь интрузии составляет около 4 км². Сиениты Ястребецкого массива представлены щелочнополевошпатовыми разновидностями. В массиве, представляющем собой дифференцированную расслоенную интрузию, выделяют эндоконтактовые сиениты, сиениты верхней расслоенной серии, сиениты главной расслоенной серии, а также кварцевые сиениты и граносиениты центрального ядра, соответствующие последним дифференциатам магмы (Ткачук, 1987; Кривдик, 2002). Характерными особенностями вещественного состава этих сиенитов являются: высокие фоновые содержания Zr (0.1-0.3 %) и REE (0.05-0.2 %), а также высоко- или предельно железистый состав темноцветных минералов (геденбергит, эгирин, феррогастингсит, ферроэнденит, рибекит, аннит) (Ткачук, 1987; Кривдик, 2002). Характерными акцессорными минералами являются: циркон, флюорит, алланит, ильменит, бастнезит, паризит, бритолит, фергусонит (Ткачук, 1987; Кривдик, 2002).

Азовский массив, с которым связано одноименное Zr-REE месторождение, локализован в Приазовском геоблоке УЩ и приурочен к Азовской структуре Володарского массива, являющегося составной частью сложнопостроенного полифациального Южно-Кальчикского сиенит-граносиенитового массива (Мельников и др., 2007). Азовский массив площадью около 4 км² представляет собой дифференцированную расслоенную интрузию, представленную кварцевыми биотитовыми сиенитами; сиенитами амфиболовыми и пироксен-амфиболовыми; щелочно-полевошпатовыми сиенитами оливин-пироксеновыми и оливин-пироксен-амфиболовыми (Мельников и др., 2007). Рудоносными породами являются щелочно-полевошпатовые сиениты такситовой текстуры, в которых фемические минералы представлены высокожелезистыми разновидностями

(геденбергит, гастингсит, аннит, фаялит) (Волкова и др., 2001). Содержание рудных минералов в рудных телах в среднем составляет 5-10 %, а суммарное содержание рудных компонентов колеблется от 0.10 до 0.50 % – REE₂O₃; от 0.10 до 0.80 % – ZrO₂ (Шеремет и др., 2012б).

Между Ястребецким и Азовским массивами, несмотря на их схожесть, существует ряд некоторых отличий, которые обусловлены как небольшим различием в составе руд, так и разной степенью дифференциации исходных расплавов и, возможно, несколько различными направлениями их фракционирования. В отличие от Ястребецкого массива, где дифференциация вмещающего его массива завершается эгирин-рибекитовыми кварцевыми сиенитами и граносиенитами, в Азовском массиве она заканчивается крупнозернистыми или пегматитовыми биотитовыми кварцевыми сиенитами (Стрекозов и др., 1998). Предполагается (Кривдик и др., 2000), что в пределах Ястребецкого массива кристаллизационная дифференциация происходила медленнее и в щелочном направлении, тогда как на Азовском массиве эта дифференциация происходила интенсивнее и в гранитоидно-пегматитовом направлении.

Пержанский массив субщелочных гранитов локализован севернее Коростенского плутона, в его отдаленном экзоконтакте и относится к пержанскому комплексу (Металиди, Нечаев, 1983; Куприянова, Шпанов, 2011). Массив имеет согласную структуру, в плане представляет собой тело полукольцевой формы размером 750×600 м (Куприянова, Шпанов, 2011). К породам Пержанского массива относятся специфические разновидности гранитов, имеющие гнейсовидную текстуру, среди них локализованы генетически связанные с ними натрий-калиевые метасоматиты, несущие бериллиевое и редкометалльное оруденение (Металиди, Нечаев, 1983; Щербак и др., 2008). Общими особенностями пержанских гранитов являются щелочно-полевошпатовый минеральный и субщелочной химический состав, отсутствие средних по составу плагиоклазов, высокая степень железистости как самих гранитов, так и темноцветных минералов, широкое разнообразие аксессуарных минералов (Щербаков, 2005).

Октябрьский массив щелочных и нефелиновых сиенитов общей площадью около 40 км² расположен в восточной части Приазовского мегаблока УЩ (Волкова, 2000). В массиве известно несколько продуктивных площадей на редкие металлы (Nb, Zr и ряд других): в северной части интрузии – Мазуровское месторождение, в южной – Калинин-Шевченковское, а также Центральное, Западное и Восточное рудопроявления. Массив имеет зонально-кольцевое строение. Продуктивными породами на редкометалльное оруденение являются, главным образом, мариуполиты (Волкова, 2000). Главными рудными минералами являются пироклор, бритолит, бастнезит, алланит, циркон, флюорит.

Изотопно-геохронологическое исследование циркона. *Ястребецкий массив.* Локальному датированию U-Pb методом подвергались зерна циркона, в которых отсутствуют участки перекристаллизации или они проявлены незначительно. По результатам исследования циркон можно разделить на две группы (рис. 1а). Кластер точек с возрастом 1772 ± 19 млн. лет представляет собой циркон из центральных неизменных (светлых на BSE-изображении) доменов. Значение возраста в 1772 ± 19 млн. лет можно принять за возраст образования Ястребецкого массива, что совпадает с независимыми данными U-Pb датирования, определенными методом LA-ICP-MS (1772 ± 6 млн. лет, данные Е. Белоусовой, Университет Маккуори, Австралия, опубликованы в (Шеремет и др., 2012б)). Группа точек, растянутая вдоль нижней части дискордии, представляет собой циркон из темной краевой зоны, отличающийся своим аномальным составом (количество элементов-примесей в цирконе в сумме иногда превышает 15 мас. %), а также частично метамиктной структурой, что подтверждается данными EBSD, результатами рамановской, ФЛ- и ИК-спектроскопии. Значение нижнего пересечения дискордии с конкордией, определенное как 122 ± 17 млн. лет, соответствует времени (интерпретация которого затруднена) потери радиогенного Pb из наиболее метамиктных доменов.

Азовский массив. Датирование циркона из Азовского массива показало, что практически все исследованные точки субконкордантны и составляют единый кластер, за исключением точки 9d2 (рис. 1б). Возраст циркона определен по верхнему пересечению дискордии с конкордией в 1776 ± 21 млн. лет. Циркон в точке 9d2, являясь сильно дискордантным ($D=65\%$), имеет заниженное значение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраста в 1493 ± 64 млн. лет за счет потери радиогенного Pb. Полученный нами возраст формирования Азовского массива несколько отличается от ранее опубликованных результатов датирования (1803 ± 6 млн. лет, Шеремет и др., 2012б).

Октябрьский массив. По результатам локального датирования неперекристаллизованного циркона (темного на CL-изображении) из мариуполитов Октябрьского массива получено конкордантное значение возраста 1744 ± 27 млн. лет (рис. 1в). Ранее возраст циркона из мариуполитов Октябрьского массива был определен для монофракции циркона методом термоионной эмиссии как 1800 млн. лет (Волкова, 2000; Ponomarenko et al., 2013).

Полученный единый возраст образования циркона из Ястребецкого, Азовского и Октябрьского массивов, составляющий около 1770 млн. лет, характеризует единый этап палеопротерозойского щелочного магматизма, проявленного на УЩ и имеющего редкоземельную геохимическую специализацию.

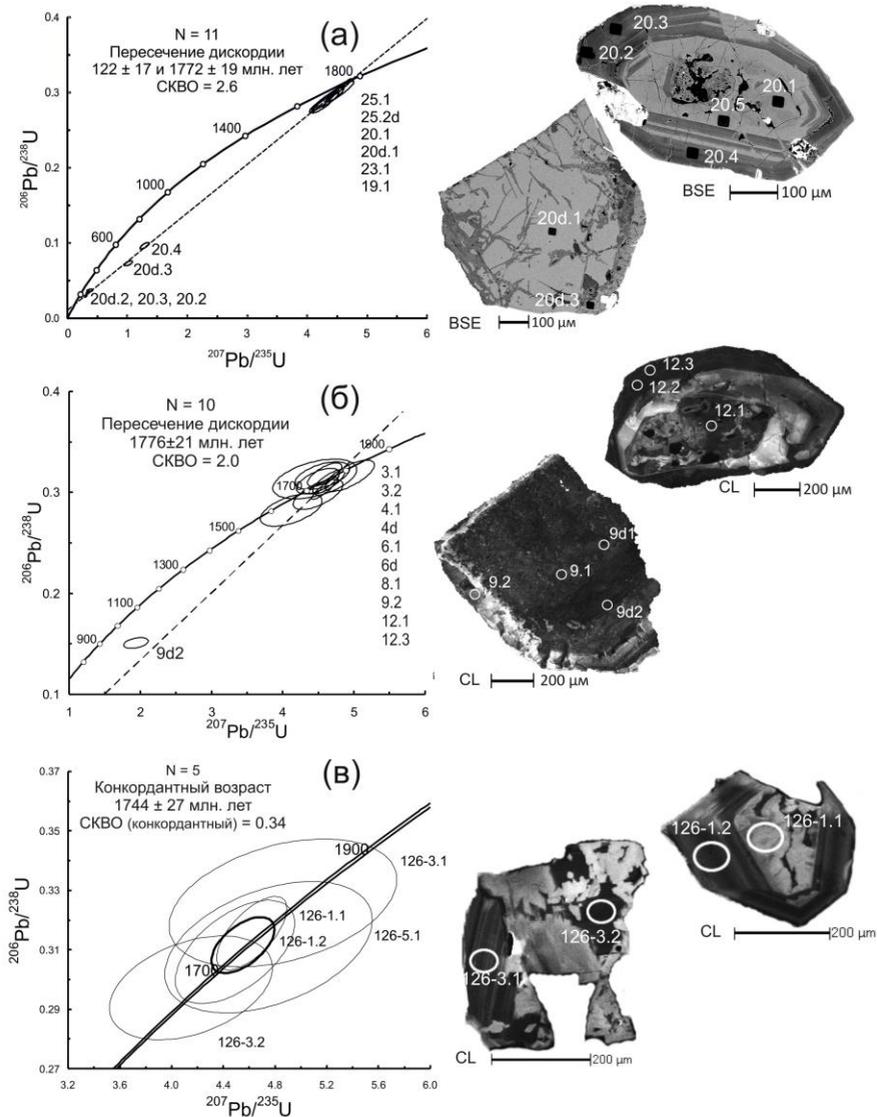


Рис. 1. Диаграммы с конкордией для циркона из Ястребецкого (а), Азовского (б) и Октябрьского (в) массивов.

ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

1^{ое} защищаемое положение. Циркон из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией на Украинском щите представлен двумя типами: 1) неизменным, имеющим геохимические характеристики магматического генезиса; 2) краевыми зонами и участками перекристаллизации с высоким содержанием высокозарядных, легких и летучих элементов, характерным для позднемагматических этапов.

Определение характера внутреннего строения циркона является неотъемлемой частью при локальном исследовании минерала. В настоящее время предполагаются различные механизмы роста циркона – рост из расплава, из флюида и рост циркона при участии этих обеих фаз (Rubatto, 2017). Примечательной особенностью циркона является его способность «дорастать», образуя каймы, при наложенных процессах (метаморфизме, гидротермально-метасоматических изменениях), однако каймы могут образовываться и в магматическую стадию (Lopez-Sanchez et al., 2015).

Помимо ростовых структур, прослеживаемых во внутреннем строении циркона, часто наблюдается его перекристаллизация (т.н. изменение). Под перекристаллизацией понимается частичное изменение первичного минерала с появлением участков, контрастно различающихся в CL и BSE и отличающихся химическим составом. Перекристаллизация происходит обычно в условиях присутствия флюида или водонасыщенного расплава (Rubatto, 2017). Следует отметить, что перекристаллизация циркона происходит не только на постмагматических этапах, при наложенном метаморфизме или гидротермально-метасоматических процессах, а также в позднемагматическую стадию при воздействии на циркон остаточных магматических расплавов (Pidgeon, 1992, и ссылки в работе).

Циркон из сиенитов Ястребецкого и Азовского, а также из щелочных гранитов Пержанского массивов характеризуется наличием неизменной центральной областью зерна светлого серого оттенка на BSE-изображении и темных краевых зон и участков перекристаллизации циркона.

Неизменные центральные участки циркона из исследуемых массивов характеризуются сравнительно невысоким содержанием неформульных элементов: содержание REE находится в пределах 200-5000 ppm, Y – в диапазоне 200-7000 ppm, Ca и P в среднем составляет 50 ppm, Ti – 6 ppm. Содержание Th и U находится на достаточно высоком уровне особенно для циркона из Ястребецкого и Пержанского массивов (в среднем 500 ppm (Th) и 1000 ppm (U), при этом Th/U отношение составляет 0.30-0.99, что характерно для магматического циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003). Содержание Nb составляет 30-260 ppm. Распределение REE характеризуется дифференцированным спектром распределения от легких к тяжелым REE с переменным содержанием LREE (рис. 2) с четко выраженными отрицательной Eu- (Eu/Eu*=0.01-0.50) и положительной Ce-аномалией (Ce/Ce*=1-120). Содержание воды в данном цирконе невелико – до 2000 ppm,

что характерно для магматического циркона (Trail et al., 2011), содержание F, как правило, составляет менее 100 ppm, лишь в неизменном цирконе из Пержанского массива оно существенно выше и достигает 1000-1500 ppm.

Иная тенденция в накоплении примесей наблюдается в темных в BSE краевых зонах и участках перекристаллизации циркона. В них резко возрастает содержание почти всего спектра определяемых элементов, кроме Li и Hf, содержание которых относительно стабильно во всех частях зерен. Например, в краевых зонах циркона из Ястребецкого массива содержание Y в среднем составляет 20000 ppm, Nb – 1500, Ca – 7000, Th – 1200, U – 3200 ppm. Форма спектра REE становится негипичной для циркона, она имеет «отрицательный» наклон в области LREE (уменьшение содержания с увеличением атомного номера), характеризуется исчезновением Ce-аномалии и появлением так называемого профиля «крылья птицы» (рис. 2а), характерного для циркона из зон интенсивного флюидного воздействия (Скублов, 2005). При этом происходит увеличение общего количества REE (в среднем оно составляет 18000 ppm) с приближенным соотношением легких и тяжелых REE. Стоит отметить, что в таком цирконе обнаружено существенное количество воды до 56000 ppm и высокое содержание летучих (F, Cl) и легких элементов (B, Be).

В темных на BSE-изображении участках циркона из Азовского массива, по сравнению с неизменным цирконом, меняется характер распределения REE, отвечая дифференцированному типу спектра с положительной Ce-(Ce/Ce*=4.1-12.4), но с редуцированной Eu-аномалией (рис. 2б) или пологому спектру с отсутствующей Ce- при сохранении отрицательной Eu-аномалий (рис. 2в). Содержание REE варьирует от 500 до 30000 ppm, значительно возрастает роль LREE (до 23000 ppm). Содержание остальных примесей в таком цирконе тоже существенно возрастает: Y (800-25000 ppm), Nb (40-2600 ppm), F (200-4000 ppm) и других элементов (P, Ba, Ca, Ti, U). Наблюдается значительное количество воды в темных в BSE зонах циркона, в том числе участках перекристаллизации, до 33600 ppm. Кроме того, в таком цирконе наблюдается четкая закономерность – от более ранних к более поздним дифференцированным породам Азовского массива в цирконе возрастает содержание примесей, H₂O и F. Однако содержание данных компонентов остается менее высоким, чем в цирконе из Ястребецкого массива.

В темных краевых областях и зонах перекристаллизации циркона из Пержанского массива прослеживается похожая с цирконом из Ястребецкого и Азовского массивов тенденция в накоплении элементов-примесей и характер распределения REE. В таком цирконе были установлены выположенные спектры распределения REE с редуцированной Ce- и с отрицательной Eu-аномалией (рис. 2в). Содержание редких элементов в них резко повышается, например, содержание Y достигает 35600 ppm, REE – 23000 ppm, Nb – 2000 ppm. Более того, такой циркон содержит аномальное количество воды и фтора (90800 ppm и 32300 ppm, соответственно), а также высокое содержание таких элементов как Cl, B, Be.

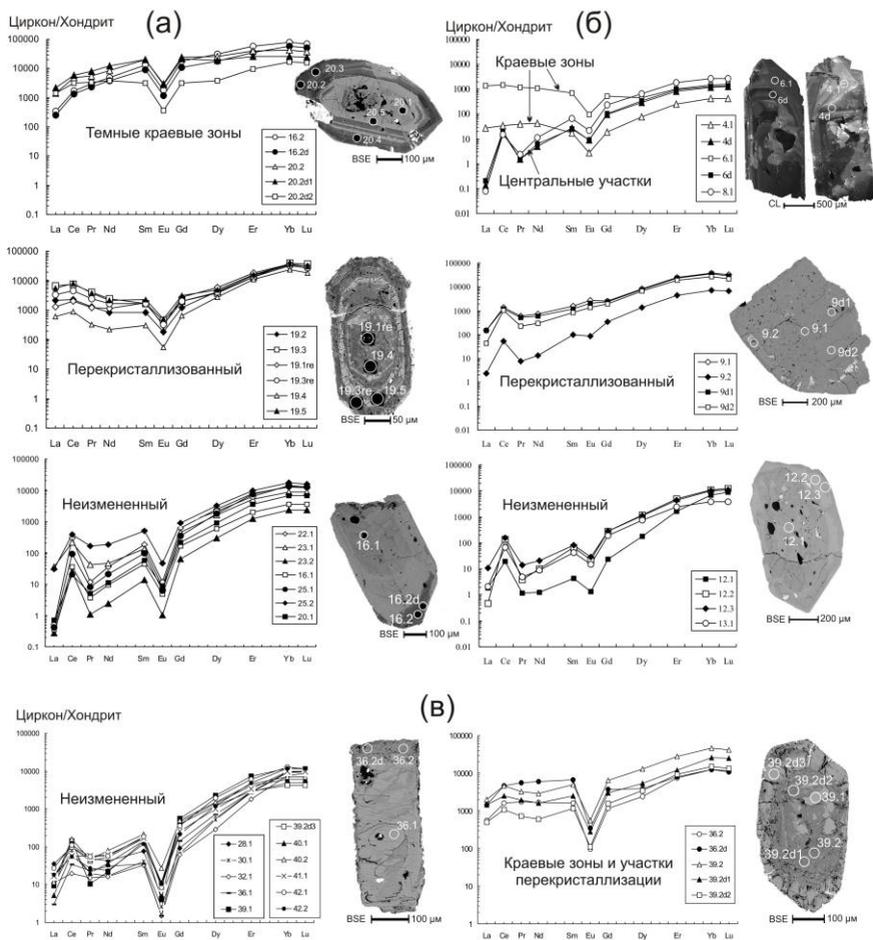


Рис. 2. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI (McDonough, Sun, 1995), для циркона различного типа из Ястребцового (а), Азовского (б) и Пержанского (в) массивов.

2^{ое} защищаемое положение. Аномально высокое содержание в цирконе второго типа из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией – Y (более 8 мас. %), Nb (до 1 мас. %), REE (до 4 мас. %), F (до 0.7 мас. %), H₂O (до 4 мас. %) обусловлено его кристаллизацией из остаточных фтор-водосодержащих расплавов, обогащенных этими элементами.

Краевые зоны циркона из исследуемых массивов с редкоземельной минерализацией отличаются своим аномальным составом и характеризуются весьма высоким содержанием REE и Y (содержание REE достигает 40600 ppm, Y – до 81500 ppm) (рис. 3). Столь высокое содержание ранее было выявлено только в цирконе из зон интенсивного флюидного воздействия свекофеннского возраста на Фенноскандинавском щите (REE – до 96800, Y – до 84800 ppm) (Скублов и др., 2011а). В темных в BSE краевых зонах и участках перекристаллизации исследуемого циркона были установлены выположенные спектры распределения REE с редуцированной Ce-аномалией. Такие высокие содержания примесей в составе циркона можно объяснить возрастанием уровня насыщения в расплаве LREE, а также Y, Nb и других редких элементов, в результате дифференциации магматического расплава на заключительном этапе формирования массива. Кроме того, в темных краевых зонах циркона из пород, являющихся относительно более поздними дифференциатами сиенитовой магмы (рибекит-эгириновый кварцевый сиенит Ястребецкого массива и полевошпат-амфиболовый сиенит-пегматит Азовского массива (Кривдик, 2002), содержание легких и летучих элементов достигает своего наивысшего значения. Существенное содержание воды (до 56000 ppm) и фтора (до 11000 ppm) в составе минерала, имеющих положительную корреляцию с содержанием LREE и других несовместимых элементов, по мнению некоторых исследователей (Hoskin, 2005; Trail et al., 2011; Hoshino et al., 2012) может свидетельствовать о воздействии флюида или флюидонасыщенного расплава.

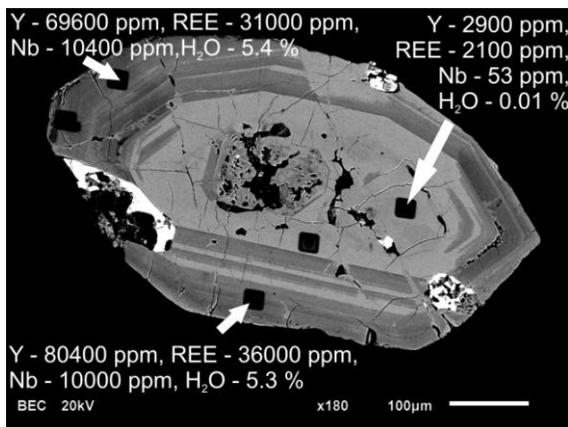


Рис. 3 Циркон из Ястребецкого массива с указанием точек локального анализа методом SIMS и содержанием ряда редких и летучих компонентов (изображение в BSE).

Таким образом, высокое содержание REE, Y, Nb и других элементов в цирконе обусловлено его кристаллизацией из расплава, обогащенного вышеперечисленными компонентами в процессе магматической дифференциации.

Результаты картирования на времяпролетном масс-спектрометре TOF-SIMS⁵ подтвердили обогащение темных в BSE краевых областей и зон перекристаллизации циркона элементами-примесями (рис. 4). Карты распределения элементов подчеркивают зональность в строении циркона. Такая зональность, выглядящая как типичная магматическая осцилляционная, заключается в колебании содержания редких неформульных (Y, REE и др.) элементов в остаточном расплаве в процессе кристаллизации циркона.

Field of view: 500.0 x 500.0 μm^2

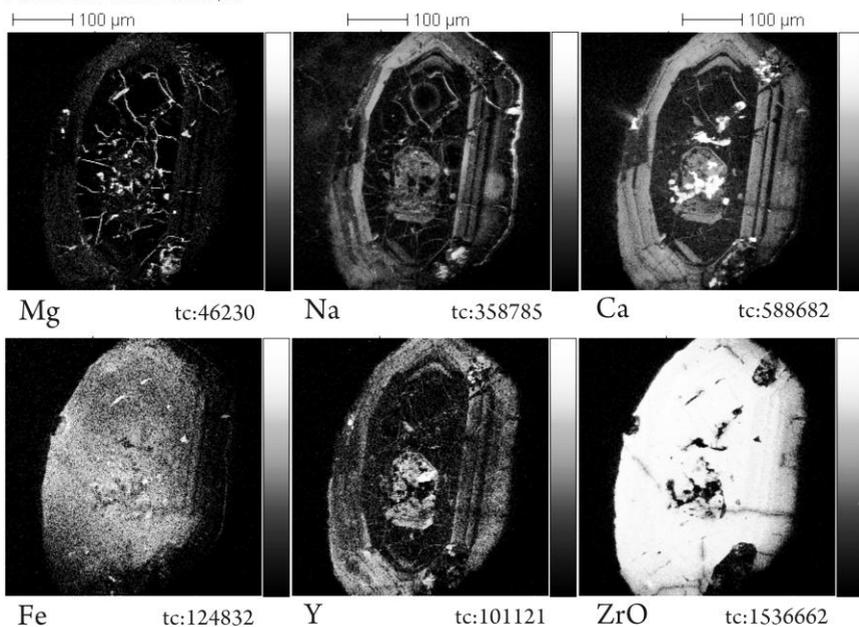


Рис. 4. Карты распределения ряда элементов (TOF-SIMS) в цирконе из Ястребецкого массива. Для каждого элемента приведена относительная шкала содержания (от минимального уровня – черный цвет, до максимального содержания – белый цвет).

При исследовании циркона из Азовского массива были обнаружены расплавные включения. Обнаруженные включения разделяются на два типа и отличаются, главным образом, по содержанию SiO_2 : на включения кислого и основного состава. Захват этих включений произошел в процессе локально проявленной ликвации изначально гомогенного расплава (Voznyak et al., 2010a). Включения кислого состава, составляющие примерно 80-85 % от предполагаемого объема включений, характеризуются более высоким

содержанием SiO_2 (63-67 мас. %, данные EDS), Al_2O_3 (17-19 мас. %), K_2O (2-17 мас. %), Na_2O (0.1-6 мас. %) и низким – FeO (0.2-3.7 мас. %), а также Nb (10-660 ppm, данные SIMS), воды (800-6200 ppm), F, Cl и легких элементов (Li, B, Be). Спектры распределения REE в них слабо дифференцированные, отмечается наличие отрицательной Eu-аномалии (Eu/Eu^* составляет в среднем 0.21) (рис. 5а). Все спектры подобны друг другу, немного отличаясь в области HREE.

Расплавные включения основного состава, подчиненные по объему, отличаются пониженным содержанием SiO_2 (до 36 мас. %, данные EDS) и щелочей (в сумме до 5 мас. %) и повышенным – FeO (до 17 мас. %), CaO (до 23 мас. %), Zr_2O (10 мас. %), а также REE (4000-95000 ppm, данные SIMS), Y (800-78000 ppm), Th (40-900 ppm). Спектры распределения REE в них сильно дифференцированы с понижением от легких к тяжелым REE и имеют отрицательную Eu-аномалию (Eu/Eu^* составляет в среднем 0.18) (рис. 5б).

Расчитанные коэффициенты распределения (K_d циркон/расплав, рис. 5в,г) для REE в целом демонстрируют сопоставимость со значениями K_d для циркона из кварцевых диоритов комплекса Квуотун (QIC) и риолитов Тоба (TR) (Thomas et al., 2002, 2003). Отмечается лишь некоторое различие в величине K_d . Наличие положительной Ce-аномалии (рис. 5в,г) указывает на равновесную кристаллизацию циркона из соответствующего по составу сиенитового расплава Азовского массива. Очень низкие, по сравнению с литературными данными, значения K_d циркон/расплав при относительно постоянном содержании REE в самом цирконе свидетельствуют о том, что содержание REE в магматическом расплаве возрастало в процессе его эволюции.

Подтверждением вышесказанному служат данные по включению искусственной закалки в цирконе (Z-25) (рис. 6), содержащему в качестве сосуществующей со стеклом минеральной фазы бритолита и бадделеита. Само стекло выделяется ультраосновным составом (содержание SiO_2 – 42 мас. %) и высоким содержанием LREE (LREE_2O_3 около 19 мас. %, данные EDS) и Zr (ZrO_2 около 10 мас. %). Стоит отметить, что в данном случае захват основной массы REE за счет растворения бритолита исключается или допускается незначительный его вклад. Спектры распределения REE в стекле включения (25-1, рис. 6) и в самом цирконе вблизи включения (Z25-2) и на удалении от него (Z25-3 и Z25-4) демонстрируют подобие спектров при некотором изменении уровня содержания REE. Лишь в центральной части кристалла график распределения REE имеет типичный для магматического циркона. Содержание REE в стекле включения отвечает концентрации REE в сосуществующем с цирконом расплаве, а концентрация таких компонентов как LREE, Zr, Y в расплаве превышала концентрацию насыщения относительно бритолита и циркона. Концентрация REE в процессе формирования массива постепенно возрастала, что привело к тому, что образовались собственные минералы Zr, REE и Y. Стоит отметить, что спектр K_d циркон/расплав для включения в цирконе Z-25 расположен практически горизонтально на уровне 0.2-0.9 (рис. 5г).

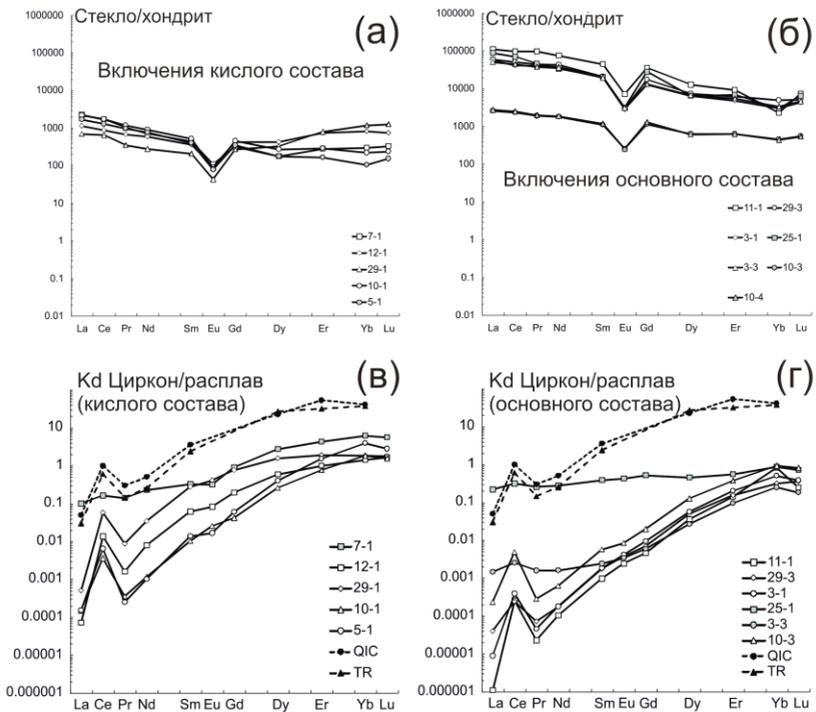


Рис. 5. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI (McDonough, Sun, 1995), для включений кислого (а) и основного состава (б) в цирконе из Азовского массива и коэффициенты распределения Kd циркон/расплав для включений кислого (в) и основного состава (г). Приведены Kd по литературным данным (QIC – комплекс кварцевых диоритов Квуотун, TR – риолиты Тоба (Thomas et al., 2002, 2003).

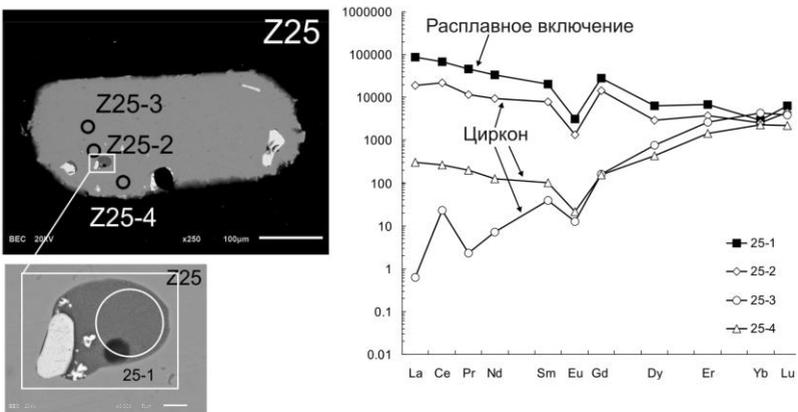


Рис. 6. Изображение в BSE и спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI, для циркона и расплавного включения (25-1) в нем (Азовский массив).

3^{bc} защищаемое положение. Состав неизмененного циркона первого типа из рудоносных щелочных пород с редкоземельной минерализацией в отношении неформульных элементов (REE, Y, Nb, Ca, Ti и ряда других) в целом соответствует уровню их содержания в цирконе из безрудных щелочных пород различных комплексов.

При анализе обобщенных данных по составу циркона из исследуемых щелочных пород (Ястребецкий, Азовский, Пержанский, Октябрьский массивы и Катугинское месторождение, всего 120 анализов) в качестве оценки среднего использовано медианное значение, наиболее полно учитывающее неопределенный или логнормальный характер распределения редких элементов в цирконе в выборке по всем объектам (Скублов и др., 2012). Для выявления отличительных характеристик состава циркона из комплексных редкоземельных месторождений УЩ был проведен сравнительный анализ с данными по циркону из различных типов пород (всего около 700 анализов, выполненных методом SIMS в одной лаборатории ЯФ ФТИАН), а также из щелочных пород различных комплексов (277 анализов из 13 объектов) (рис. 7).

Циркон из сиенитов Ястребецкого и Азовского массивов, а также из щелочных гранитов Пержанского массива имеет очень схожие характеристики состава. Циркон, отвечающий темным на BSE-изображении краевым зонам и участкам перекристаллизации, из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов, выделяется в отдельную группу по диапазону содержания всех неформульных элементов, главным образом, Y, REE, Nb, демонстрируя их наивысшие показатели содержания и обособляясь от группы неизмененного циркона. Среднее (медианное) содержание Y в них составляет 14000 ppm, REE – 12000 ppm, Nb – 800, U – 2800, Ca – 4800 ppm.

Неизменный циркон из данных объектов образует отдельную довольно компактную группу и характеризуется сравнительно невысоким содержанием редких элементов, например, среднее содержание REE и Y (около 1400 ppm) меньше в 10 раз, чем в рассмотренном выше «измененном» цирконе.

Циркон из мариуполитов Октябрьского массива несколько отличается от других щелочных массивов УЩ. Данный циркон имеет низкое содержание U (среднее содержание 15 ppm) при довольно высоком уровне содержания Th (260 ppm), что, вероятно, связано с характеристикой материнского расплава. Кроме того, в цирконе из мариуполитов наблюдается наименьшее содержание Hf.

Циркон из Катугинского месторождения по составу существенно отличается от циркона из подобных редкометалльных объектов УЩ. В нем наблюдается тенденция к преимущественному накоплению HREE по сравнению с Y (среднее содержание 580 ppm) и пониженное содержание LREE (8 ppm) и P (14 ppm). Вероятно, данные элементы (LREE, Y, P) вошли в состав иных рудных минералов, например, бастнезита, монацита, гагаринита, характерных для Катугинского месторождения.

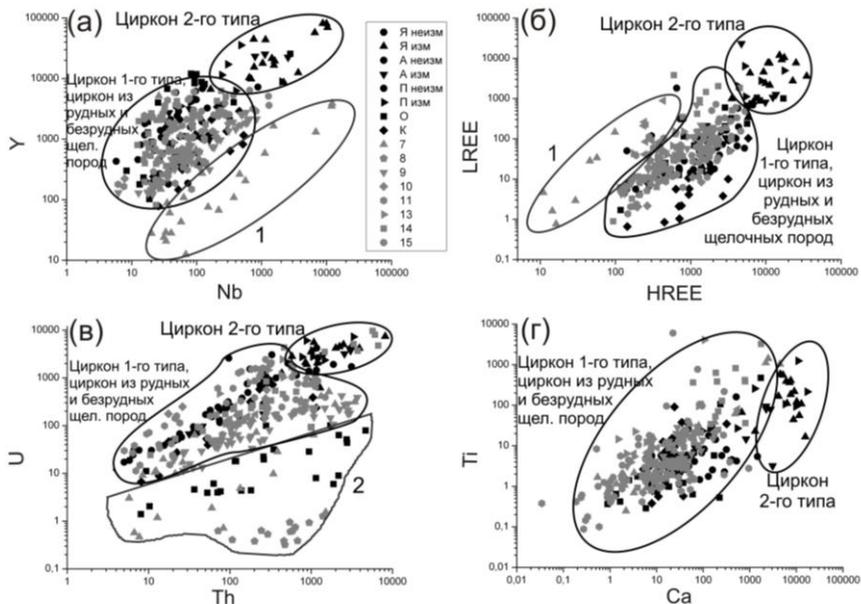


Рис. 7. Соотношение Y–Nb (а), HREE–LREE (б), Th–U (в), Ca–Ti (г) в неизменном цирконе (неизм) и в темных в BSE краевых зонах и участках перекристаллизации циркона (изм) из Ястребецкого (Я), Азовского (А), Пержанского (П), Октябрьского (О) массивов, Катугинского месторождения (К); а также в цирконе: 7 – из карбонатитов Тикшеозерского массива (Франц и др., 2013); 8 – из карбонатитов Ковдорского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 9 – из щелочных пегматитов Ловозерского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 10 – из щелочных пегматитов Ильменогорского массива (Скублов и др., 2016а); 11 – из сиенитов массива Сахарйок (Ветрин, Скублов, 2015); 12 – из лампроитов Панозерского комплекса (Скублов и др., 2009б); 13 – из сиенитов массива Карасуг (неопубликованные данные С.Г. Скублова и Н.И. Гусева); 14 – из сиенитов и 15 – из гумбейтов Алданского плутонического комплекса (Шатова и др., 2017). Поле циркона: 1 на рис. 7а, б – из карбонатитов и пород Октябрьского массива (мариуполиты).

Сравнение содержания редких элементов в цирконе из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией на Украинском щите с составом циркона из различных типов пород установило, что диапазон состава неизмененного циркона из рудоносных щелочных пород массивов УЩ соответствует составу циркона из различных магматических пород (рудные и безрудные), за исключением карбонатитов, циркон из которых имеет принципиально иной состав. Аномальный по составу циркон из редкоземельных объектов УЩ отвечает диапазону содержания редких элементов в цирконе из рудных пород, подвергшихся интенсивному флюидному воздействию.

На диаграммах состава неформульных элементов в цирконе (рис. 7) из исследуемых массивов и иных комплексов щелочных пород отчетливо выделяется циркон, имеющий темные в BSE краевые зоны и участки перекристаллизации, из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией на Украинском щите. Неизменный циркон из данных

объектов по составу в целом аналогичен циркону из щелочных пород других объектов, в том числе безрудных, имея почти одинаковые значения среднего содержания неформульных элементов (табл.). В составе неизмененного циркона из исследуемых массивов УЩ наблюдается лишь более повышенное содержание Y, HREE (почти в 2 раза) и меньшее (в 2-3 раза) содержание U и Th. Таким образом, наличие редкоземельной минерализации в массивах щелочных пород не обязательно приводит к высокому содержанию REE и других редких элементов в цирконе.

Темные в BSE краевые зоны и участки перекристаллизации циркона из щелочных массивов УЩ (Ястребецкий, Азовский, Пержанский), связанных с редкоземельной минерализацией, отличаются резким увеличением среднего содержания всех неформульных элементов (табл.). Среди циркона второго типа (краевые зоны) из объектов УЩ контрастно выделяется циркон из Ястребецкого массива, диапазон содержания элементов-примесей в нем значительно превышает их уровень в цирконе из других исследуемых объектов, связанных с REE месторождениями. Так, в цирконе из Ястребецкого массива наблюдается максимальное содержание Y, U, в два раза выше содержание REE, Ca, в три раза – Nb. Такое различие, вероятно, обусловлено наибольшей степенью дифференцированности Ястребецкого массива (Кривдик, 2002; Дубина, Кривдик, 2012, 2013; Шеремет и др., 2012б; Дубина и др., 2014) и существенно большей степенью водонасыщенности остаточного расплава, обогащенного редкими элементами.

Таблица. Среднее (медианное) значение и диапазон содержания неформульных элементов в цирконе из щелочных пород исследуемых массивов и по литературным данным.

ppm	Темные краевые зоны и участки перекристаллизации циркона из		Неизмененный циркон из объектов УЩ (n=50)	Циркон из безрудных щел. пород (n=140)	Циркон из рудных щел. пород (n=55)
	Азовского и Пержанского массивов (n=16)	Ястребецкого массива (n=16)			
LREE	1700 (450-29300)	4000 (340-11900)	50 (4-1800)	50 (1-3800)	15 (0.7-270)
HREE	6000 (440-17600)	11000 (3500-35000)	1400 (130-8400)	600 (95-5300)	1050 (150-6600)
Y	10500 (780-35600)	18700 (6700-81500)	1600 (100-25500)	860 (81-6400)	650 (80-6000)
Nb	500 (35-2560)	1500 (170-10400)	50 (6-900)	60 (6-1300)	50 (6-530)
Th	1300 (30-3300)	1200 (260-8200)	120 (5-3200)	250 (11-6700)	70 (5-1200)
U	2700 (70-7250)	3200 (600-7400)	60 (2-4200)	180 (11-9600)	150 (7-2100)
Ca	3600 (14-17100)	7400 (680-15600)	35 (4-1500)	25 (0.3-1800)	10 (0.1-380)
Ti	140 (1-1250)	140 (17-590)	4 (0.6-160)	7 (1-6000)	2 (0.1-90)
P	900 (5-3200)	400 (60-1250)	60 (0.2-500)	80 (1-3000)	100 (5-750)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования установлены аномальные геохимические характеристики краевых зон и участков перекристаллизации циркона из массивов щелочных пород на Украинском щите, связанных с комплексными редкоземельными месторождениями, и единые тенденции в накоплении элементов-примесей в них.

Циркон из Ястребецкого и Азовского массивов характеризуется высоким и зачастую аномальным содержанием REE, Y и ряда других несовместимых элементов, при этом выявленные геохимические характеристики циркона указывают на магматический генезис, согласуясь с результатами предшествующих исследований (Нечаев и др., 1986; Кривдик, 2002; Шеремет и др., 2012б; Возняк и др., 2014).

Для краевых зон циркона из сиенитов Ястребецкого и Азовского массивов установлен особый характер распределения REE и обогащение Y, Nb и другими редкими элементами, что обусловлено их кристаллизацией из остаточных расплавов на заключительном этапе формирования массивов. Краевые зоны и участки перекристаллизации циркона из Ястребецкого массива отличаются существенно большим содержанием элементов-примесей от циркона из схожего по петрологическим характеристикам Азовского массива, что можно объяснить более высокой степенью магматической дифференциации пород Ястребецкого массива (Кривдик, 2002; Дубина, Кривдик, 2012, 2013; Шеремет и др., 2012б; Дубина и др., 2014).

Подтвержден единый возраст образования циркона из Ястребецкого, Азовского и Октябрьского массивов, составляющий около 1770 млн. лет и характеризующий единый этап палеопротерозойского щелочного магматизма, проявленного на Украинском щите.

Проведенное сравнение состава редких элементов в цирконе показало, что неизменный циркон из рудоносных щелочных пород массивов Украинского щита по составу редких элементов в целом соответствует уровню их содержания в цирконе из безрудных щелочных пород. Аномально высокое содержание неформульных высокозарядных, легких и летучих элементов в краевых зонах и участках перекристаллизации циркона, а также присутствие в цирконе микровключений рудных редкоземельных минералов возможно использовать в качестве минералого-геохимических индикаторов редкоземельного оруденения.

Список работ по теме диссертации, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России

1. **Левашова Е.В.**, Скублов С.Г., Марин Ю.Б. Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А. Редкоземельные и редкие элементы в цирконе из пород Катугинского редкометалльного месторождения // Записки Российского минералогического общества. 2014. № 5. С. 17-31.

2. **Левашова Е.В.**, Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Ли С.-Х., Петров Д.А., Кривдик С.Г., Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Тюленева Н.В., Алексеев В.И. Новые данные о геохимии циркона и возрасте (U-Pb, SHRIMP II) Ястребецкого Zr-REE-Y месторождения (Украинский щит) // Геохимия. 2015. № 6. С. 568-576.
3. **Левашова Е.В.**, Скублов С.Г., Ли С.-Х., Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Алексеев В.И. Геохимия и U-Pb возраст циркона из редкометалльных месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 56. № 3. С. 267-291.

Список основных работ по теме диссертации в других научных изданиях

1. Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Кривдик С.Г., **Левашова Е.В.**, Скублов С.Г. Особенности кристаллохимии циркона Азовского, Ястребецкого (Украина) и Катугинского (Россия) редкометалльных месторождений // Мінералогічний журнал. 2014. Т. 36. № 4. С. 20-38.
2. **Левашова Е.В.**, Скублов С.Г., Ли С.-Х., Кривдик С.Г. Изотопия кислорода и U-Pb возраст циркона из редкоземельных месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита // Изотопное датирование геологических процессов: новые результаты, подходы и перспективы. Материалы VI Российской конференции по изотопной геохронологии. 2-5 июня 2015 г., Санкт-Петербург, ИГГД РАН. СПб: Springer, 2015. С. 158-159.
3. **Левашова Е.В.**, Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Скублов С.Г. Геохимия и локальное U-Pb датирование циркона из мариуполитов Октябрьского массива (Украинский щит) // Материалы XXVI молодежной научной школы-конференции, посвященной памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова. Петрозаводск, 2015. С. 65-68.
4. Скублов С.Г., **Левашова Е.В.**, Ли С.-Х., Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А. Геохимия циркона из редкометалльных месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита // Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов. Школа «Щелочной магматизм Земли». Труды XXXIII Международной конференции. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 111-113.
5. **Левашова Е.В.**, Возняк Д.К., Скублов С.Г., Кульчицкая А.А., Мельник А.Е. Два типа расплавных включений в цирконе из Азовского Zr-REE месторождения (Украинский щит). Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рождения д-ра геол.-минерал. наук Феликса Григорьевича Рейфа (1936-2008). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. С. 90-92.
6. Skublov S., **Levashova E.**, Machevariani M., Melnik A., Li X.-H., Müller D., Krivdik S., Lupashko T., Ilchenko K. High-Y zircon from the Yastrebitskoye Zr-REE deposit (the Ukrainian Shield) // Conference on Accessory Minerals. Vienna. 2017. P. 101-102.