

АНОМАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ЦИРКОНА ИЗ ЯСТРЕБЕЦКОГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (SIMS- И TOF-ИССЛЕДОВАНИЕ)

С.Г.СКУБЛОВ¹, С.-Х.ЛИ²¹ Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия² Лаборатория эволюции литосферы, Институт геологии и геофизики Китайской академии наук, Пекин, Китай

В результате детального изотопно-геохимического (масс-спектрометрия вторичных ионов – SIMS, времяпролетная масс-спектрометрия – TOF) исследования циркона из рудоносных сиенитов Ястребцекого редкометалльно-редкоземельного месторождения (Украинский щит) получены доказательства магматического генезиса месторождения – для неизмененного циркона в центральной части зерна характерен магматический спектр распределения REE со значением $\delta^{18}\text{O}$ несколько выше мантийного (в среднем 6,5 ‰). На заключительном этапе формирования месторождения возросла роль фтор-водосодержащих флюидов, обогащенных Y, REE, Nb, Be и тяжелым кислородом, что нашло прямое отражение в аномальных изотопно-геохимических характеристиках кайм и зон изменения циркона (содержание Y достигает 61874 г/т, Nb – 7976 г/т, Be – 1350 г/т, $\delta^{18}\text{O}$ достигает 12,42 ‰, F – 0,7 % по массе, H_2O – 4 % по массе).

Ключевые слова: циркон, редкоземельные элементы, редкие элементы, ионный микрозонд, времяпролетная масс-спектрометрия, изотопный состав кислорода, Ястребцекого редкометалльное месторождение.

Как цитировать эту статью: Скублов С.Г. Аномальная геохимия циркона из Ястребцекого редкометалльного месторождения (SIMS- и TOF-исследование) / С.Г.Скублов, С.-Х.Ли // Записки Горного института. 2016. Т. 222. С. 798-802. DOI 10.18454/PMI.2016.6.798

Введение. Циркон является одним из наиболее изучаемых в настоящее время акцессорных минералов. Поскольку циркон считается максимально устойчивым во вторичных процессах, он играет доминирующую роль в геохронологических и изотопных исследованиях. Современные экспериментальные исследования свидетельствуют о значительном изменении морфологии, структуры и состава циркона при его взаимодействии с водными (гидротермальными) растворами и магматическими и метаморфическими флюидами.

Украинский щит – уникальная провинция протерозойского щелочного магматизма. Особенностью щелочных пород этого региона является наличие в их составе безнефелиновых щелочных сиенитов, с которыми связаны богатые руды циркония, редких земель и иттрия. Проведенное ранее исследование циркона из редкометалльно-редкоземельных месторождений Украинского щита (Ястребцекого, Азовское и Пержанское месторождения) показало многообразие морфологии и состава минерала, выявило близкий возраст и схожие условия образования Ястребцекого и Азовского месторождений [1, 5]. Характерной особенностью циркона Ястребцекого и Азовского месторождений является его гетерогенная структура, одинаковые тенденции в накоплении элементов-примесей, значительные концентрации REE и других элементов. В работе приводятся новые данные (определение содержания легких и летучих редких элементов, картирование распределения ряда редких элементов по всей площади зерна циркона), подтверждающие аномальные геохимические характеристики состава циркона из Ястребцекого месторождения.

Характеристика Ястребцекого месторождения. Редкометалльно-редкоземельная минерализация на Украинском щите присуща трем его мегаблокам: Северо-Западному, Ингуло-Ингулецкому и Приазовскому [3]. Яркими примерами такой минерализации являются цирконий-редкоземельное Азовское и Ястребцекое и комплексное редкометалльное Пержанское месторождения, последнее связано с гранитами и перспективно для добычи Be, REE, HFSE (высокозарядные элементы) и ряда других элементов. Ястребцекое циркониевое месторождение во многом сходно с Азовским месторождением и может рассматриваться в качестве его петрологического прототипа. Ястребцекое месторождение приурочено к одноименному массиву, который считается производным от Коростенского анортозит-рапакивигранитного плутона, и залегает среди гранитов пержанского комплекса в Северо-Западном мегаблоке Украинского щита. Ястребцекий массив представляет собой дифференцированную расслоенную интрузию, в нем выделяют эндоконтактные сиениты, сиениты верхней расслоенной группы, сиениты главной расслоенной серии, а также кварцевые сиениты и граносиениты так называемого центрального «ядра», считающиеся последними дифференциатами сиенитовой магмы. Сиениты массива, за исключением закалочных эндоконтактных фаций, представляют собой исключительно щелочнополевошпатовые разности с высокой (90 % и более) железистостью темноцветных минералов [3]. Основными рудо-

носными являются ритмично расслоенные породы главной расслоенной серии – чередующиеся лейкократовые и меланократовые сиениты разной зернистости (вплоть до пегматоидных) [2]. Лейкократовые сиениты значительно преобладают над меланократовыми. Рудными минералами редкометалльных сиенитов Ястребецкого массива являются: циркон и, в подчиненном количестве, бритаолит, алланит, бастнезит, паризит, фергусонит. В Ястребецком массиве в интервале 1050-550 м имеется несколько богатых цирконом кумулятивных послойных рудных залежей («горизонтов») мощностью до нескольких метров, составляющих одноименное месторождение. Сиениты Ястребецкого и Азовского массива рассматриваются как продукты кристаллизационной дифференциации трахитовой магмы (производной от базальтовой), а послойные залежи циркониевых и редкоземельных руд – как кумулятивные образования [3]. В отличие от аналогичного по минеральному составу Азовского месторождения в Ястребецком месторождении богатыми на Zr и REE являются только циркониевые руды. Возраст циркона из сиенитов Ястребецкого месторождения, определенный по данным локального метода SHRIMP как 1772 ± 19 млн лет, можно принять за возраст образования Ястребецкого месторождения [1, 5].

В статье приведены новые данные по распределению редких и редкоземельных элементов в цирконе из рибекит-эгиринового кварцевого центрального «ядра» Ястребецкого массива (интервал 299-300 м; образец 20).

Методы исследования. Особенности структуры и состава циркона по главным элементам, контроль наличия включений минеральных фаз и их состав исследовались в режиме композиционного контраста (BSE) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с ЭД-спектрометром JED-2200 (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН) и катодолюминесценции (CL), проведенной в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ перед U-Pb датированием. Содержание редкоземельных и редких элементов в цирконе определялось на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (Ярославский филиал Физико-технологического института РАН) по методике, изложенной в статье [9]. Измерение содержания легких и летучих элементов в цирконе выполнялось во время отдельной сессии по специальной методике, рассмотренной в статье [7]. Размер анализируемого участка циркона, свободного от микровключений других минералов, не превышал в диаметре 20 мкм; относительная ошибка измерения для большинства элементов составляла 10-15 %; порог обнаружения элементов – в среднем 10 ppb. При построении спектров распределения REE состав циркона нормировался к составу хондрита CI [10]. Изотопный состав кислорода в цирконе исследован в тех же областях после переполитовки препарата на ионном микрозонде Cameca IMS-1280-HR (Институт геологии и геофизики Китайской академии наук) по методике, приведенной в статье [11]. Картирование распределения ряда редких элементов в кристалле циркона выполнено на времяпролетном масс-спектрометре TOF-SIMS⁵ в режиме Burst

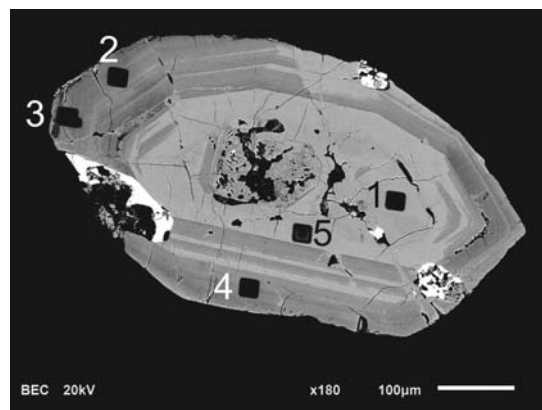


Рис.1. Изображение зерна циркона из Ястребецкого месторождения в обратно-отраженных электронах (BSE). Указаны точки анализа циркона на ионном микрозонде Cameca-1280-HR

Содержание редких элементов (г/т) и изотопный состав кислорода в цирконе из Ястребецкого месторождения

Компонент	Центральная часть зерна		Аномальная по составу кайма зерна		
	5	1	4	2	3
Li	8,94	6,82	6,64	2,56	4,26
Be	7,49	7,89	1013	1078	1350
B	1,86	0,80	354	319	381
H ₂ O	83,6	514	44358	42450	43298
F	34,0	13,8	4957	5310	7608
Cl	4,76	1,12	55,8	48,2	146
Y	–	2659	9606	61874	53528
P	–	68,8	204	956	492
Nb	–	48,9	2823	7667	7976
Ca	–	42,4	4869	7863	9858
REE	–	1943	8448	27667	23862
δ ¹⁸ O, ‰	5,96	6,99	10,82	12,42	11,32

Примечание. 1-5 – точки анализа (см. рис.1). Прочерк – содержание не определялось. При расчете содержания редких элементов для центральной части зерна использовалось усредненное содержание SiO₂ в матрице циркона 30 % по массе, для каймы зерна – 25 % по массе.

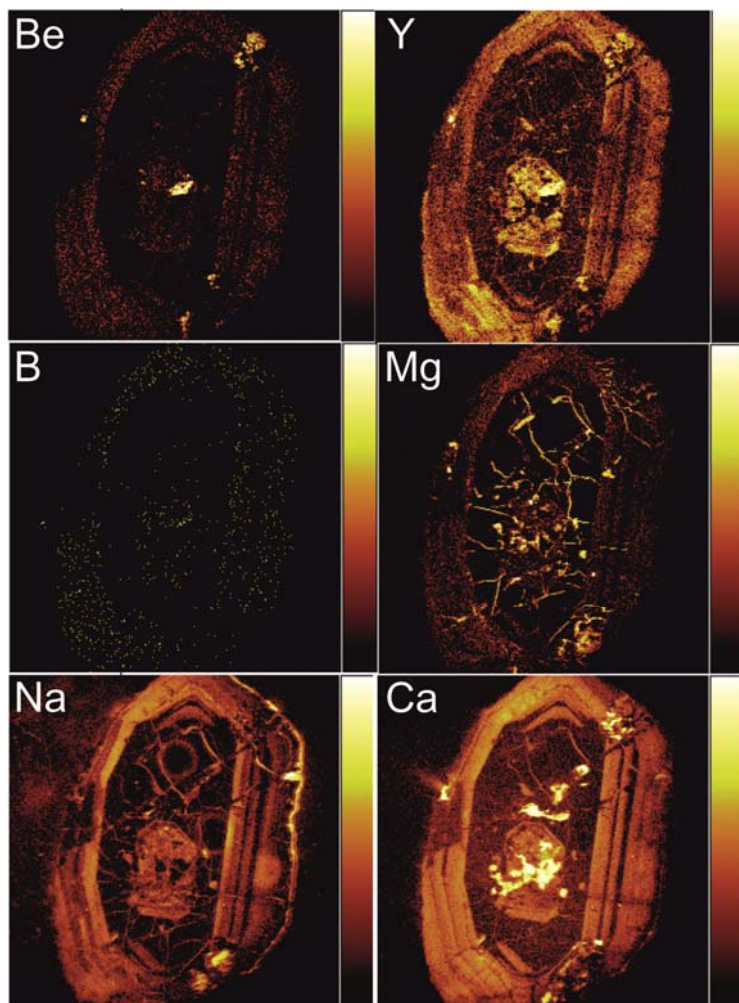


Рис.2. Карты распределения редких элементов в цирконе из Ястребецкого месторождения, полученные на времяпролетном масс-спектрометре TOF-SIMS⁵. Размер картируемой площади составляет 500 × 500 мкм. Для каждого элемента приведена относительная шкала содержания (от минимального уровня – темные цвета, до максимального содержания – яркие цвета)

Alignment (пониженное разрешение по массам и повышенное по поверхности), с разрешением 256 × 256 и размером первичного пучка 3 мкм [8].

Геохимия циркона. Характерной особенностью всех изученных зерен циркона из Ястребецкого месторождения является их крупный размер (от 200-300 мкм до нескольких миллиметров) и присутствие микровключений минералов REE (паризит, бастнезит, алланит), приуроченных в основном к краевой зоне циркона, обогащенной примесными элементами. Среди зерен циркона из рибекит-эгириновых кварцевых сиенитов (образец 20), конечного продукта дифференциации массива [3], было обнаружено зерно, где выделяющаяся по темной окраске в BSE-изображении аномальная по составу кайма достигает мощности 100 мкм, при этом она большей частью свободна от микровключений других минеральных фаз (рис.1). Центральная часть зерна (точка 1 в таблице) представляет собой сильно трещиноватую однородную область с типичным для циркона магматического генезиса суммарным содержанием REE (1943 г/т) и незначительно повышенным содержанием ряда неформульных элементов (Ca, Nb), содержание Y и P также невысоко (соответственно 1659 и 69 г/т.). Концентрически зональная кайма зерна циркона темного цвета в BSE (точки 2-4 в таблице) отличается от центральной

части аномально высоким содержанием REE (до 27667 г/т), Y (до 61874 г/т) и неформульных элементов – Ca (до 9858 г/т), Nb (до 7976 г/т), Be (до 1350 г/т), B (до 381 г/т). Содержание Li незначительно увеличивается при переходе от центральной части зерна (в среднем 4,5 г/т) к кайме зерна (в среднем 7,9 г/т). Наиболее показательно увеличение в кайме циркона содержания летучих компонентов – воды и F (см. таблицу). Содержание воды в центральной части зерна составляет в среднем около 300 г/т, не превышая значения 514 г/т; в кайме циркона содержание воды превышает 4 % по массе (в среднем 43368 г/т). Содержание F увеличивается более чем в 200 раз – в среднем от 24 до 5959 г/т. Содержание Cl также увеличивается к кайме циркона, но менее масштабно, в среднем от 3 до 83 г/т.

Столь высокое содержание Y и REE, как в кайме рассматриваемого циркона, ранее было обнаружено в цирконе из зон интенсивной флюидной переработки свекофеннского возраста на Фенноскандинавском щите (в них содержание Y доходит до 84800 г/т, REE – до 96800 г/т [6]) и в иттриево-редкоземельном цирконе из рудопоявления Ичетью, Средний Тиман (в них содержание Y превышает 70000 г/т, REE – 100000 г/т [4]). Для Ястребецкого месторождения содержание Y в аномальном цирконе превышает суммарное количество REE более чем в 2 раза, что крайне нетипично даже для метасоматических цирконов, где содержание Y не превышает 10000 г/т. Такой аномальный состав каймы обусловлен значительным насыщением поздних рибекит-эгириновых кварцевых сиенитов фтор-водосодержащими флюидами, обогащенными Y, REE, Nb, Be, B и другими несовместимыми для циркона элементами.

Картирование распределения ряда редких элементов в цирконе из Ястребецкого месторождения на времяпролетном масс-спектрометре подтвердило гетерогенность внутреннего строения минерала и систематическое отличие по составу каймы циркона от его центральной части (рис.2). Карты распределения всех элементов, за исключением В, содержание которого в кайме незначительно превышает порог чувствительности времяпролетного масс-спектрометра, не только отражают обогащенность каймы циркона широким спектром редких элементов, но и подчеркивают некоторую «полосчатость» строения каймы. Наблюдаемая полосчатость чем-то похожа на осцилляционную зональность, часто наблюдаемую в катодolumинесцентных изображениях циркона магматического генезиса. По всей видимости, «полосчатость» отражает колебания содержания редких элементов в расплаве (флюиде) в процессе кристаллизации циркона. Кроме того, карты распределения таких элементов, как Са, Mg и Na демонстрируют, что измененный участок в центре зерна циркона связан с каймой целой сетью обогащенных этими элементами прожилков и трещин. Представляется, что по трещинам и прожилкам от каймы в направлении центра зерна поступал флюид, обогащенный несовместимыми элементами, и интенсивно воздействовал на частично метамиктный пористый центр зерна циркона. Проведенное ранее микротомографическое исследование, эффективное для изучения анатомии циркона, показало крайнюю неоднородность рассматриваемого зерна, принципиально совпадающую с характеристикой в BSE (см. рис.1). В ядре зерна наблюдается полость сложной формы, размером около 30-40 мкм, от которой отходят несколько извилистых трещин. В краевой части зерна чередуются относительно выдержанные зоны пониженной и повышенной плотности шириной 20-30 мкм [5].

Распределение REE в кайме циркона, по сравнению с центральной частью зерна, характеризуется пологим, слабо дифференцированным спектром за счет увеличения содержания легких REE почти на 2 порядка, некоторым выполаживанием отрицательной Eu-аномалии и практически полным исчезновением положительной Ce-аномалии (точки 2-4 на рис.3). Спектр распределения REE в центральной части зерна характерен для циркона магматического генезиса: значительное увеличение содержания от легких к тяжелым REE, четко проявленные отрицательная Eu-аномалия и положительная Ce-аномалия (точка 1 на рис.3).

Исследование $\delta^{18}\text{O}$ в цирконе из Ястребецкого месторождения установило значительное отличие центральных частей зерен от темных в катодolumинесценции кайм и зон изменения циркона [1]. Для неизмененного циркона характерна величина $\delta^{18}\text{O}$ в среднем 6,63 ‰ (по 10 определениям). Это значение несколько выше мантийного (около 5,3 ‰) и указывает на магматический генезис неизмененного циркона [13]. В целом для циркона из щелочных пород протерозойского возраста характерно более высокое значение $\delta^{18}\text{O}$ – в цирконе из шошонитов Бразилии $\delta^{18}\text{O}$ составляет в среднем 8,73 ‰, в цирконе из монцосиенитов Вайоминга, США $\delta^{18}\text{O}$ равняется в среднем 7,35 ‰ [13]. Для каймы рассматриваемого циркона из Ястребецкого месторождения, отличающейся повышенным содержанием Y, REE, Nb и других несовместимых элементов, установлено резко повышенное значение $\delta^{18}\text{O}$, в среднем 11,52 ‰ (см. таблицу). Рост $\delta^{18}\text{O}$ четко коррелирует с увеличением содержания Y: в точке 2 с 61874 г/т Y установлено максимальное значение $\delta^{18}\text{O} +12,42$ ‰.

Для объяснения повышенных значений $\delta^{18}\text{O}$ в цирконе предлагался механизм вовлечения осадочного материала в процесс кристаллизации либо участие метаморфического флюида [12]. Для Ястребецкого месторождения с высоким значением $\delta^{18}\text{O}$ в измененных каймах циркона

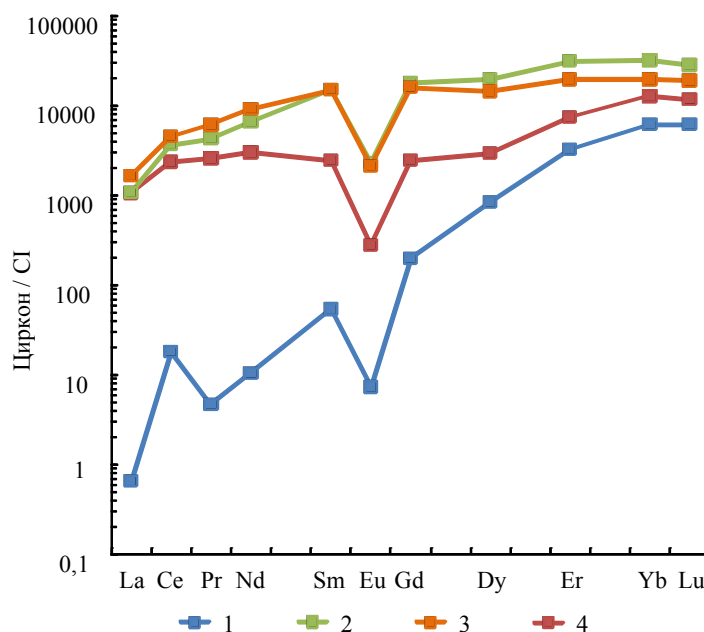


Рис.3. Спектры распределения REE, нормированные на состав хондрита CI, в цирконе из Ястребецкого месторождения. Точки анализа соответствуют рис.1 и таблице



этому противоречат как петрологические данные, так и особенности состава циркона: метаморфические каймы, как правило, обеднены редкими элементами по сравнению с ядрами циркона. Скорее всего, каймы циркона фиксируют резкое изменение состава обогащенного несовместимыми элементами и тяжелым кислородом флюида, взаимодействующего с сиенитовым расплавом, на заключительном этапе формирования Ястребецкого месторождения.

Выводы. Представляется, что циркон с аномальными изотопно-геохимическими характеристиками состава кайм возник в результате дифференциации магматического расплава на заключительном этапе формирования Ястребецкого месторождения, когда возросла роль флюидов, обогащенных Y, REE и другими редкими элементами, а также тяжелым кислородом. Каймы циркона из Ястребецкого месторождения отличаются аномальным составом (см. таблицу): содержание редких и редкоземельных элементов в них существенно выше, чем в краевых частях циркона из сходного по генезису Азовского месторождения [1], что можно объяснить более высокой степенью магматической дифференциации пород Ястребецкого месторождения по сравнению с Азовским месторождением.

В результате исследования циркона из Ястребецкого месторождения получены доказательства магматического генезиса Y-REE-месторождения: для неизмененного циркона характерен магматический спектр распределения REE со значением $\delta^{18}\text{O}$ несколько выше мантийного (в среднем 6,63 ‰). На заключительном этапе формирования месторождения возросла роль флюидов, обогащенных Y, REE, Nb и тяжелым кислородом, что нашло прямое отражение в аномальных изотопно-геохимических характеристиках кайм и зон изменения циркона (содержание Y достигает 61874 г/т, Nb – 7976 г/т, Be – 1350 г/т, $\delta^{18}\text{O}$ достигает 12,42 ‰, F – 0,7 % по массе, H_2O – 4 % по массе).

Благодарности. Авторы благодарят Е.В.Левашову (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН), С.Г.Кривдику, Д.К.Возняка и А.А.Кульчицкую (Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П.Семененко НАНУ) за сотрудничество при исследовании циркона из Ястребецкого месторождения, С.Г.Симакина, Е.В.Потапова (Ярославский филиал Физико-технологического института РАН) и О.Л.Галанкину (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН) за проведение аналитических работ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (16-05-00125) и Минобрнауки России (№ 5.2115.2014/К на 2014-2016 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Геохимия и U-Pb возраст циркона из редкометалльных месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита / Е.В.Левашова, С.Г.Скублов, С.-Х.Ли и др. // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 56. № 3. С. 267-291.
2. Кривдик С.Г. Петрология щелочных пород Украинского щита / С.Г.Кривдик, В.И.Ткачук. Киев: Наукова думка, 1990. 408 с.
3. Кривдик С.Г. Редкометалльные сиениты Украинского щита // Геохимия. 2002. № 7. С. 707-716.
4. Макеев А.Б. Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение / А.Б.Макеев, С.Г.Скублов // Геохимия. 2016. № 9. С. 821-828.
5. Новые данные о геохимии циркона и возрасте (U-Pb, SHRIMP II) Ястребецкого Zr-REE-Y месторождения (Украинский щит) / Е.В.Левашова, С.Г.Скублов, Ю.Б.Марин и др. // Геохимия. 2015. № 6. С. 568-576.
6. Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита / С.Г.Скублов, Ю.Б.Марин, О.Л.Галанкина и др. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 441. № 6. С. 792-799.
7. Портнягин М.В. Фтор в примитивных магмах офиолитового комплекса Троодос (о. Кипр): методика определения и основные результаты / М.В.Портнягин, С.Г.Симакин, А.В.Соболев // Геохимия. 2002. № 7. С. 691-699.
8. Скублов С.Г. Первый опыт элементного картирования кристалла циркона на времяпролетном масс-спектрометре TOF-SIMS⁵ / С.Г.Скублов, С.Г.Симакин // Онтогенез минералов и ее значение для решения геологических прикладных и научных задач (к 100-летию со дня рождения профессора Д.П.Григорьева): Материалы Годичного собрания РМО / Российское минералогическое общество. СПб, 2009. С. 263-265.
9. Федотова А.А. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях / А.А.Федотова, Е.В.Бибикина, С.Г.Симакин // Геохимия. 2008. № 9. С. 980-997.
10. McDonough W.F. The composition of the Earth / W.F.McDonough, S.S.Sun // Chemical Geology. 1995. Vol. 120. P. 223-253.
11. Screening criteria for reliable U-Pb geochronology and oxygen isotope analysis in uranium-rich zircons: A case study from the Suzhou A-type granites, SE China / Y.-Y.Gao, X.-H.Li, W.L.Griffin et al. // Lithos. 2014. Vol. 192-195. P. 180-191.
12. The origin of high $\delta^{18}\text{O}$ zircons: marbles, megacrysts, and metamorphism / A.J.Cavosie, J.W.Valley, N.T.Kita et al. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2011. Vol. 162. P. 961-974.
13. 4.4 billion years of crustal maturation: oxygen isotope ratios of magmatic zircon / J.W.Valley, J.S.Lackey, A.J.Cavosie et al. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2005. Vol. 150. P. 561-580.

Авторы: С.Г.Скублов, д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, skublov@yandex.ru (Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия), С.-Х.Ли, PhD, заведующий лабораторией, lixh@gig.ac.cn (Лаборатория эволюции литосферы, Институт геологии и геофизики Китайской академии наук, Пекин, Китай).
Статья принята к публикации 03.11.2016.