

УДК 549.514.81 + 550.42 (470.1)

**УНИКАЛЬНЫЙ ИТТРИЕВЫЙ ЦИРКОН ПОЛИМИНЕРАЛЬНОГО
ПРОЯВЛЕНИЯ ИЧЕТЬЮ (СРЕДНИЙ ТИМАН)****А.Б. Макеев¹, С.Е. Борисовский¹, О.М. Жиличева¹, Т.Б. Баянова², С.Г. Скублов³**¹ ИГЕМ РАН, г. Москва, *abmakeev@mail.ru*² Геологический институт Кольского НЦ РАН, г. Апатиты, *tamara@geoksc.apatity.ru*³ ИГГД РАН, НМСУ «Горный», г. С.Петербург, *skublov@yandex.ru***THE UNIQUE Y-ZIRCON FROM THE ICHET'YU POLYMINERAL
OCCURRENCE (CENTRAL TIMAN)****A.B. Makeev¹, S.E. Borisovsky¹, O.M. Zhilicheva¹, T.B. Bayanova², S.G. Skublov³**¹ IGE M RAS, Moscow, *abmakeev@mail.ru*² Geological Institute of Kola SC RAS, Apatity, *tamara@geoksc.apatity.ru*³ IGGD RAS, NMSU «Gornyi», St.-Peterburg, *skublov@yandex.ru*

Изучены особенности морфологии, состав, цветная катодолюминесценция, возраст и источник циркона проявления Ичетью. U-Pb возраст цирконов проявления Ичетью широко варьирует от 2247 до 1478 млн лет с разницей 700 млн лет в пределах раннего-среднего протерозоя. Раннепротерозойские цирконы сильно окатаны, часто изометричные, со слабо выраженной внутренней зональностью. Цвет зёрен этих цирконов матово-белый, коричневый. Мезопротерозойские цирконы имеют короткопризматический облик и хорошо выраженную тонкую ритмичную внутреннюю зональность. Цвет зёрен циркона – светло-жёлтый и светло-розовый, последний преобладает. Морфологические особенности цирконов, а именно, средняя окатанность и хорошая сохранность позволяют предположить ближний источник их сноса. Проведенные минералого-геохронологические исследования позволяют предположить, что фундамент Среднего Тимана (наиболее вероятный источник циркона проявления Ичетью) сложен континентальными магматическими породами ранне- среднепротерозойского возраста и, вероятно, является продолжением архангельского AR-PR подвижного пояса.

Илл. 10. Табл. 5. Библ. 30.

Ключевые слова: Средний Тиман, проявление Ичетью, P,Y, HREE-цирконы, U-Pb-возраст, геохимия цирконов, морфология, цветная катодолюминесценция, источники.

The morphology, composition, color CL, age, and the source of zircon of the Ichet'yu occurrence are studied. The U-Pb age of zircons from the occurrence widely varies from 2247 and 1478 Ma with a difference of 700 Ma within the Paleo-Mezoproterozoic. The Paleoproterozoic zircons are heavily rounded and often isometric and are characterized by weak internal zoning. The color grains of these zircons are mat white and brown. The Mezoproterozoic zircons are characterized by short prismatic habit and clear thin rhythmic internal zoning. Their color is light yellow and, dominantly, light pink. The morphological features of zircons, namely, the average roundness and good preservation allow us to suggest the proximal source of their runoff. It is concluded that

the basement of the Central Timan (the most likely source of zircon of the Ichet'yū occurrence) is composed of the Paleo-Mezoproterozoic continental igneous rocks and is probably a continuation of the Arkhangelsk AR-PR mobile belt.

Figures 10. Tables 5. References 30.

Key words: Central Timan, Ichet'yū occurrence, P, Y, HREE zircon, U-Pb age, zircon geochemistry, morphology, color cathodoluminescence, source.

Введение

Конглобрективный горизонт со сложной пятнисто-струйчато-линзовидной морфологией тел и выдержанной мощностью от 0.2 до 1.5 м, получивший название проявление Ичетью, сложен светло-серыми кварцевыми песчаниками, гравелитами, конгломератами, конглобрекциями. Он залегает между двумя крупными месторождениями в основании Пижемских стекольных песчаников (D_2pz) и выше ильменит-лейкоксен-кварцевой титаносной толщи Пижемского месторождения, Средний Тиман (Макеев, Дудар, 2001; Макеев и др., 2012).

Проведён минералогический анализ состава тяжёлой фракции конглобрекции полиминерального проявления Ичетью с применением современных методов диагностики: рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального (волнового, ЭДС, ионного), РФА, ISP-MS, катодолуминесцентного и др. Диагностировано более 50 минералов, среди них: минералы титана (рутил, брукит, анатаз, псевдо-рутил, Mn-ильменит, лейкоксен), редкоземельные (La-монацит, Nd-монацит, Th-монацит, ксенотим, флоренсит), редкометалльные (Fe-колумбит, Mn-колумбит, ильменорутит, Hf-циркон, Y-циркон), хромшпинелиды (Zn-хромит, пикрохромит, Cr-пикотит, субферриалюмохромит, Cr-Ti-магнетит), гранаты (альмандин-гроссуляр, альмандин-спессартин, пироп-альмандин, пироп-гроссуляр-альмандин), серебристое золото, алмаз, оливин, диопсид, авгит, турмалин, ставролит, кианит, амфибол, КППШ, плагиоклазы (альбит, андезин), эгирин, эпидот, Ti-флогопит, каолинит, сфен, F-апатит, кальцит, гётит, гематит, ториянит, фосфато-сульфат тория, пирит, латунь. Выход тяжёлой фракции продуктивного пласта составляет 0.1–2.0 кг/м³. Среди этого минерального разнообразия в ряде проб во фракции (0.10–0.25 мм) циркон составляет более 50 мас. % от минерального состава тяжёлого шлиха и представляет промышленный интерес. Редкоземельные, титановые и ниобиевые мине-

ралы проявления Ичетью, также составляющие почти половину состава шлиха, охарактеризованы нами ранее (Макеев, Борисовский, 2013; Макеев, Вирюс, 2013; Макеев, Дудар, 2001). Цель настоящей работы – провести типизацию всех разновидностей циркона Ичетью, выявить их типоморфные особенности, определить возраст циркона и вероятный его источник.

Методика анализа цирконов

Химический состав цирконов определялся в ИГЕМ РАН в полированных препаратах на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200, оснащённом 5-ю волновыми и одним энергодисперсионным спектрометрами. Прецизионный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 300 нА и диаметре зонда 3 микрона. Общее время анализа в одной точке 11 минут, режим работы счётчика дифференциальный (dif) или интегральный (int). Измерение фосфора проводилось по оригинальной методике с учётом наложения линии $ZrLa$ на фоновое значение фосфора (табл. 1).

Впервые изучены морфологические особенности, зональность (рис. 1, 2), цветная катодолуминесценция и химический состав 17 зёрен циркона проявления Ичетью на 14 компонентов (SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , P_2O_5 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Ce_2O_3 , UO_2 , ThO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO). Предел обнаружения микропримесей увеличен за счёт увеличения тока зонда и времени счёта сигнала на спектрометрах. На исследование отобраны цирконы размерностью $-0.50+0.25$ мм из тяжёлого шлиха четырёх проб конглобрекции в обнажениях и расчистках: «Золотой Камень», р. Пижма, проба П-201 (7 зёрен); «Большой карьер», проба У-210 (1 зёрно); карьер К-150, р. Умба, проба У-211 (7 зёрен); карьер К-100, р. Средняя, проба С-215 (2 зерна). Проведено 87 точечных анализов, по несколько на каждом зерне в разных по яркости характерных зонах. Уникальные по составу 6 зёрен циркона с

Таблица 1

Условия анализа, параметры и настройки анализируемых элементов

Table 1

Conditions of the analysis, parameters, and settings of elements analyzed

Элементы	Линия	Кристалл-анализатор	Режим счетчика	Экспозиция	Стандарт	Предел обн. (1 σ), ppm
Si	Kα	TAP	dif	10	Циркон	–
P	Kα	TAP	dif	90	Апатит	35
Dy	Lα	LIF	int	60	DyP ₅ O ₁₄	57
Fe	Kα	LIF	int	100	Спессартин	29
Ti	Kα	PETH	dif	200	Шорломит	7
Zr	Lα	PET	int	10	Циркон	–
Hf	Mα	TAP	dif	100	HfO ₂	28
Y	Lα	TAP	dif	90	Y ₂ O ₃	27
Ce	Lα	PET	int	100	CeP ₅ O ₁₄	52
Nb	Lα	PETH	dif	100	Rb ₂ Nb ₄ O ₁₁	30
Ca	Kα	PET	int	50	Шорломит	12
Al	Kα	TAP	dif	90	Спессартин	13
U	Mα	PET	int	120	UO ₂	25
Th	Mα	PET	dif	120	ThO ₂	23

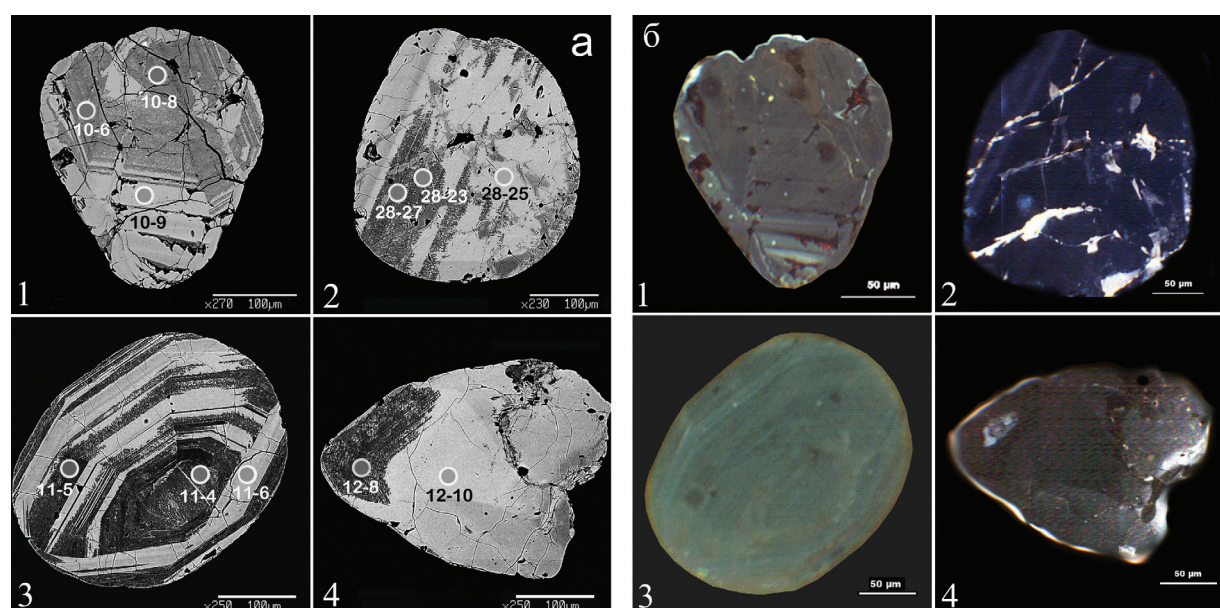


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения зональных кристаллов и окатанных обломков зёрен циркона с высоким содержанием примесей P, Y, Dy, Ce, U, Th, Al, Fe, Ca, Ti, Yb в тёмных зонах.

Зёрна циркона из проб: 1 – У-211, 2 – П-201, 3 и 4 – С-215. Белые включения (3–5 мкм) в центральной части зерна (1) и каёмка в его нижней части – выделение ксенотима: а – режим обратно-рассеянных электронов BSE, отмечены места химического анализа на ионном микрозонде; б – режим цветной катодолуминесценции.

Fig. 1. SEM images of zonal crystals and rounded fragments of zircon grains with high P, Y, Dy, Ce, U, Th, Al, Fe, Ca, Ti, and Yb contents in dark zones.

Zircon grains from samples: 1 – U-211, 2 – P-201, 3 and 4 – C-215. White inclusion (3–5 μm) in the central part of the grain (1) and the rim in its lower part, xenotime: а – BSE image of areas of ion microprobe analysis; б – color CL image.

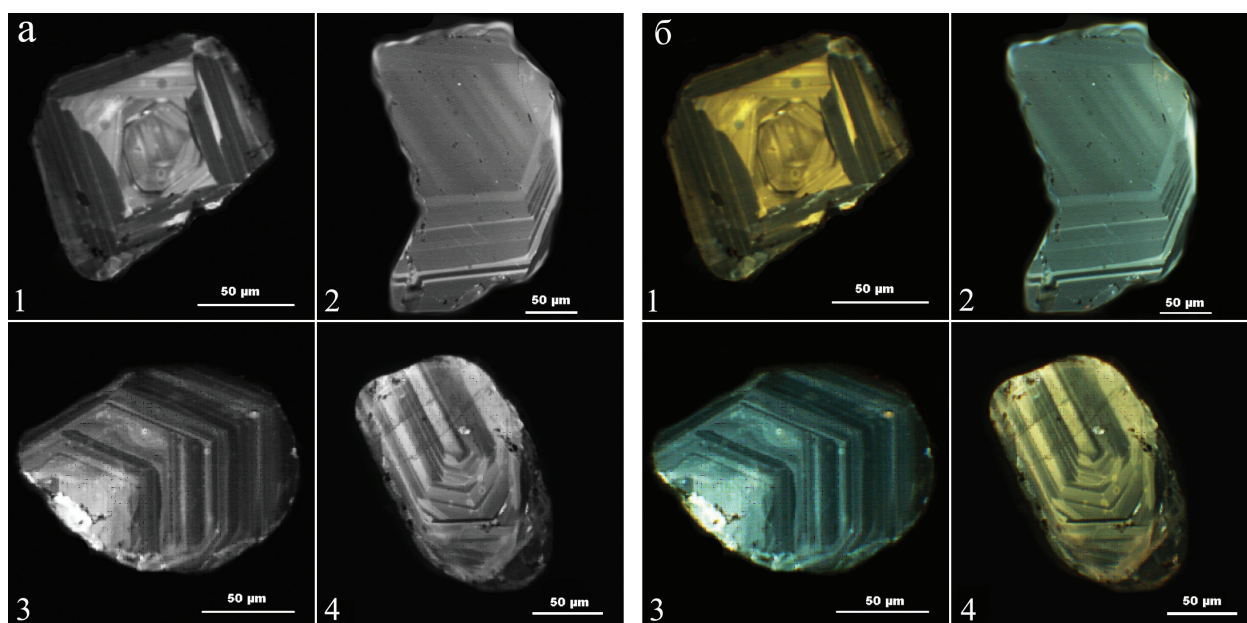


Рис. 2. Изображение зёрен контрастно-зональных кристаллов циркона с минимальным содержанием микропримесей, проба П-201, карьер «Золотой Камень»:

а – режим BSE, б – режим цветной катодолуминесценции.

Fig. 2. Image of contrast zonal zircon crystals with minimum content of trace elements, sample P-201, Zolotoy Kamen quarry:

а – BSE images, б – color CL images.

высоким содержанием Р, Y, REE дополнительно охарактеризованы на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по стандартной методике (Федотова и др., 2008). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью титанового термометра (Watson et al., 2006). При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough., Sun, 1995). С помощью модернизированной установки на базе рентгеновского микроанализатора Cameca MS-46 в ИГЕМ РАН изучены особенности цветного катодного свечения полированных зёрен.

Морфологические и химические особенности циркона

В результате морфологического исследования цирконов под электронным микроскопом при большом увеличении установлено, что большая часть частиц является хорошо окатанными зёрнами с характерными овальными очертаниями и тонкой каймой наклёпа (трещиноватой сеткой) толщиной 5–30 мкм, которая периодически отшелушивается от частиц при длительной абразии зёрен этого минерала. Внутреннее строение зёрен при наблю-

дении их в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) показало, что зёрна циркона имеют неоднородный состав (см. рис. 1, 2). При этом светлые участки и зоны кристаллов свидетельствуют о высокой чистоте и минимальной концентрации примесей в цирконе, а тёмные полосы и участки зёрен указывают на наличие примесей элементов (с атомным номером меньшим, чем Zr и Hf), к ним относятся – Р, Y, Ca, Al, Fe. Изредка в небольшой части зёрен циркона диагностируются включения F-апатита и кварца. Все зёрна циркона содержат заметную примесь гафния от 0.60 до 1.84 %, среднее 1.14 ± 0.25 %, и по этому признаку представляют собой ценное полезное ископаемое на этот вид редко-металльного сырья.

Из семнадцати изученных зёрен циркона средней размерности у четырех зёрен (~25 %) выявлено повышенное содержание иттрия. Зёрна Y-циркона в полированных препаратах обнаруживают яркую зональность (см. рис. 1). Микрозондовый анализ и электронно-микроскопические исследования показали, что тёмные в режиме BSE зоны содержат повышенные концентрации Р, Y, Dy, Ce, U, Th, Ti, Nb, Al, Fe, Ca, а светлые зоны – минимальные количества примесей (табл. 2).

Таблица 2

Средние составы зёрен циркона полиминерального проявления Ичетью (мас. %)

Table 2

Average microprobe composition of zircon grains of the Ichet'yū occurrence, wt. %

N	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	UO ₂	ThO ₂	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Total	Цвет зон	Th/U
1	32.688	66.112	1.412	0.117	0.082	0.019	0.006	0.018	0.01	0	0.012	0	0.149	0.002	100.627	Светлые	0.55
2	32.556	66.597	1.208	0.089	0.098	0.008	0.001	0.013	0.011	0.002	0.011	0	0.042	0.001	100.638	-/-	0.85
3	26.849	59.948	1.354	2.629	1.416	0.289	0.100	0.257	0.074	0.050	0.033	0.777	0.853	0.747	95.373	Тёмные	0.30
3	32.657	66.462	1.296	0.078	0.077	0.012	0.002	0.072	0.015	0	0.009	0	0.036	0.003	100.719	Светлые	0.21
4	32.630	66.708	1.124	0.125	0.087	0.014	0.006	0.005	0.007	0	0.007	0	0.018	0.003	100.731	-/-	1.40
5	32.633	66.375	1.428	0.076	0.028	0.006	0.003	0.026	0.015	0	0.011	0.016	0.013	0.002	100.630	-/-	0.58
6	32.414	65.845	1.016	0.138	0.167	0.011	0	0.064	0.005	0	0.011	0.063	0.949	0.006	100.685	-/-	0.08
7	32.516	66.303	1.120	0.130	0.169	0.005	0.009	0.011	0.014	0	0.006	0	0.007	0.003	100.293	-/-	1.27
8	32.738	67.079	0.925	0.071	0.021	0.004	0	0.011	0.002	0	0.005	0	0.021	0.003	100.877	-/-	0.18
9	29.727	62.881	1.408	1.016	0.893	0.143	0.071	0.141	0.035	0.011	0.013	0.557	0.896	0.363	98.153	Тёмные	0.25
9	32.651	66.298	1.367	0.081	0.092	0.008	0.006	0.037	0.020	0	0.010	0	0.009	0.002	100.580	Светлые	0.54
10	28.812	62.930	1.142	1.609	1.157	0.208	0.087	0.139	0.103	0.030	0.024	0.706	0.938	0.319	98.204	Тёмные	0.74
10	32.705	66.664	1.182	0.115	0.047	0.008	0.006	0.093	0.018	0	0.011	0	0.025	0.002	100.877	Светлые	0.19
11	32.656	66.573	0.774	0.094	0.138	0.007	0.003	0.014	0.009	0	0.006	0	0.011	0	100.283	-/-	0.64
12	32.659	66.641	0.968	0.122	0.078	0.012	0.004	0.005	0.002	0	0.004	0	0.007	0.001	100.503	-/-	0.40
13	32.405	66.969	0.862	0.097	0.137	0.018	0.011	0.002	0.006	0	0.013	0	0.043	0.002	100.563	-/-	3.00
14	32.454	66.928	1.112	0.124	0.072	0.003	0.003	0.010	0.006	0	0.007	0	0.01	0.001	100.731	-/-	0.60
15	29.279	63.782	0.606	1.650	1.053	0.199	0.033	0.077	0.295	0.038	0.045	0.546	0.582	0.308	98.493	Тёмные	3.83
15	32.523	67.105	0.619	0.117	0.136	0.026	0.013	0.049	0.138	0	0.020	0	0.017	0.007	100.770	Светлые	2.81
16	32.531	66.778	1.217	0.097	0.079	0.011	0.005	0.018	0.019	0	0.006	0	0.061	0.001	100.822	-/-	1.05
17	32.551	67.151	1.222	0.071	0.039	0.006	0.001	0.011	0.003	0.014	0.008	0	0.06	0.002	101.138	-/-	0.27
Ср.	31.999	66.002	1.143	0.343	0.242	0.041	0.016	0.048	0.033	0.006	0.012	0.098	0.174	0.067	100.222	Все	0.69
σ	1.557	1.776	0.254	0.653	0.399	0.078	0.029	0.064	0.057	0.014	0.010	0.247	0.35	0.183	1.355	N=87	0.89

Примечание. Номера зёрен с 1 по 7 представляют пробу У-211, 8 – У-210, 9–10 – С-215, 11–17 – П-201. Недостаток суммы в ряде анализов с высоким содержанием иттрия и фосфора, связывается с недоопределением тяжёлых лантаноидов и связанной воды. Цвет зон даётся по картинам катодолюминесценции

Notes. Grain numbers and samples (in brackets): 1–7 (U-211), 8 (U-210), 9–10 (C-215), 11–17 (P-201). The lack of the total in analyses with high Y and P contents is due to undetermination of the HREEs and bound water. The color of zones is given by the color CL images.

Отличить зёрна циркона с повышенным содержанием изоморфного иттрия можно по характерным морфологическим признакам, во-первых — они зональные под ЭМ и ОМ. Во-вторых, в оптическом микроскопе (ОМ) в режиме темнопольного изображения выявлено, что светлые зоны циркона в BSE, (не содержащие Y и HREE), имеют розовую окраску, а тёмные зоны в BSE (с высоким содержанием Y и HREE) выглядят мутно-белесыми. Концентрическая зональность этих зёрен, обусловленная чередованием зон с розовой и белесой окрасками, сохраняет кристаллическую тетрагональ-

ную симметрию, начиная от высокоиттриевого ядра с белесой окраской. В-третьих, иттриевые цирконы часто имеют микроскопические включения ксенотима и иногда тонкие ксенотимовые каймы в виде фрагментов плёнок. В-четвертых, эти зёрна обладают повышенной трещиноватостью.

Анализ химического состава цирконов по видовому составу и концентрации микропримесей показал, что все цирконы можно разделить на две совокупности (см. табл. 2, рис. 3): цирконы с очень высоким суммарным содержанием примесей (n–10n мас. %) и цирконы с низким содержанием

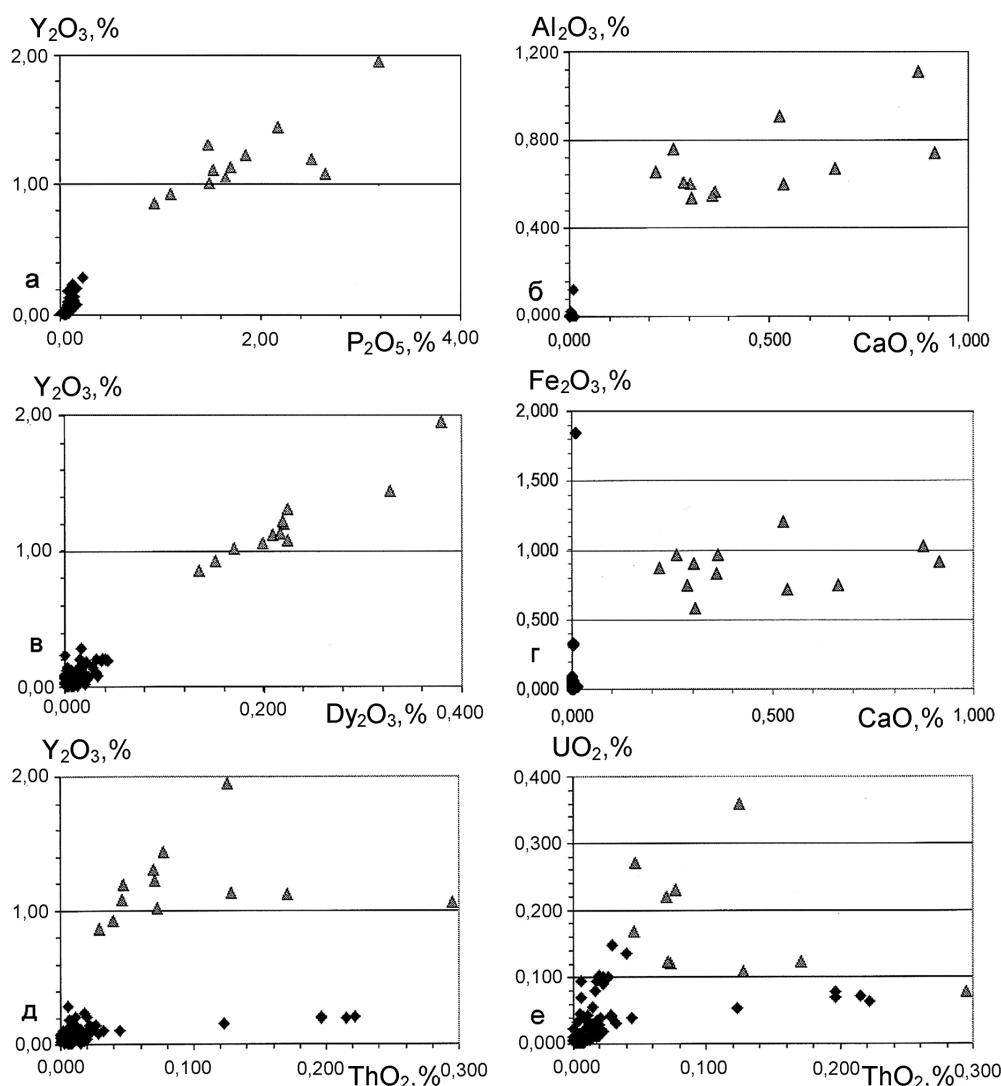


Рис. 3. Распределение содержаний в цирконах проявления Ичет'ю:

а – Y₂O₃ и P₂O₅, б – Al₂O₃ и CaO, в – Y₂O₃ и Dy₂O₃, г – Fe₂O₃ и CaO, д – Y₂O₃ и ThO₂, е – UO₂ и ThO₂ %; ▲ – фигуративные точки составов циркона с высоким содержанием примесей, ◆ – с низким содержанием примесей

Fig. 3. Distribution of contents in zircons of the Ichet'yu occurrence:

а – Y₂O₃ and P₂O₅, б – Al₂O₃ and CaO, в – Y₂O₃ and Dy₂O₃, г – Fe₂O₃ and CaO, д – Y₂O₃ and ThO₂, е – UO₂ and ThO₂ %; the data points of compositions of zircons with high (▲) and low (◆) contents of trace elements.

примесей (0.0n–0.n мас.%). Фигуративные точки анализов этих разностей циркона разделились на парных диаграммах (см. рис. 3). По набору примесей все изученные цирконы относятся к одному геохимическому типу. По известному критерию соотношения тория к урану (0.1–3.83) все изученные цирконы происходят из магматических пород (Hoskin, Schaltegger, 2003). Наиболее интересными из изученной выборки цирконов оказались 4 зерна из 3 шлиховых проб. Эти зёрна циркона обладают ярко выраженной ростовой зональностью (см. рис. 1), при этом тёмные зоны оказались обогащёнными P_2O_5 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Ce_2O_3 , UO_2 , ThO_2 , TiO_2 , Yb_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , а суммарное содержание этих компонентов находится в интервале от 6 до 12 %. Такое содержание примесей в цирконе наблюдается очень редко (Макеев и др., 2013), и в этом отношении эта разновидность циркона уникальна. Содержание этих оксидов взаимно коррелируются (см. рис. 3), это промежуточные по составу члены ряда циркон-ксенотим с гетеровалентной схемой изоморфизма $Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow Y^{3+}(HREE) + P^{5-}$. Можно предположить, что на наноразмерном кластерном уровне эти примеси могут образовывать собственную минеральную фазу, которая располагается по определенным зонам роста и близка по составу к ксенотиму YPO_4 .

Еще более необычными по составу (данные ЭДС микрозонда JSM-5610L) оказались два трещиноватых дисперсных зерна малакона-ямагучилита (рис. 4) из мелкого по размерности класса (–0.25+0.12 мм) проб У-212а (1) и П-202б (2) совершенно уникального состава, промежуточного между ксенотимом и цирконом: SiO_2 – 14.39 и 21.80; ZrO_2 – 30.09 и 47.42; HfO_2 – 0.83 и 1.82; Y_2O_3 – 20.57 и 9.47; P_2O_5 – 17.36 и 3.49; Gd_2O_3 – 1.30 и 0.78; Dy_2O_3 – 2.98 и 1.52; Ho_2O_3 – 0.78 и 0.34; Er_2O_3 – 2.62 и 1.25; Yb_2O_3 – 2.16 и 1.65; ThO_2 – 2.03 и 1.24; UO_2 – 0.73 и 1.91; Sc_2O_3 – 0.30 и 0.42; Al_2O_3 – 2.02 и 1.40; CaO – 0.69 и 2.18; Fe_2O_3 – 1.14 и 2.18 %. Зерно (1) малакона только на 45 % состоит из цирконовой компоненты, а зерно (2) на 71%, остальное приходится на «ксенотимовую» компоненту. При большом увеличении (рис. 4с) стало ясно, что зерно циркона-малакона из пробы У-212а представляет собой результат распада твёрдого раствора на ксенотимовую и цирконовую фазу (с размером отдельных кристаллитов – 1–3 мкм). Составы этих зёрен, так же как четырёх других Y-цирконов изучены на ионном микрозонде (табл. 3).

Только в одной проанализированной точке (12–10) спектр распределения REE (рис. 5) отвечает характерному для магматического циркона типу с высоким значением Lu_N/La_N отношения (4422, см. табл. 3), чётко проявленной положительной Се-аномалией (Ce/Ce^* составляет 74) и менее контрастной отрицательной Eu-аномалией (Hoskin, Schaltegger, 2003). Суммарное содержание REE и Y в этой точке, представляющей собой центральную неизменную часть зерна со светлой окраской в BSE (см. рис. 1), невелико – около 700 и 820 ppm соответственно, содержание P составляет 120 ppm, содержание Th и U не превышает 250 и 500 ppm соответственно. Содержание неформульных для циркона элементов (Ca, Sr, Ba, Nb, Ti) также невелико, в сумме составляет около 50 ppm. Значение температуры кристаллизации этого участка циркона по титановому термометру не превышает 700 °C (см. табл. 3). В двух точках (28–25 и 10–9), относящихся к центральным частям других зёрен циркона со светлой окраской в режиме BSE (см. рис. 1), суммарное содержание REE увеличивается примерно в 2 раза, до 1540 ppm (см. табл. 3). При этом рост содержания LREE значительно опережает увеличение количества HREE (см. рис. 5), за счёт этого спектр REE становится недифференцированным (Lu_N/La_N отношение уменьшается до 265 и 44), Се-аномалия значительно уменьшается (Ce/Ce^* падает на порядок). Содержание Y растёт прямо пропорционально увеличению HREE, содержание P, Th и U также увеличивается. Содержание неформульных элементов в этих двух точках циркона значительно возрастает, по сравнению с точкой 12–10, в сумме до 300–400 ppm. Однако содержание Ti не превышает эмпирически установленный лимит в 50–70 ppm, позволяющий использовать титановый термометр (Page et al., 2007).

Все остальные проанализированные, тёмные в BSE, участки зёрен циркона характеризуются резко повышенным уровнем суммарного содержания REE, варьирующим на порядок – от 7000–10000 до 70800 ppm (см. табл. 3). При этом спектры распределения REE для 12 точек циркона подобны и практически параллельны друг другу (см. рис. 5). Положительная Се-аномалия и отрицательная Eu-аномалия слабо выражены, спектры слабо дифференцированы от LREE к HREE (Lu_N/La_N отношение в среднем около 100). Содержание Y положительно коррелируется с содержанием HREE, достигая 100000 ppm в зерне малакона (см. рис. 4). Стоит отметить, что в рассматриваемых доменах цирко-

Таблица 3

Table 3

Распределение редких и редкоземельных элементов (ppm) в цирконах проявления Ичетью

Distribution of rare and rare earth elements (ppm) in zircons of the Ichet'yu occurrence

Компо- ненты	проба П-202b				проба У-212a				проба У-211				проба П-201				проба С-215				
	12-1	12-4	12-2	12-3	2-1	2-2	10-6	10-8	10-9	28-27	28-23	28-25	11-4	11-6	11-5	12-8	12-10				
La	410	537	532	549	410	1606	23.9	25.3	17.3	22.2	23.2	1.79	24.0	7.61	35.1	14.9	0.13				
Ce	2316	2843	2685	2641	1867	5580	495	526	56.1	368	350	92.4	407	124	584	330	55.6				
Pr	357	476	376	489	420	755	141	167	7.64	81.4	71.3	6.75	112	33.2	159	75.1	0.25				
Nd	2886	3886	2935	3865	3367	4515	1426	1652	49.0	686	597	81.7	1025	308	1463	706	2.62				
Sm	3205	3748	3268	3209	4151	4578	1323	1537	33.9	612	536	76.9	814	268	1165	598	4.23				
Eu	1020	1131	1075	963	1523	1571	356	407	11.0	208	182	36.5	243	82.1	323	157	1.46				
Gd	7897	8216	8051	7026	13553	14758	2096	2373	71.0	1148	1012	191	1325	446	1909	1017	17.0				
Dy	15388	15609	16794	12989	30185	32162	3260	3248	166	2154	1899	348	1663	555	2215	1344	60.5				
Er	12940	12819	13939	10403	29725	29352	2456	2515	256	1728	1567	315	1113	397	1444	1095	145				
Yb	17409	16575	18595	13649	30022	30421	3148	3030	492	2005	1805	335	1244	489	1512	1367	347				
Lu	2405	2239	2544	1944	3678	3814	467	451	79.1	275	251	49.3	192	73.4	236	212	61.1				
Li	1.97	2.12	1.65	2.01	46	37	23.2	12.5	133	1.06	0.80	0.49	67.9	127	46.6	1.54	0.57				
P	41107	35173	41830	34946	75551	84282	10677	10674	529	5951	5700	326	4684	1503	6766	4034	120				
Ca	13593	14916	12205	13449	4477	6724	3890	3955	170	1509	1275	76.2	1120	505	1439	927	34.9				
Ti	2221	2650	2391	2602	4154	28678	860	803	37.2	417	382	7.81	410	176	347	278	4.52				
Sr	1599	1663	1943	1509	670	457	60.0	46.3	21.1	8.28	6.58	0.70	7.87	4.18	8.61	5.47	0.99				
Y	96240	95104	104578	82720	236331	239919	16969	18232	1556	11872	10562	2077	9713	3323	13056	8751	824				
Nb	350	782	342	569	1087	5745	263	324	33.1	366	357	205	198	99.5	196	82.5	12.1				
Ba	1161	1229	1322	938	240	388	299	266	13.0	66.0	57.6	2.36	45.5	23.3	55.6	31.5	1.41				
Hf	17154	16468	17601	16674	14867	15603	12962	11871	9761	5528	5521	4780	9716	9525	10466	12120	11126				
Th	17726	19169	16112	14365	12491	19440	812	787	206	2542	2453	1725	897	441	591	1015	243				
U	8439	8343	9203	6309	4824	4581	2812	2593	961	877	861	736	1397	1045	1497	723	502				
Th/U	2.10	2.30	1.75	2.28	2.59	4.24	0.29	0.30	0.21	2.90	2.85	2.34	0.64	0.42	0.39	1.40	0.48				
Eu/Eu*	0.62	0.62	0.64	0.62	0.62	0.58	0.65	0.65	0.69	0.76	0.75	0.92	0.71	0.72	0.66	0.61	0.53				
Ce/Ce*	1.46	1.36	1.45	1.23	1.1	1.2	2.06	1.96	1.18	2.09	2.08	6.42	1.90	1.89	1.89	2.39	74.0				
ΣREE	66235	68078	70795	57727	118901	129113	15193	15930	1238	9288	8293	1534	8162	2784	11045	6915	695				
ΣLREE	5970	7742	6528	7544	6063.7	12456	2086	2370	130	1158	1041	183	1568	473	2241	1126	58.6				
ΣHREE	56039	55457	59925	46012	107162	110508	11428	11616	1063	7311	6534	1238	5537	1961	7315	5035	631				
Lu _N /La _N	56.6	40.2	46.1	34.1	86	23	188	172	44.1	120	104	265	77.3	93.0	64.6	137	4422				
Lu _N /Gd _N	2.46	2.20	2.56	2.24	2.2	2.1	1.80	1.54	9.02	1.94	2.01	2.09	1.17	1.33	1.00	1.69	29.1				
Sm _N /La _N	12.5	11.2	9.84	9.36	16.2	4.6	88.5	97.3	3.14	44.1	37.0	68.6	54.4	56.4	53.1	64.4	50.9				
T(Ti), °C	1641	1699	1665	1692	2169	3819	1384	1368	874	1230	1213	722	1227	1080	1195	1156	678				

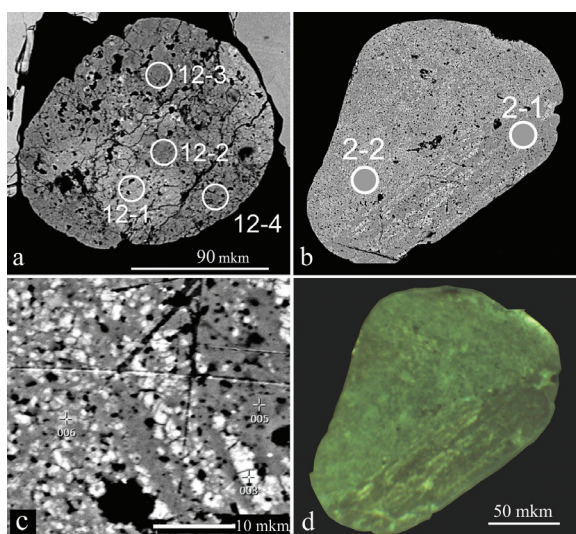


Рис. 4. ЭМ изображение двух зёрен малакона-ямагучилита:

a – П-202b, b–d – У-212a, c – деталь снимка (b), d – цветная КЛ. Отмечены места химического анализа на ионном микрозонде.

Fig. 4. SEM image of two malakon-jamaguchilite grains:

a – P-202b, b–d – U-212a, c – fragment of image (b), d – color CL. White circles, areas of ion microprobe analysis.

на аномально увеличивается содержание не только неформульных элементов (Ca, Sr, Ba, Nb, Ti), но также закономерно изоморфно входящих в его решётку Hf, Th, U и Р. Суммарное содержание в цирконе всех этих элементов, без учёта REE, варьирует в среднем от 30000 до 200000 ppm (см. табл. 3). При этом содержание Ti составляет от нескольких сотен до 2600 ppm, что исключает использование этого элемента в качестве геотермометра.

Наиболее богато примесями зерно малакона (рис. 4a). Отдельно проведенный анализ на ионном микрозонде содержания летучих элементов установил для этого зерна значительное количество структурной воды, составляющее в среднем 7.5 мас. %, а также фтора – до 1.64 мас.% (табл. 4). Содержание бора колеблется в интервале 629–710 ppm.

По содержанию летучих и других редких элементов изученное зерно малакона значительно превосходит циртолиты из неперемещённой коры выветривания гранитов Павловского выступа Воронежского кристаллического массива (Скублов, Золотарева, 2012). В последних содержание воды не превышает 2.1 мас. %, Y – 50200 ppm, суммы REE – 31500 ppm, Hf – 10500 ppm, Nb – 180 ppm, Be – 75 ppm.

Указанные отличия связаны, вероятно, со спецификой состава протолита. Цирконы проявления Ичетью демонстрируют чётко выраженную редко-

Циркон/Хондрит

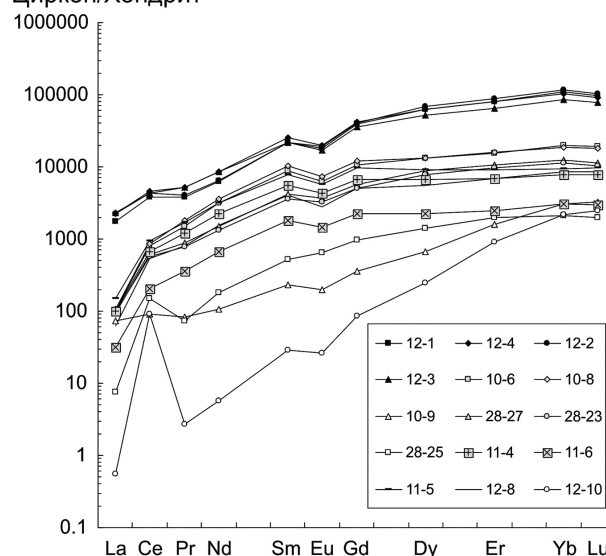


Рис. 5. Спектры REE в редкоземельных зёрнах циркона из проявления Ичетью.

Fig. 5. REE patterns in REE zircon grains of the Ichet'y occurrence.

Таблица 4

Дополнительные сведения о составе малакона из пробы П-202b

Table 4

Additional data on composition of malakon, sample P-202b

Компоненты	12-1	12-4	12-2	12-3
Sc, ppm	262	239	260	182
Be, ppm	228	203	270	158
B, ppm	710	649	629	670
H ₂ O, %	8.20	7.03	8.55	6.22
F, %	1.64	1.60	1.41	1.24
Cl, %	0.03	0.06	0.04	0.02

земельно-редкометалльную специализацию пород, с которыми связано их происхождение. Напротив, цирконы из коры выветривания гранитоидов Воронежского массива, несмотря на значительную переработку и сходство с характерным обликом изменённых «гидротермально-метасоматических» цирконов (Geisler et al., 2007), не обнаруживают такого же количества примесей в своём составе.

Характер спектров распределения REE в малаконе из проявления Ичетью практически идентичен профилю спектров REE в цирконе из редкоземельного месторождения Тор-Лейк, Канада (Hoshino et

al., 2012), который отличается соотношением REE и Y – в нём суммарное содержание REE составляет около 74000 ppm и превышает более чем в два раза содержание Y (31500 ppm). В малаконе, напротив, содержание Y превышает сумму REE почти в полтора раза и достигает 100000 ppm (см. табл. 3). Опыт исследования цирконов, аномально обогащённых редкоземельными элементами, из различных комплексов пород Фенноскандинавского щита показывает, что, как правило, содержание Y в них значительно (в пять–десять раз) отличается в меньшую сторону от суммарного содержания REE, достигающего 50000–70000 ppm (Гусева, Скублов, 2011; Скублов и др., 2009; Levskii et al., 2009). При этом содержание P увеличивается всего лишь до 500–800 ppm, что ставит под большое сомнение реализацию ксенотимовой схемы изоморфного вхождения REE в структуру циркона. Установленные случаи, когда содержание Y в цирконе превышает суммарное содержание REE, более редки. Сопоставимый уровень обогащения REE и Y до 80000–100000 ppm был отмечен для цирконов палеопротерозойского возраста из зон флюидной переработки в пределах Фенноскандинавского щита (Скублов и др., 2011) и из Ястребецкого Zr-REE-Y месторождения в сиенитах на Украинском щите (Левашова и др., 2014). Однако и для этих случаев содержание P в цирконе варьировало всего лишь в диапазоне 1100–3100 ppm. В цирконах из проявления Ичетью содержание P закономерно увеличивается от 10000 до 40000 ppm с ростом содержания Y и суммы REE (см. табл. 3), согласуясь с ксенотимовой схемой изоморфного вхождения примесей в циркон (Hoskin, Schaltegger, 2003). Это объединяет их с классическими образцами разновидности циркона – ямагучилита, которые отличаются от рассмотренных в данной работе цирконов превышением суммы REE над Y более чем вдвое (Ishihara, 2008).

Катодолюминесценция

Цветные изображения катодолюминесценции (КЛ) цирконов были получены в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН на базе электронно-зондового микроанализатора MS-46 фирмы Сатеса с использованием цифровой камеры высокого разрешения Videoscan 285 и прилагаемого программного обеспечения Viewer. Параметры съёмки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 10–15 нА, время экспозиции 100–250 сек при коэффициенте усиления 100. Площадь сканирования до 300×300 мкм.

Анализ более 100 цветных изображений КЛ цирконов позволил объединить их в несколько групп. В качестве отличительных признаков были использованы характер зональности, цветовая гамма и яркость свечения.

Онтогенез внутреннего строения цирконов выявляемая с помощью КЛ проявляется в зональности и секториальности кристаллов и отражает условия их роста из магматического расплава и последующие процессы метаморфических преобразований (Corfu et al., 2003). В цитируемой статье авторы по типу КЛ делят цирконы на две большие группы: магматические и метаморфические. Для магматических цирконов характерна ритмическая, осцилляторная зональность, повторяющая габитус кристаллов циркона, по-другому её называют ростовой зональностью. Нередко магматические цирконы в катодных лучах имеют секториальную картину (см. рис. 2; 7-5, 7-12). Особенностью метаморфических цирконов является зональность неправильной формы. Часто зоны имеют волнистые очертания (рис. 7-1, 7-2, 7-3, 7-6) и не повторяют габитус кристалла циркона из-за косо́го сечения. Существуют промежуточные формы, когда зональность, характерная для метаморфических цирконов, накладывается или пересекает ростовую зональность (рис. 7-4). По нашим данным, содержание магматических и метаморфических цирконов проявления Ичетью составляет соответственно 25 % и 35 %, промежуточных (смешанных) форм около 15 %.

Особую группу цирконов проявления Ичетью (около 25 % среди зёрен размерности 0.25–0.50 мм) составляют цирконы с низкой интенсивностью КЛ от серого цвета со слабым голубовато-зеленоватым оттенком до тёмно-серого (см. рис. 1б). Эти цирконы содержат относительно высокое содержание UO_2 и ThO_2 (до 1 мас. %), что и предопределяет низкую интенсивность КЛ. Известно, что цирконы, особенно древние, содержащие UO_2 и ThO_2 в сумме более 0.10 мас.%, из-за радиационного воздействия на кристаллическую решетку имеют слабую интенсивность КЛ (Макеев и др., 2013). Часто такие цирконы в большом количестве содержат неформульные элементы (Ca, Fe, Al, Mg и др.), и нередко содержание H_2O в них доходит 10 мас. %. Наши наблюдения показывают: чем выше радиационное воздействие на решётку циркона (концентрация $UO_2 + ThO_2$ + возраст), тем цвет КЛ циркона ближе к тёмно-серому вне зависимости от первоначального цвета КЛ.

Сравнивая изображения катодолюминесценции с электронно-микроскопическими изображениями

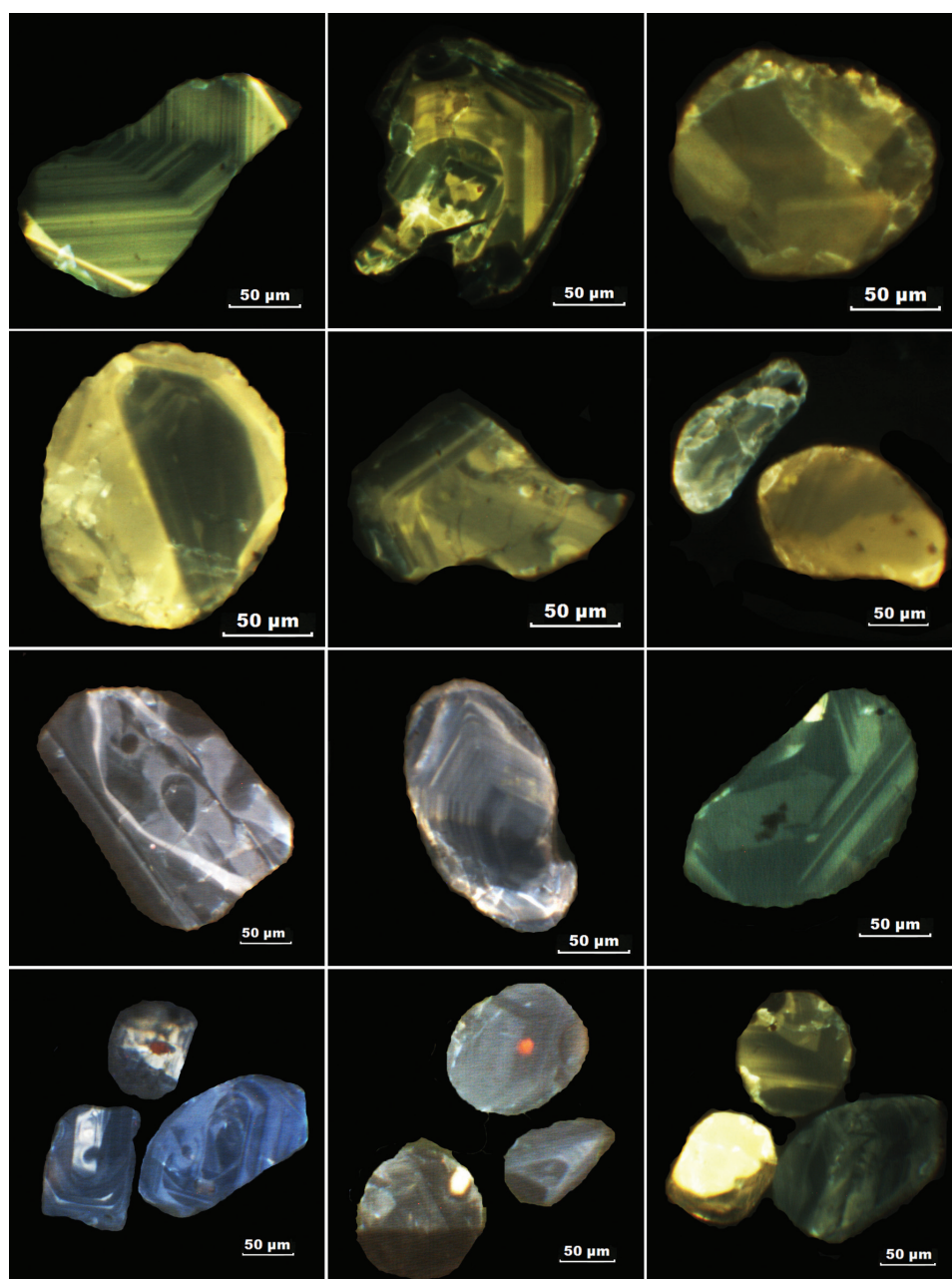


Рис. 6. Изображения катодолуминесценции зональных кристаллов и окатанных обломков зёрен циркона мелкой фракции ($-0.25+0.10$ мм) из пробы – П-202b, карьер «Золотой Камень».

Fig. 6. CL images of zonal crystals and rounded fragments of zircon grains from the fine fraction ($-0.25+0.10$ mm) of sample – P-202b, Zolotoy Kamen quarry.

(см. рис. 1, 2, 6, 7) в обратно-рассеянных электро-нах (BSE) одних и тех же зёрен, прежде всего сле-дует отметить, что наблюдается обратная картина яркости зон и секторов роста. Тёмные полосы и сектора на электронно-микроскопических изобра-жениях выглядят светлыми и яркими на картинах катодолуминесценции, и наоборот. Это легко объ-ясняется разной природой этих явлений. Яркость электронно-микроскопических изображений (ре-

жим BSE) прямо пропорциональна среднему атомному номеру элементов химического состава объектов исследования, а катодолуминесценция обязана свечением элементам-люминофорам при возбуждении их электронами в электронных ми-кроскопах. В нашем случае люминофорами в цир-коне являются тяжёлые лантаноиды иттриевой группы (Dy^{3+} и др.) и дефекты решётки, а гасителя-ми – радиоактивные примеси U и Th.

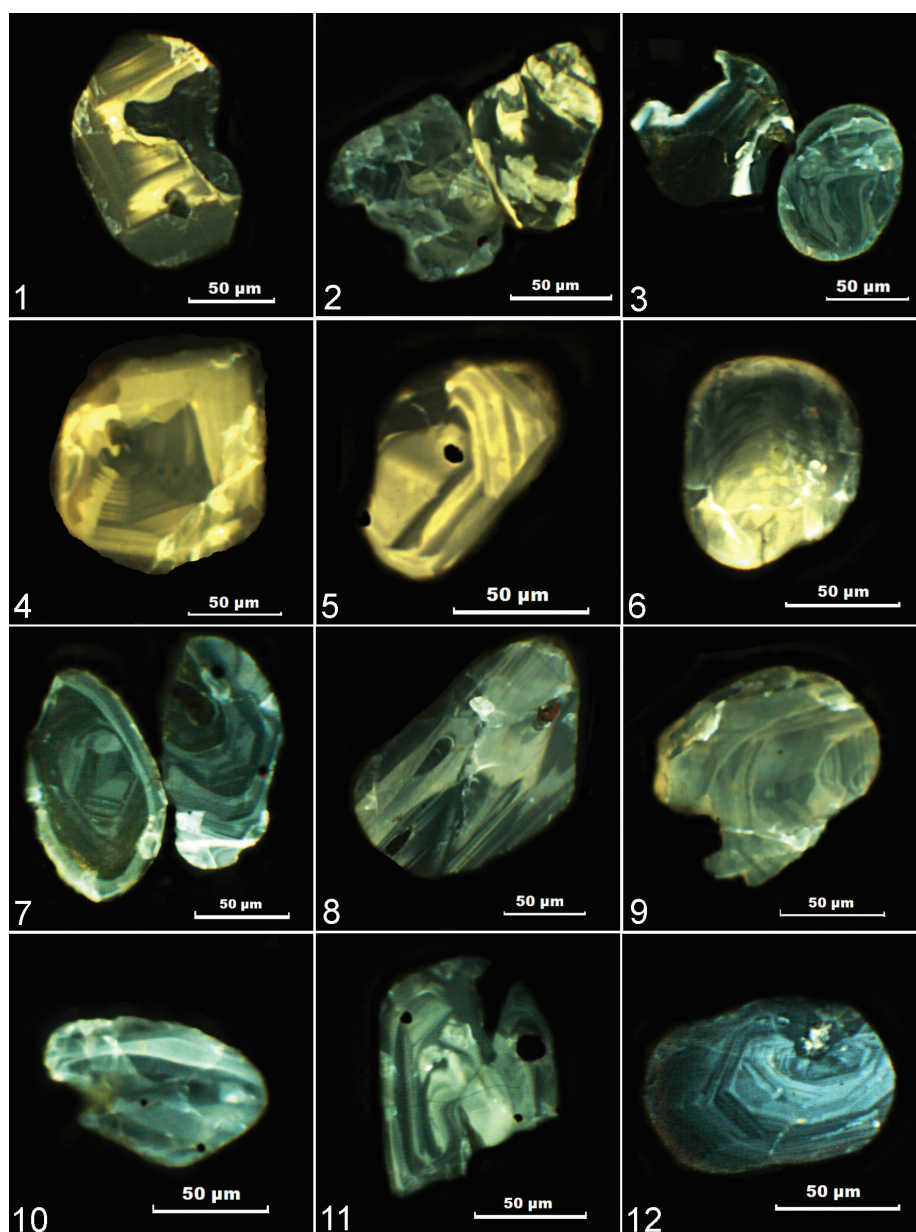


Рис. 7. Изображения катодолуминесценции зональных кристаллов и окатанных обломков зёрен циркона мелкой фракции ($-0.25+0.10$ мм) из пробы – У-210b, карьер «Большой карьер».

Fig. 7. CL images of zonal crystals and rounded fragments of zircon grains from the fine fraction ($-0.25+0.10$ mm) of sample – P-210b, Bol'shoi Kar'er quarry.

Следует отметить, что картины катодолуминесценции многих зёрен цирконов (см. рис. 16, 26, 6, 7) выглядят намного контрастней и несут часто большую информацию об истории роста и преобразованиях кристаллов, чем просто электронно-микроскопические изображения. В них часто удаётся обнаружить ядерную часть (с коричневым свечением), зоны и сектора роста, следы растворения и регенерации.

По цвету катодолуминесценции среди описанных выше 17 зёрен можно выделить типы цирконов: с голубым (зёрна – 2, 4–6, 8–10, 12, 14, 16),

жёлтым (1, 7, 11, 13, 15, 17) свечением. Треть цирконов обладают жёлтой катодолуминесценцией, а две трети – серо-голубой. В части зёрен циркона (4, 12) с серо-голубым свечением наблюдаются зоны и пятна с ярко-белым свечением. Ростовые зоны цирконов, отличающиеся повышенным содержанием U и Th, на картинах катодолуминесценции выглядят тёмными. Т.е. в составе цирконов часть примесей являются активаторами катодолуминесценции, а другая часть её – «гасителями» (Краснобаев и др., 1988).

Катодолюминесцентное изучение зональности цирконов перед определением их возраста является традиционным. Выявляется ориентировка зерен, расположение ядерной части, секториальности и ростовых зон. Затравочная ядерная часть кристалла может по возрасту даже на многие сотни млн. лет отличаться от периферийной части кристалла. Перед этим необходимо выявить морфологические, структурные, типохимические и спектроскопические критерии, позволяющие правильно выявить и отобрать на определение возраста все разновидности циркона, возможно представляющие несколько источников сноса из нескольких материнских пород.

Для большей статистики наблюдений катодолюминесценции предприняты исследования средней по размеру фракции шлиховых проб ($-0.25 + 0.10$ мм), в которой циркон содержится в количестве 40–60 %. В результате получены изображения еще 85 зёрен циркона из пяти других проб (У-210b, С-214b, С-215b, П-201b, П-202b), по 11–20 изображений зёрен в каждой пробе (см. рис. 6, 7). Итого получено 102 изображения катодолюминесценции зёрен циркона.

Статистические характеристики несколько изменились, во всей выборке оказалось 26 зёрен с жёлтым свечением (25 %, большая часть из которых с магматической ростовой зональностью), 31 зерно (30 %) обнаружили яркое пятнистое свечение (метаморфические), остальные зёрна (45 %) имеют серовато-голубое свечение различной интенсивности (отображающее ростовую магматическую зональность кристаллов). Соотношение выделенных разновидностей циркона в отдельных пробах различаются: так, в пробах П-201b и С-215b оказалось минимальное количество зёрен с жёлтым свечением.

Возраст циркона

В Геологическом институте Кольского НЦ РАН впервые проведены изотопно-геохронологические U-Pb исследования 9 зёрен циркона проявления Ичетью (Макеев и др., 2014) согласно стандартной методике (Баянова, 2004). Проанализированы две представительные шлиховые пробы У-211 и П-201 из двух обнажений по р. Умбе и р. Пижме, отстоящих друг от друга на расстояние 8 км. Сходные U-Pb возрастные данные по цирконам из двух проб позволяют предположить, что источник циркона во всем проявлении единый (табл. 5 и рис. 8).

Источником циркона в тяжёлом шлихе конглобрекций могут быть древние редкометалльные ме-

тасоматиты и породы кристаллического фундамента, не выходящие на дневную поверхность Тимана. Согласно общепринятым геохимическим критериям (Grimes et al., 2009; Hoskin, Schaltegger, 2003), по Th/U, U/Yb, U/Yb – Hf и U/Yb – Y соотношениям изученные разности циркона (см. табл. 2, рис. 9) принадлежали магматическим континентальным комплексам пород.

Особенности состава, морфологии и возраста циркона позволяют определить источник этих кристаллов в проявлении Ичетью.

1. Изотопные U-Pb определения возраста цирконов проявления Ичетью отразили широкий разброс возраста отдельных зёрен в интервале от 2247 до 1478 Ма с разницей 700 Ма в пределах раннего-среднего протерозоя.

2. Раннепротерозойские цирконы часто изометричные с коэффициентом удлинения (Ку) от 1.0 до 1.6, со слабо выраженной внутренней зональностью содержат 60–210 г/т Th; 20–320 г/т U; 30–180 г/т Yb. Цвет зёрен этих цирконов матово-белый, коричневый.

3. Мезопротерозойские цирконы имеют короткопризматический облик с Ку от 1.6 до 2.4 и хорошо выраженную тонкую ритмичную внутреннюю зональность, в среднем содержат несколько больше примесей: 10–720 г/т Th; 90–530 г/т U; 60–430 г/т Yb. Цвет зёрен циркона – светло-жёлтый и светлорозовый. Наибольшим распространением в проявлении Ичетью пользуются именно светло-розовые цирконы.

4. Наиболее вероятным источником изучаемых цирконов являются породы фундамента Среднего Тимана, так как ни один из кольских магматических и метаморфических локатипов циркона (Каулина, 2010; Скублов и др., 2012; и др.) не подходит под типоморфные особенности цирконов проявления Ичетью. Некоторая повышенная трещиноватость зёрен циркона могла быть обусловлена стрессовым давлением, которое они испытали в процессе вертикального перемещения во флюидизатно-вулканогенном процессе при внедрении из глубоких горизонтов древнего кристаллического фундамента вместе с алмазом и другими минералами изучаемого парастерезиса в среднедевонскую морскую осадочную толщу кварцевых песчаников. Этот же вывод следует из материалов исследования типоморфных особенностей монацита, титан-ниобиевых и других минералов проявления Ичетью (Макеев, Борисовский, 2013; Макеев, Вирюс, 2013; Макеев, Дудар, 2001).

Таблица 5

Изотопные U-Pb данные для циркона из конглобрекций проявления Ичетью

Table 5

U-Pb isotopic data on zircon of the Ichet'yu occurrence

№№ Зерен	Навеска (мг)	Содержание, ppm		Изотопный состав свинца ¹⁾			Изотопные отношения и возраст, Ma ²⁾			Rho
		Pb	U	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	
1	0.30	48.9	97.0	2493	6.8128	4.0385	8.15941	0.418004	2247	0.80
2	0.40	25.4	64.9	1774	8.3213	3.8867	5.06559	0.326415	1841	0.91
3	0.50	16.4	41.1	467	7.3806	3.3370	4.57669	0.312215	1737	0.83
4	0.30	27.3	92.8	1472	9.8036	4.4219	3.24781	0.254478	1479	0.61
5	0.30	27.0	57.5	1146	6.5691	5.7699	7.69287	0.406319	2238	0.88
6	0.50	15.0	33.3	1209	6.7812	5.9665	7.20182	0.392826	2185	0.90
7	0.30	48.1	110.9	1299	7.5624	3.6344	5.84643	0.353630	1985	0.81
8	0.30	17.7	45.9	1943	8.3032	4.3693	5.12148	0.329226	1956	0.75
9	0.40	30.4	101.4	1055	9.2768	5.3658	3.46136	0.265216	1521	0.83

Примечание. Зёрна 1–4: проба У-211, р. Умба; зерна 5–9: проба П-201, р. Пижма. ¹⁾ Все отношения скорректированы на холостое загрязнение 0.08 нг для Pb и 0.04 нг для U и масс-дискриминацию 0.12 ± 0.04 %. ²⁾ Коррекция на примесь обыкновенного свинца определена на возраст по модели Стейси и Крамерса (Stacey, Kramers, 1975).

Notes. Grains 1–4: sample U-211, Umba River; grains 5–9: sample P-201, Pizhma River. ¹⁾ All ratios are corrected to blank pollution (0.08 ng Pb and 0.04 ng U) and mass discrimination (0.12 ± 0.04 %). ²⁾ The common lead is corrected according to (Stacey, Kramers, 1975).

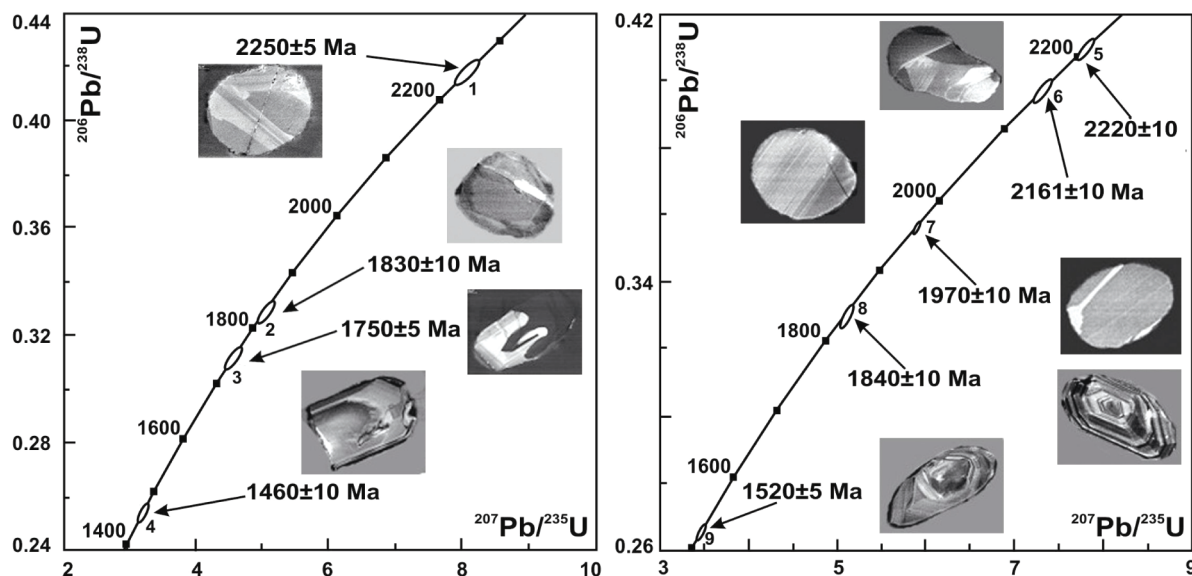
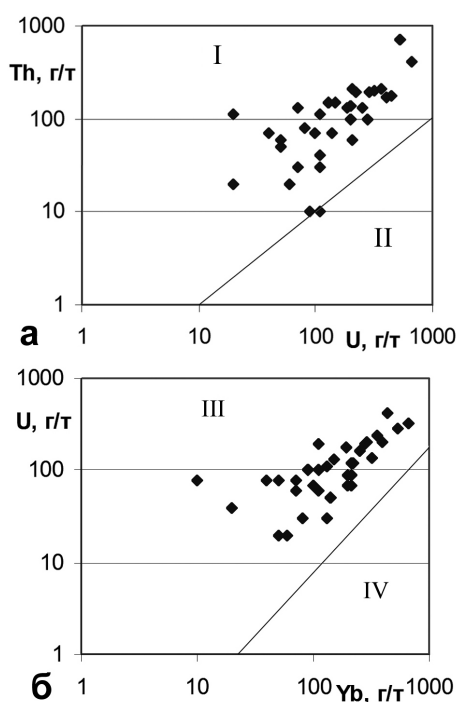


Рис. 8. U-Pb диаграмма с конкордией для цирконов проявления Ичетью:
а – проба У-211 (р. Умба), б – проба П-201 (р. Пижма)

Fig. 8. U-Pb plot with concordia for zircons of the Ichet'yu occurrence:
а – sample U-211 (Umba River), б – sample P-201 (Pizhma River).



Обсуждение результатов

Трудно представить, чтобы огромные массы циркона (тысячи и сотни тысяч тонн) были перенесены ветром или морскими течениями за тысячи километров в направлении от Кольского региона или Урала, образовав Пижемское циркон-титановое месторождение и вышележащее алмаз-золото-редкометалльно-редкоземельно-титановое проявление Ичетью. Морфологические особенности цирконов, а именно средняя окатанность и хорошая сохранность позволили предположить ближний источник их сноса. При этом направление перемещения рудных масс вертикальное, а не латеральное.

Проведенные минералого-геохронологические исследования позволяют предположить, что фундамент Среднего Тимана (наиболее вероятный источник циркона проявления Ичетью) сложен породами ранне-среднепротерозойского возраста и, вероятно, является продолжением архангельского PR подвижного пояса. Таким образом, Архангельская AR-PR линейная структура, ориентированная в северо-западном направлении, имеет продолжение под Мезенскую синеклизу и Средний Тиман. Логично предположить, что и Архангельская алмазоносная провинция, пространственно связанная с PR подвижным поясом, имеет продолжение на Среднем Тимане. Здесь на севере Вольской гряды также известны три кимберлитовые труб-

Рис. 9. Соотношение Th/U (а) и U/Yb (б) в цирконах проявления Ичетью, свидетельствующие о магматическом (поле I) и континентальном (поле III) их происхождении (Hoskin, Schaltegger, 2003; Grimes et. al., 2009).

Fig. 9. Th/U (a) and U/Yb (b) ratios in zircons of the Ichet'yū occurrence of magmatic (field I) and continental (field III) origin (Hoskin, Schaltegger, 2003; Grimes et. al., 2009).

ки и алмазоносное проявление Ичетью (Макеев, Дудар, 2001). И здесь, как и на севере Восточно-Европейской платформы в Архангельской алмазоносной провинции, алмазоносность противоречит правилу Клиффорда, так как фундамент сложен породами PR, а не только AR возраста.

Методические основы современных исследований цирконов изложены в монографии Т.В. Каулиной (2010) и «Атласе текстур циркона» (Corfu et al., 2003). Судя по результатам исследований С.Г. Скублова с соавторами (2012), которые обобщили свои (Кольский регион) и мировые данные по составу эклогитовых цирконов, цирконы проявления Ичетью не являются производными эклогитовых пород. По изотопии углерода ичетюских алмазов и парагенезису минералов-спутников (включений в алмазах) нами установлено, что алмазы являются производными эклогитовой мантии (Макеев, Дудар, 2001; Макеев и др., 2005). Минералогический анализ шлихов алмазоносных конглобрекций (Ичетью) выявил отрицательную корреляцию между количеством циркона в шлихе и алмазоносностью этой породы. Таким образом, циркон, находящийся в парастерезисе с алмазом в конглобрекциях Ичетью, не является его прямым минералом-спутником. Циркон с жёлтой и голубой катодолюминесценцией явно не является минералом-спутником алмаза.

Наиболее близкие результаты по составу цирконов с высоким содержанием Y+REE получены С.Г. Скубловым с соавторами (2011), которые изучали цирконы Балтийского щита. В двух зёрнах (одно из кварцевого сиенита, а другое из пегматитовой жилы в эклогитах) получены значения $\Sigma(Y+REE)$, близкие к 15–17 мас. %. В них отмечается низкая корреляция с содержанием фосфора, полагая диаграмма соотношения лёгких и тяжёлых HREE, концентрация этих аномальных компонентов только в краевых каймах. Результаты расчётов возраста показывают свекофенскую (1800–1880 млн. лет) ак-

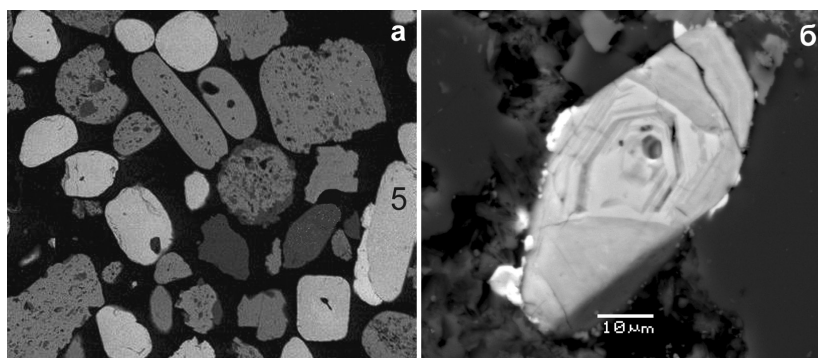


Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение (BSE) полированного брикета (тяж. фр.) пробы У-211b (–0.25+0.10 мм) (а) и зёрна циркона в титановой руде (б):

а – зерно циркона (5) в сростании с наростами ксенотима в ассоциации с титановыми минералами (лейкоксенном, рутилом, псевдорутилом), проявление Ичетью; б – зерно циркона с плёнкой ксенотима в лейкоксен-кварцевой руде Пижемского титанового месторождения.

Fig. 10. BSE images of polished briquette (heave fraction) of sample U-211b (–0.25+0.10 mm) (a) and zircon grain from titanium ore (b):

а – zircon grain (5) intergrown with a xenotime film in assemblage with Ti minerals (leucoxene, rutile, pseudorutile), Ichet'yu occurrence; б – zircon grain with a xenotime film in the leucoxene-quartz ore the Pizhemy sky titanium deposits.

тивизацию минералообразования, выразившуюся в появлении новообразованных тонких кайм на более древних цирконах, так как ядерная часть зёрен даёт возраст в 2400 млн. лет. Авторы считают эти уникальные компоненты циркона изоморфной примесью, но не связывают их с ксенотимовой компонентой. Именно это отличает балтийские цирконы от ичетьюских.

В научной литературе по геохимии цирконов (Федотова и др., 2008; Corfu et al., 2003 и др.) существует понятие «гидротермальные цирконы», кристаллизация которых связывается с магматическими расплавами, насыщенными флюидами. В составе таких цирконов обычно наблюдаются повышенные концентрации редких земель и некоторое обогащение лёгкими РЗЭ. В среднетиманском регионе широко распространены лампрофиры и карбонатиты (Макеев и др., 2008), насыщенные летучими компонентами и содержащие акцессорный циркон. Возможным источником необычного по составу циркона могли быть подобные породы. Определить возраст таких разновидностей циркона не представляется возможным из-за нарушения уран-свинцовых соотношений в процессе метамиктного распада кристаллической структуры минерала.

Известно, что ксенотим нередко образует тонкую плёнку на поверхности кристаллов циркона (Corfu et al., 2003), и эти два минерала часто на-

ходятся в одной парагенетической ассоциации. Подобные парагенетические образования циркона с плёнкой ксенотима часто обнаруживаются в ореолах вокруг кимберлитовых тел в Архангельской алмазодонной провинции (Соболев и др., 2003). Эти два парагенетических минерала являются минералами-индикаторами при поисках кимберлитовых тел. Можно предположить, что дополнительный прогрев пород в процессе метаморфизма осадочных толщ, содержащих зёрна циркона с выявленной выше зональностью и высоким содержанием иттрия, тяжёлых лантаноидов и фосфора приводит к диффузии этих компонентов к краевым частям зёрен циркона с образованием плёнок ксенотима. Несколько таких зёрен циркона с плёнкой ксенотима были обнаружены нами ранее в пробе У-211b (рис. 10), а также в титановых песчаниках Пижемского месторождения.

Заключение

Морфология, внутреннее строение (зональность и секториальность) зёрен циркона выявлены с помощью электронной микроскопии (режимы BSE и цветной катодолюминесценции). Округлая «зрелая» окатанная форма зёрен и обломков кристаллов циркона со срезанными эрозией зонами роста и краевыми каймками наклёпа свидетельствуют о частом соударении этих зёрен в процессе флюи-

дизатно-вулканогенного переноса из глубоких частей древнего кристаллического фундамента. Изотопные U-Pb определения возраста цирконов проявления Ичетью отразили широкий разброс возраста отдельных зёрен в интервале от 2247 до 1478 Ма в пределах раннего-среднего протерозоя, что, вероятно, свидетельствует о продолжении под Средним Тиманом протерозойского подвижного пояса и Архангельской алмазоносной провинции.

Катодолуминесценция более ста зёрен циркона позволила выявить три разности по типу свечения: цирконы с жёлтым свечением (25 %), цирконы с серо-голубым свечением (75 %) и в составе последней группы – цирконы (30 %) с пятнистым белым нерегулярным свечением; именно эти цирконы содержат уникально высокие примеси «ксенотимовой компоненты». Активаторами катодолуминесценции являются тяжёлые лантаноиды, дефекты решётки, а гасителями – U и Th.

По составу примесей все цирконы проявления Ичетью относятся к одному близкому геохимическому типу (магматическому континентальному), но их можно разделить две совокупности: цирконы с очень высоким содержанием примесей (n–10n мас. %) и цирконы с низким содержанием примесей (0.0n–0.n мас. %). Почти четверть выборки – это цирконы с высоким содержанием «ксенотимовой» компоненты (2–4 % в отдельных зонах роста). Редко встречаются малаконы (ямагучилиты) с ещё более высоким содержанием 20–55 % «ксенотимовой» компоненты, отличающиеся поликристаллической текстурой, метамиктным строением, нерегулярной пятнистой белой катодолуминесценцией. По сути дела это промежуточные по составу члены ряда циркон-ксенотим с гетеровалентной схемой изоморфизма $Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow Y^{3+}(HREE) + P^{5-}$. Наличие в составе этой циркониевой фазы уникально высокого содержания иттрия, тяжёлых лантаноидов, скандия, гафния выводит её в разряд особо ценного редкометалльного минерального сырья.

Геохимия циркона изучена на оборудовании ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.2115.2014/К на 2014–2016 гг., а также проектов IGCP-SIDA 599 и НИР ИГЕМ РАН № 72-8 «Эволюция россытеобразующих систем в процессе литогенеза: от мобилизации вещества до россыпей дальнего сноса».

Литература

Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 2004. 174 с.

Гусева Н.С., Скублов С.Г. Геохимия породообразующих и акцессорных минералов пород панозерского санукитоидного комплекса // Зап. РМО. 2011. № 4. С. 9–26.

Каулина Т.В. Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. 144 с.

Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов: свойства, геологические приложения. М.: Наука, 1988. 150 с.

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. 2014. № 6. С. 568–576.

Макеев А.Б., Баянова Т.Б., Борисовский С.Е., Жиличева О.М. Состав, изотопный U-Pb возраст и источник циркона полиминерального проявления Ичетью (Средний Тиман) // Зап. РМО. 2014. № 6. С. 9–18.

Макеев А.Б., Борисовский С.Е., Жиличева О.М. Типоморфизм циркона из конглобрекций Ичетью // Тез. Всерос. конф. «Рудообразующие процессы: от генетических концепций к прогнозу и открытию новых рудных провинций и месторождений». М.: ИГЕМ РАН, 2013. С. 217.

Макеев А.Б., Борисовский С.Е. Типоморфизм и источники титановых и ниобиевых минералов проявления Ичетью, Средний Тиман // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2013. № 2. С. 30–37.

Макеев А.Б., Вирюс А.А. Монацит проявления Ичетью (состав, морфология, возраст) // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2013. № 3. С. 10–15.

Макеев А.Б., Дудар В.А. Минералогия алмазов Тимана. СПб: Наука, 2001. 336 с.

Макеев А.Б., Дудар В.А., Самарова Г.С. Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Пижемское титановое месторождение (Республика Коми): аспекты геологического строения и освоения // Рудник будущего. 2012. № 1(9). С. 16–24.

Макеев А.Б., Иванух В., Обыден С.К., Иванников П.В., Брянчанинова Н.И. Взаимоотношение алмаза и карбонадо (катодолуминесценция и изотопия) // Георесурсы. 2005. № 2. С. 34–37, 40.

Макеев А.Б., Лебедев В.А., Брянчанинова Н.И. Магматиты Среднего Тимана. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 348 с.

Скублов С.Г., Березин А.В., Бережная Н.Г. Общие закономерности состава цирконов из эклогитов по редким элементам применительно к проблеме возраста эклогитов Беломорского подвижного пояса // Петрология. 2012. Т. 20. № 5. С. 470–494.

Скублов С.Г., Золотарева Г.С. Геохимия циркона из коры выветривания гранитов Павловского выступа, Воронежский кристаллический массив // Зап. РМО. 2012. № 1. С. 115–121.

Скублов С.Г., Лобач-Жученко С.Б., Гусева Н.С. Гембицкая И.М., Толмачева Е.В. Распределение редкоземельных и редких элементов в цирконах из миаскитовых лампроитов Панозерского комплекса Центральной Карелии // Геохимия. 2009. № 9. С. 958–971.

Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мыскова Т.А., Астафьев Б.Ю. Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 6. С. 792–799.

Соболев В.К., Макеев А.Б., Кисель С.И., Брянчанинова Н.И., Филиппов В.Н. Новые индикаторные признаки пород, вмещающих кимберлиты. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 60 с.

Федотова А.А., Бибикова Е.В., Симакин С.Г. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // Геохимия. 2008. № 9. С. 980–997.

Corfu F., Hancher J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. Atlas of Zircon Textures // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. P. 469–500.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements. 2007. № 3. P. 43–50.

Grimes C. B., John B.E., Cheadle M.J., Mazdab F.K., Wooden, J.L., Swapp, S., Schwartz, J.J. On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere // Contrib. Mineral. Petrol. 2009. V. 158. P. 757–783.

Hoshino M., Watanabe Y., Murakami H., Kon Y., Tsunematsu M. Formation process of zircon associated with REE-fluorocarbonate and niobium minerals in the Nechalacho REE deposit, Thor Lake, Canada // Res. Geol. 2012. V. 3. P. 1–26.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. P. 27–62.

Ishihara S. Chemical evolution of zircons in the Paleogene Naegi granite, Central Japan // Res. Geol. 2008. V. 58. P. 423–427.

Levskii L.K., Skublov S.G., Gembitskaya I.M. Isotopic-geochemical study of zircons from metabasites of the Kontokki dike complex: age of regional metamorphism in the Kostomuksha structure // Petrology. 2009. № 17(7). P. 69–683.

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

Page F.Z., Fu B., Kita N.T., Fournelle J., Spicuzza M.J., Schulze D.J., Viljoen F., Basei M.A.S., Valley J.W. Zircons from kimberlite: New insights from oxygen isotopes, trace elements, and Ti in zircon thermometry // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 3887–3903.

Stacey J.S. and Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // Earth and Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. № 2. P. 207–221.

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 151. P. 413–433.

Поступила в редакцию 2 июня 2015