ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

> Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук Скублов Сергей Геннадьевич

Санкт-Петербург 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ4
ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНА ПО СОДЕРЖАНИЮ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ10
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГЛАВА 3. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ26
3.1 Массивы щелочных пород с редкоземельной минерализацией Украинского щита26
3.1.1 Ястребецкий массив сиентиов
3.1.2 Азовский массив сиенитов
3.1.3 Пержанский массив щелочных гранитов
3.1.4 Октябрьский массив сиенитов40
3.2 Катугинский массив щелочных гранитов43
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЦИРКОНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ46
4.1 Особенности состава циркона из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией, расположенных на Украинском щите46
4.1.1 Особенности состава редких элементов в цирконе из Ястребецкого массива46
4.1.2 Особенности состава редких элементов в цирконе из Азовского массива70
4.1.3 Особенности состава редких элементов в цирконе из Пержанского массива83
4.1.4 Особенности состава редких элементов в цирконе из Октябрьского массива90
4.2 Особенности состава редких элементов в цирконе из Катугинского месторождения
ГЛАВА 5. РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ЦИРКОНЕ112
5.1 Расплавные включения в цирконе из Азовского массива112
5.2 Расплавные включения в цирконе из Ястребецкого массива131
5.3 Расплавные включения в цирконе из Октябрьского массива
ГЛАВА 6. ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНА 137
6.1 U-Pb датирование циркона из щелочных массивов с редкоземельной минерализацией

6.1.1 U-Pb датирование циркона из Ястребецкого массива137
6.1.2 U-Pb датирование циркона из Азовского массива139
6.1.3 U-Pb датирование циркона из Октябрьского массива140
6.2 Изотопный состав кислорода в цирконе142
6.2.1 Изотопный состав кислорода в цирконе из Ястребецкого массива143
6.2.2 Изотопный состав кислорода в цирконе из Катугинского месторождения144
ГЛАВА 7. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОСТАВА ЦИРКОНА ПО РЕДКИМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ146
7.1 Общие закономерности состава по редким элементам циркона из исследуемых массивов с редкоземельной минерализацией146
7.2 Общие закономерности состава по редким элементам циркона из различных типов пород
ЗАКЛЮЧЕНИЕ180
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
ПРИЛОЖЕНИЕ

введение

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.).

В настоящее время, благодаря совершенствованию техники и методики микроанализа, появились новые возможности в изучении структурно-химической неоднородности циркона (Zircon, 2003; Harley, Kelly, 2007). 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.). Фактический материал по составу циркона из пород различного генезиса, накопленный к началу XXI столетия, позволил выделить специфические геохимические особенности состава циркона магматического происхождения (Hoskin, Schaltegger, 2003). Установлен набор признаков, по которым можно разделять циркон из различных типов магматических пород – например, кимберлитов, гранитоидов и т.п. (Belousova et al., 2002; и др.). Были установлены типовые геохимические характеристики циркона метаморфического генезиса – например, характерные особенности состава циркона из эклогитов (Rubatto, 2002; Скублов и др., 2012). Кроме того, сравнительно недавно был выделен особенный «гидротермально-метасоматический» тип циркона (Hoskin, 2005; и др.), заметно отличающийся повышенным содержанием неформульных для циркона элементов (REE, Y, Nb, Ti, Ca 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 минерализации В состав рудной щелочных пород И становится входит 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. Циркон в них достигает повышенного содержания в породе и является рудным минералом. В России к разряду

уникальных относится Катугинское редкометалльное месторождение, связанное со щелочными гранитами, в котором циркон также выступает рудным минералом. Особенности состава по редкоземельным элементам циркона редким И ИЗ редкометалльных (в том числе, редкоземельных) месторождений, связанных с массивами щелочных пород, остаются недостаточно изученными, по сравнению с цирконом из других пород. На сегодняшний день отсутствие необходимого объема аналитических данных по составу циркона из массивов щелочных пород и связанных с ними уникальных редкометалльных месторождений, полученных современными локальными методами, не позволяет в полной мере перейти к решению фундаментальной проблемы эволюции состава циркона как индикатора условий формирования месторождений и установлению минералого-геохимических признаков рудоносности рассматриваемых объектов.

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 цирконе из Азовского массива исследовались в образцах, предоставленных В 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 включениях в нем (более 130 анализов) осуществлялось на SEM JEOL JSM-6510LA с EDS JED-2200 (JEOL) в ИГГД РАН (аналитик О.Л. Галанкина). Кроме того, циркон из Ястребецкого массива (10 анализов) был дополнительно исследован в Мюнхенском государственном университете им. Людвига-Максимилиана на ЕРМА 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 микротомография (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.

Защищаемые положения.

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

2. 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.

3. 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.

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.

Bo введении обсуждаются актуальность работы, ее цели и задачи и 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 О изотопные системы) исследованию циркона. В главе 7 обсуждаются общие закономерности в распределении редких элементов в цирконе из массивов щелочных пород (сиенитов и щелочных гранитов) 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: ХХV и ХХVIII молодежные научные конференции, 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, О.Л. Галанкиной (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) и Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.2115.2014/К на 2014-2016 гг. Геохимические особенности циркона изучены на оборудовании ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНА ПО СОДЕРЖАНИЮ РЕДКИХ Элементов

Циркон является весьма распространенным акцессорным минералом, присутствующим почти во всех типах изверженных пород, а также во многих метаморфических и осадочных породах. Его широкая распространенность и способность реагировать на различные геологические процессы образованием новых генераций или перекристаллизацией уже существующих с сохранением изотопно-геохимической «памяти» об условиях кристаллизации делает его одним из наиболее востребованных минералов при изучении того или иного геологического объекта.

Исследование распределения редких и редкоземельных элементов в цирконе локальными методами (LA-ICP-MS, SIMS и ряд других), широко вошедшими в арсенал геохимических методов за последние десятилетия, совместно с изучением структуры и морфологии этого минерала, является крайне важным для установления условий генезиса как самого циркона, так и вмещающей его породы, и необходимым дополнением для корректной интерпретации получаемых возрастных данных.

Очень подробный обзор особенностей морфологии циркона, разнообразия текстурных характеристик и внутреннего строения, наблюдаемых в цирконе, приведен во множестве публикаций, среди которых следует отметить обобщающие работы (из зарубежных – ставший уже классическим атлас текстур циркона (Corfu et al., 2003); из отечественных – (Каулина, 2010). Локальным изотопно-геохимическим исследованиям непременно предшествует детальное изучение препаратов циркона методами электронной микроскопии: изображений циркона в обратно-отраженных электронах (BSE) и катодолюминесценции (CL). BSE изображение позволяет не только выявить включения других минеральных фаз в цирконе, но посредством фазового контраста (интенсивность изображения в BSE прямо пропорциональна средней атомной массе циркона в соответствующей точке) зафиксировать изменение состава циркона (например, увеличение содержания неформульных элементов-примесей) и получить дополнительную информацию по эволюции состава циркона. СL изображение отражает изменение содержания в цирконе элементов, отвечающих за эффект люминесценции (U, Th, Dy, Sm, Eu, Tb, Y и ряд других), но, кроме того, дает определенную информацию о дефектности кристаллической решетки циркона (Corfu et al., 2003). Именно совместный анализ BSE и CL изображений циркона дает наиболее полную информацию о внутреннем строении циркона, позволяет выделять его генерации даже в пределах одного зерна, является необходимым инструментом для предварительной типизации и последующей

интерпретации генезиса циркона. Анализ BSE- и CL-изображений циркона, как правило, предшествует изотопно-геохимическому исследованию циркона, а в сочетании с полученными изотопно-геохимическими и геохимическими данными служит основой для интерпретации полученной информации.

Ниже по литературным данным будут рассмотрены основные типы внутреннего строения циркона и соответствующие им особенности состава по редким и редкоземельным элементам, а также приведена терминология, используемая в работе в дальнейшем.

Особенности внутреннего строения циркона. В настоящее время предполагаются различные механизмы роста циркона – рост из расплава, из флюида и этих обеих фаз (Rubatto, 2017). рост циркона при участии Для циркона. кристаллизующегося из магматического расплава, характерна ростовая осцилляционная (или осцилляторная) зональность. заключающаяся В чередовании тонких концентрических полос темного и светлого оттенка, лучше всего проявленном на изображении циркона в CL (центральная часть зерна циркона на рис. 1.1а). Природа возникновения этой зональности до сих пор остается дискуссионной (Hoskin, 2000). Следует отметить, что в цирконе магматического генезиса ростовая осцилляционная зональность может и отсутствовать, например, такое отмечено в случае циркона из основных пород. Кроме того, возможен рост циркона из расплава с проявлением других типов зональности, уверенно распознаваемых на изображении циркона в CL – секториальной, мозаичной, «ёльчатой» и других типов зональности (Corfu et al., 2003; Каулина, 2010).

Примечательной особенностью циркона является его способность «дорастать». В случае попадания ксеногенного циркона в магматический расплав новая генерация магматического циркона может расти вокруг чужеродного ядра, при этом в обеих разновидностях наблюдается ростовая осцилляционная зональность, как правило, не согласующаяся между собой (рис. 1.1а). При наложенном метаморфизме магматический циркон обрастает каймами (оторочками), заметно отличающимися от центральных частей (ядер) циркона изображением в СL. При этом, как правило, в CL- и BSE-изображениях фиксируется четкая граница, отделяющая кайму от центральной части зерна. Возможный специфический «изъеденный» характер этой границы говорит о произошедшем частичном растворении (оплавлении?) центральной части (ядра) циркона перед дорастанием каймы. Наличие в метаморфических каймах (оторочках) ростовой осцилляционной зональности косвенно указывает на существование расплава при кристаллизации этих кайм. Такое возможно в условиях гранулитовой и амфиболитовой

фаций метаморфизма, параметры которых допускают присутствие расплава помимо метаморфического флюида. Известны примеры, когда в одном зерне циркона наблюдается до двух-трех генераций кайм вокруг ядра циркона магматического генезиса, связанных с разновозрастными этапами метаморфизма, а также с наложенными метасоматическими процессами (например, Скублов и др., 2013). Каймы, связанные с гидротермально-метасоматическими процессами, и другие домены циркона наиболее контрастно различаются в CL- и BSE-изображениях. Обрастание циркона каймами может происходить, в том числе, в магматическую стадию (Lopez-Sanchez et al., 2015).



Рис. 1.1. Изображение циркона в CL (а-в) и BSE (г, д). Рисунки заимствованы из: a) Rubatto, 2017; б) Vonlanten et al., 2012; в) Spandler et al., 2005; г) Corfu et al., 2003; д) Каулина, 2010.

Помимо ростовых структур, прослеживаемых во внутреннем строении циркона, современные методы исследования (SEM, TEM и др.) позволяют наблюдать нарушения (изменения) «нормальной» ростовой зональности и внутренней структуры циркона, фиксируемые в CL- и BSE-изображениях. Под измененным цирконом понимается частичное нарушение первичного внутреннего строения ранней генерации циркона с появлением участков циркона, контрастно различающихся в CL и BSE и отличающимися химическим составом (Rubatto, 2017). Изменение первичного циркона происходит в результате воздействия процессов замещения/перекристаллизации, заключающихся в изменении химического состава уже существующего циркона и протекающих, как правило, при субсолидусных условиях при активном участии флюида и/или флюидонасыщенного расплава (Rubatto, 2017). Морфология и формы образования замещенного/перекристаллизованного циркона весьма разнообразны.

Экспериментальные исследования и изучение природного циркона показали, что процессы изменения первичного циркона могут идти двумя способами (Geisler et al., 2007 и ссылки в работе): а) в цирконе с нарушениями кристаллической структуры, вызванными автооблучением, структурная и химическая перестройка происходит в результате диффузионно-реакционных процессов в присутствии водных флюидов. Водные фазы проникают внутрь и «катализируют» структурную перестройку циркона. Появляются наноразмерные поры, обычно возрастает содержание таких элементов как Са, Al и Fe, активно протекает вынос флюидами радиогенного Pb, вхождение которого в кристаллическую структуру циркона крайне затруднено; б) в цирконе с неповрежденной кристаллической структурой подобные вторичные изменения состава и структуры могут образовываться путем протекания двойного процесса растворения-переосаждения (dissolution-reprecipitation) с при взаимодействии водным флюидом и/или флюидонасыщенным расплавом. Измененные области циркона могут содержать микронные поры и включения урановых, ториевых и иттриевых фаз, первоначально присутствующих В виде твердых растворов. Зачастую ЭТИ два процесса перекристаллизации циркона протекают совместно, разделить степень их влияния не представляется возможным.

На рис. 1.16 изображена кайма циркона, которая образовалась не в результате дорастания вокруг магматического ядра, а в результате перекристаллизации ранее кристаллизовавшегося магматического циркона путем механизма растворенияпереосаждения (Vonlanthen et al., 2012). Описаны случаи, когда сосуществуют одновозрастные (в пределах погрешности датирования) метаморфические каймы – внутренняя кайма является результатом перекристаллизации ядра циркона, внешняя кайма – уже результат дорастания (Скублов и др., 2012).

Процессы перекристаллизации/замещения в цирконе в присутствии водных флюидов и/или флюидонасыщенных расплавов приводят к появлению специфических участков циркона со сложным внутренним строением (рис. 1.1в и рис. 1.1г, д), отличающихся извилистыми зонами и прожилками неправильной формы, срезающими первичную ростовую зональность, проникающими внутрь «затеками» вещества внешних зон и наличием пористых или богатых включениями областей циркона (Каулина, 2010, Скублов и др., 2010). Эти области измененного циркона, как правило, контрастно отличаются от неизмененного первичного циркона более темным оттенком в BSEизображении, коррелирующим со значительным изменением состава циркона – вхождением широкого спектра неформульных элементов-примесей. Способность к такого рода изменению состава возрастает у циркона с нарушенной структурой: либо вследствие

частичной или полной **метамиктности** циркона – повреждении кристаллической решетки альфа-частицами, испускаемыми при радиоактивном распаде изотопов U и Th, присутствующими в цирконе с момента его кристаллизации (Makeeв, 1981), либо механической трещиноватости или пластической деформации (Reddy et al., 2007). Поэтому метамиктность циркона является причиной появления в составе циркона элементов-примесей, хотя нельзя исключать усиление процесса метамиктизации структуры циркона по мере изменения его химического состава. Существует определенная положительная корреляция между содержанием в цирконе элементовпримесей и его степенью кристалличности. Это соотношение, также как и данные рамановской и ИК-спектроскопии, носит качественный характер. Количественная оценка степени метамиктности циркона требует специальных методов исследования (XRD, EBSD и др.).

Существует точка зрения, что при высоких параметрах метаморфизма, помимо роста новой генерации циркона, происходит перекристаллизация циркона предшествующей генерации (захваченного детритового или циркона магматического протолита, Hoskin, Black, 2000). Нельзя исключать, что конечным результатом перекристаллизации циркона при высоких параметрах метаморфизма является полная перекристаллизация первичного циркона, и что циркон из высокометаморфизованной породы, не имеющий признаков ростовой зональности, является результатом полной перекристаллизации ранее образованного циркона, а не роста новой генерации. Авторы (Hoskin, Black, 2000) допускают возможность перекристаллизации циркона в твердом состоянии по механизму твердофазной диффузии без участия флюида. Возможность перекристаллизации циркона в твердом состоянии привлекается как дополнительный механизм, приведший к изменению изотопно-геохимических параметров циркона из ультравысокобарических метагранитов Дабиешаня (Xia et al., 2010).

Следует отметить, что перекристаллизация циркона происходит не только на постмагматических этапах, наложенном метаморфизме и гидротермальнометасоматических процессах, а также в позднемагматическую стадию при воздействии на циркон остаточных магматических расплавов (Pidgeon, 1992, и ссылки в работе).

Особенности состава циркона. Циркон – тетрагональный ортосиликат циркония (ZrSiO₄), в котором изолированные кремнекислородные тетраэдры (SiO₄) связаны объединенными ребрами и вершинами с додекаэдром ZrO₈. Полиэдры ZrO₈ объединяют ребра, образуя зигзагообразные цепи вдоль оси b, в то время как вдоль оси c ребра объединяются с SiO₄-тетраэдрами, образуя цепи с чередующимися полиэдрами SiO₄ и ZrO₈ (Harley, Kelly, 2007). Эти наборы цепочек разделены каналами, или пустотами,

которые свободны в чистом, чаще всего искусственном, цирконе, но в цирконе, образованных в естественных условиях, эти каналы, как правило, заполнены примесями.

В состав циркона могут входить многие элементы, чаще всего в небольших количествах (содержание до 1000 ppm) входят: Hf, U, Th, REE, P, Nb, Ti, Ta, Ca, Fe, Al, Ba, Be и др. Однако некоторые из них, например такие элементы как, Hf, реже U, Th, REE могут составлять значительную долю (в среднем до 3 мас. %). Данные элементы входят в структуру в результате изоморфизма, заменяя катионы Zr^{4+} и/или Si⁴⁺ (Hoskin, Schaltegger, 2003). Катионные замещения в одной или в обеих позициях, которые, стоит отметить, приводят к наименьшему деформационному эффекту кристаллической решетки циркона и являются преимущественными, часто встречаемыми в природе. Однако существует кристаллохимическое ограничение для изоморфного замещения, основанное на величине ионного радиуса химических элементов.

Ионный радиус Zr^{4+} в октаэдрической координации составляет 0.084 нм, а Si⁴⁺ в тетраэдрической координации – 0.026 нм. Таким образом, наиболее значимые замещения происходят с Zr^{4+} в октаэдрической координации на Hf⁴⁺ (ионный радиус 0.083 нм), его содержание обычно не превышают 3 мас. % и в среднем составляет 1.73 % (Speer et al., 1980). Нf в цирконе образует непрерывный изоморфный ряд с Zr (Ramakrishnan et al., 1969) и собственную минеральную фазу – гафнон (HfSiO₄). Поэтому Hf для циркона считается формульным элементом-примесью. В отношении U и Th такой определенности нет. С одной стороны, существуют «аналоги» циркона для этих элементов – торит (ThSiO₄) и коффинит (USiO₄), с другой – непрерывный изоморфный ряд, как в случае с Hf, не наблюдается. Поэтому, как правило, Th и U относят к **неформульным элементам-примесям** для циркона, наряду с другими элементами (Hanchar, 2015). U⁴⁺ (0.10 нм), Th⁴⁺ (0.105 нм) и Ti⁴⁺ (0.074 нм) замещают Zr⁴⁺, но, как правило, в гораздо меньшем количестве, чем Hf. Так, содержание U в цирконе, как правило, составляет до 5000 ppm, содержание Th – менее 1000 ppm, Ti – менее 120 ppm (Harley, Kelly, 2007; Федотова и др., 2008).

Циркон, значительно обогащенный Hf, U и Th встречается нередко, тогда как циркон, содержащий в себе Y и REE в количестве, превышающем допустимые значения, менее известны (Скублов и др., 2011а). Гетеровалентное изоморфное замещение Zr^{4+} близким по ионному радиусу Y³⁺ и REE³⁺ проходит с компенсацией заряда, заменой атома Si⁴⁺ в тетраэдре пятивалентным ионом, в качестве которого, например, может выступать P⁵⁺: REE³+P⁵⁺ \rightarrow Zr⁴⁺+Si⁴⁺ (Hoskin, Schaltegger, 2003). Таким образом, ионы трехвалентных элементов Y (ионный радиус) 0.102 нм и REE от La (0.116 нм) до Lu (0.098 нм) входят в кристаллическую решетку циркона, при этом способность элемента внедряться в структуру циркона возрастает с уменьшением ионного радиуса от легких лантаноидов (LREE) к тяжелым (HREE). REE (особенно HREE и Ce⁴⁺) при кристаллизации из расплава являются высокосовместимыми по отношению к циркону, что определяется близкими значениями их ионных радиусов с ионным радусом Zr^{4+} (Hanchar, Van Westrenen, 2007). Подобный механизм, обеспечивающий возможность присутствия значительного количества ионов Y и геохимически близких к нему тяжелых REE в кристаллической решетке циркона, является механизмом изоморфного замещения циркона ксенотимом (YPO₄) (Hoskin, Schaltegger, 2003; Harley, Kelly, 2007; Федотова и др., 2008; и др.). Однако детальное исследование природного циркона отмечает, что компенсация заряда трехвалентного иона Y и REE не всегда осуществляется за счет P⁵⁺ (Rayner et al., 2005).

Содержание Y в цирконе обычно составляет 10-5000 ppm, суммарное содержание REE – 100-2500 ppm (Harley, Kelly, 2007). Содержание этих элементов иногда достигает аномальных значений, например, до 96000-98000 ppm в каймах циркона из флюидопроницаемых зон Фенноскандинавского щита (Скублов и др., 2011а). REE сконцентрированы в локальных доменах и зонах изменения зерен циркона, отличающихся контрастно-темной окраской в BSE-изображении (Скублов и др., 2011а). Высокое содержание Y (до 5 мас. % Y_2O_3) было выявлено в метамиктном цирконе из метаосадков далрадианского комплекса в Шотландии, ассоциирующих с ксенотимом и образованного при интенсивной низкотемпературной флюидной переработке пород (Hay, Dempste, 2009). Механизм гетеровалентного замещения, подобный механизму вхождения Y и REE в структуру циркона, возможен для трехвалентного иона скандия: $Sc^{3+}+P^{5+}\rightarrow Zr^{4+}+Si^{4+}$ (Halden et al., 1993). Более сложная схема гетеровалентного изоморфизма предложена для Nb и Ta: REE³⁺+(Nb,Ta)⁵⁺→2Zr⁴⁺ (Еськова и др., 1959).

Циркон широко используется для реконструкции условий образования вмещающих его магматических и метаморфических пород (Harley, Kelly, 2007). Благодаря своей физико-химической устойчивости и очень низком коэффициенте диффузии катионов, циркон сохраняют отпечатки событий, происходивших с ними с момента его кристаллизации (Cherniak, Watson, 2003).

Недавние исследования (Schulz et al., 2006; Harley, Kelly, 2007) показывают, что содержание U и Th и отношение Th/U в цирконе в основном отражает характеристики материнских пород или локальной среды образования, особенно это касается магматического циркона, кристаллизовавшегося за счет расплава при активном участии флюида. Отношение Th/U является геохимическим критерием, позволяющим определить условия генезиса циркона (Belousova et al., 2002; Rubatto, 2002; Corfu et al., 2003; Hoskin, Schaltegger, 2003). Для циркона магматического происхождения характерно повышенное

отношение Th/U (более 0.5) (Hoskin, Schaltegger, 2003). По результатам исследования циркона из различных типов магматических пород Th/U обычно находится в интервале 0.1-1, а может достигать и большего значения (100-1000) в цирконе из щелочных пород al., 2002). Для циркона метаморфического и гидротермально-(Belousova et метасоматического происхождения, как правило, характерны более низкие значения Th/U отношения, менее 0.01 и менее 0.1 соответственно (Hoskin, Schaltegger, 2003). Однако для циркона гидротермального происхождения Th/U отношение характеризуется большей вариабельностью, чем предложенные (Hoskin, Schaltegger, 2003) и поэтому является ненадежным показателем гидротермального циркона. Установленная сравнительно недавно комплексная зависимость величины Th/U отношения от температуры кристаллизации циркона, степени фракционирования расплава и валового состава породы также накладывает ограничение на использование Th/U отношения в качестве однозначного критерия отличия циркона магматического и метаморфического генезиса (Kirkland et al., 2015). Для циркона метаморфического генезиса из UHT пород установлено высокое значение Th/U отношения, как в цирконе из магматических пород. Это связано с распадом монацита в UHT породах, вследствие чего высвобождается Th, захватываемый метаморфогенным цирконом (Rubatto, 2017).

Вхождение Ті в циркон, особенно если он сформировался в равновесии с рутилом и кварцем, обеспечивает использование циркона в качестве геотермометра. Однако такой метод следует использовать с некоторой осторожностью для некоторых типов пород (Watson et al., 2006). Кроме того, использование Ті-термометра считается некорректным при высоком (существенно выше 50 ppm) содержании Ті в цирконе.

Характеристики распределения REE в структуре циркона также могут выступать как индикаторы условий его образования. В связи с большим объемом накопленных аналитических данных по содержанию и распределению REE в цирконе, установлены основные характеристики геохимического состава циркона различного генезиса (магматического, метаморфического, «гидротермально-метасоматического» (последний термин широко используется в зарубежной литературе). Так, например, для магматического циркона характерен сильно дифференцированный спектр распределения редкоземельных элементов с увеличением их содержания от LREE к HREE, при общем сравнительно невысоком содержании REE, а также наличие четко выраженной положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалий (Rubatto, 2002; Hoskin, Schaltegger, 2003; Hanchar, Van Westrenen, 2007; Скублов и др., 2012; и др.).

Типовые спектры распределения REE в цирконе различного генезиса приведены ниже. Гранулитовый циркон имеет много сходных черт по геохимии REE с типичным

магматическим цирконом (рис. 1.2а), что объясняется наличием расплава при температурах гранулитовой фации в момент его кристаллизации.



Рис. 1.2. Типовые спектры распределения REE в цирконе магматического и метаморфического генезиса (а) и «гидротермально-метасоматическом» цирконе (не залитые значки на графиках б, в). Рисунки заимствованы из: а) Каулина, 2010; б) Hoskin, Schaltegger, 2003; в) Скублов и др., 2010.

Для метаморфического циркона амфиболитовой фации свойственно умеренное понижение всего спектра REE (для HREE в большей степени, чем для LREE) с выполаживанием Се- и Еu-аномалии (Балашов, Скублов, 2011; и др.). Содержание HREE во многом определяется совместной кристаллизацией с гранатом – так называемый «эклогитовый» спектр» (Rubatto, 2002; Bingen et al., 2004). С.Г. Скубловым с соавторами (Скублов и др., 2012) в результате обобщения большого массива данных по составу циркона комплексов мира общие ИЗ эклогитовых выявлены закономерности, заключающиеся в аномально пониженном содержании Th (в среднем не больше 3 ppm) и величины Th/U отношения (в среднем 0.03), значительно пониженном содержании всего спектра REE (до 22 ppm) и, особенно, LREE (менее 2 ppm), пониженном содержании Y (в среднем 34 ppm), U (100 ppm), P (41 ppm) и повышенным – Hf (в среднем 11400 ppm). Спектр распределения REE в цирконе из эклогитов отличается четко выраженным пологим распределением HREE; отсутствием или слабо выраженной отрицательной Euаномалией; сильно редуцированной положительной Ce-аномалией (Ce/Ce* в среднем 11); «корытообразным» провалом в легкой части спектра REE, доходящим до появления отрицательной Nd-аномалии. Установленные закономерности распределения редких и редкоземельных элементов в цирконе из эклогитов универсальны, они не зависят от типа породы (метабазиты, метаультрабазиты, гнейсы) и величины давления (эклогиты высокого и сверхвысокого давления). Комплексное использование этих признаков позволяет уверенно отличать эклогитовый циркон от циркона магматического генезиса и метаморфического, не связанного с высокобарическим метаморфизмом (Скублов и др., 2012).

Для гидротермально-метасоматического циркона характерен плоский спектр распределения REE, повышенные содержания LREE и других несовместимых элементов, редуцированной Се- и даже положительной Eu-аномалией (рис. 1.26, в), специфической структурой, например, т.н. структура «крылья птицы» (Hoskin, Schaltegger, 2003; Скублов, 2005).

Наличие Се- и Еu-аномалий, является важным критерием для оценки условий кристаллизации циркона. Величина Се-аномалии в первую очередь контролируется фугитивностью кислорода в исходной магме, т.е. является унаследованной от расплава (Hoskin, Shaltegger, 2003). Поскольку Се существует в двух валентных состояниях: Ce³⁺ (ионный радиус 0.114 нм) и Ce⁴⁺ (0.097 нм), то положительная Се-аномалия объясняется тем, что Ce³⁺ окисляется до Ce⁴⁺ и ведет себя подобно Zr⁴⁺, он входит в структуру циркона по схеме изовалентного изоморфизма и является наиболее предпочтительным по сравнению с остальными LREE (Schulz et al., 2006). Кроме того радиус иона Ce⁴⁺ близок к ионному радиусу HREE, вследствие чего расчетное значение коэффициента распределения циркон/расплав для Ce⁴⁺ на несколько порядков выше, чем для Ce³⁺ (Hinton et al., 1991). Стоит отметить, что в магматических системах преобладает Ce³⁺, однако в окислительных условиях появляется Ce⁴⁺ (Hoskin, Schaltegger, 2003).

Сосуществующие положительная Се- и отрицательная Еu-аномалии является весьма характерным для циркона магматического генезиса. Отрицательная Eu-аномалия – еще одна важная характеристика для циркона магматического происхождения, которая наблюдается в сочетании с положительной Се-аномалией. Eu также существует в двух валентных состояниях: Eu³⁺ (ионный радиус 0.107 нм) и двухвалентном Eu²⁺ (0.125 нм).

 Eu^{2+} имеет слишком больший ионный радиус, что затрудняет его изоморфизм с Zr⁴⁺ (0.084 нм), поэтому в цирконе обычно наблюдается Eu³⁺. Величина Eu-аномалии зависит от фугитивности кислорода в среде кристаллизации циркона (Schulz et al., 2006). Наличие Eu-аномалии в гидротермальном цирконе некоторыми авторами (Pelleter et al., 2007) считается отражением химического состава флюида, а не эволюцией окислительновосстановительных условий. Кроме того, считается, что отрицательная Eu-аномалия является результатом фракционной кристаллизации полевого шпата, главным образом, плагиоклаза (Rubatto, 2002; Hoskin, Schaltegger, 2003).

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методики исследования состава циркона. Препаратами для исследования циркона всеми аналитическими методами являлись круглые шайбы из эпоксидной смолы (диаметр около 2.5 см) с помещенными в них зернами циркона. При полировке шайб зерна циркона выводились на поверхность приблизительно на половину их толщины.

Химический состав циркона по главным элементам, а также контроль наличия включений минеральных фаз и их состав проводился на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром (EDS) JED-2200 (ИГГД РАН) в режиме композиционного контраста (BSE) с приведением суммы определяемых оксидов элементов в анализах циркона к 100 %. Перед исследованием на отполированную поверхность препарата (шайбы) методом термонапыления в вакуумной камере был нанесен токопроводящий слой углерода. Подробное описание методики приводится в работе С. Рида (Рид, 1996).

Условия съемки для электронного микроскопа JEOL JSM-6510LA: ускоряющее напряжение катода 20 кВ, фокусное расстояние 10 мм; режиме низкого вакуума - 10⁻⁴ атм., диаметр пучка электронов около 3 мкм. Для анализа выбирались участки зерен без микровключений, трещин или иных явных нарушений по данным BSE-исследования. Это исключало влияние на состав циркона поздних наложенных процессов и вероятность привнесения того или иного компонента из микровключений других минералов.

Содержание редких, редкоземельных, легких и летучих элементов в цирконе, а также в расплавных включениях в цирконе было определено методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯΦ ΦTUAH) по стандартным методикам (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Характеристики съемки ионного микрозонда Cameca IMS-4f: первичный пучок ионов кислорода ($^{16}O_2^-$), ток ионов 5-7 нА, ускоряющее напряжение первичного пучка 15 кэВ. Анализируемый участок циркона, свободный от микровключений и других минералов, составляет не более 20 мкм, при малом размере расплавных включений производилось диафрагмирование первичного пучка ионного зонда, таким образом, область анализа уменьшалась до 10 мкм. Относительная ошибка измерения для большинства элементов составляет 10-15 %; порог обнаружения для различных элементов изменяется в пределах 10-15 % и в среднем составляет 5-10 ppb. Каждое измерение состояло из 3 циклов, позволяя оценить индивидуальную погрешность каждого измерения. Общее время циклов анализа в среднем составляло 30 минут. Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью титанового («Ti-in-Zrn») термометра (Watson et al., 2006). При построении

спектров распределения REE состав циркона нормировался на состав хондрита CI (McDonough, Sun, 1995).

Кроме того, содержание главных и редких элементов для двух зерен циркона из Ястребецкого массива (зерно 19 и зерно 20) были дополнительно определены электронным микрозондовым анализом на спектрометре Cameca SX-100 с волновыми спектрометрами (WDS) (Мюнхенский университет им. Людвига-Максимилиана). Съемка происходила при ускоряющем напряжении первичного пучка 15 кэВ, при токе ионов 100 нА. В качестве стандартов использовались различные природные и синтетические минералы и соединения.

Методики изотопно-геохимических исследований циркона.

U-Pb датирование циркона. Локальное (*in situ*) геохронологическое исследование циркона U-Pb методом выполнено на ионном микрозонде SHRIMP-II (ЦИИ ВСЕГЕИ) по стандартной методике (Williams, 1998). Непосредственно перед геохронологическим исследованием в ЦИИ ВСЕГЕИ была проведена съемка циркона в режиме катодолюминесценции (CL) на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500S с катодолюминесцентным детектором CLI/QUA 2. Диаметр локального участка определения U-Pb возраста не превышает 20 мкм.

Геохронологическое датирование проводилось в основном в одних и тех же точках анализа, что и определение содержания редких и редкоземельных элементов, определяемые методом SIMS. Кроме того, выбор точек для проведения анализа перед его проведением осуществлялся на основании полученных исследований зерен циркона в режиме катодолюминесценции и композиционного контраста (BSE) на электронном микроскопе. Результаты датирования циркона были обработаны с помощью программы К. Людвига Isoplot (Ludwig, 1999).

Изотопный состав кислорода в цирконе. Изотопный состав кислорода в цирконе был исследован на ионном микрозонде Cameca IMS-1280-HR (Институт геологии и геофизики Китайской академии наук) по методике, подробно описанной в (Gao et al., 2014). Исследование изотопного состава кислорода в цирконе проводилось в тех же областях (с последующим контролем на электронном микроскопе в режиме BSE), где изучалась U-Pb система и распределение редких элементов. После изотопногеохимического исследования шайба с цирконом была переполирована, чтобы удалить с поверхности циркона кислород от первичного пучка, привнесенным при предыдущим ионном зондировании. Условия съемки ионного микрозонда Cameca IMS-1280-HR: первичный пучок ионов цезия (Cs⁺), ускоряющее напряжение первичного пучка до 10 кэВ с интенсивностью ~ 2 нА, размер пучка составляет ~ 10-15 мкм (анализируемая область

имеет форму квадрата с длиной каждой стороны 10-15 мкм). Каждый анализ состоял из 20 циклов измерения с внутренней воспроизводимостью 0.25 ‰. Измеренные отношения ¹⁸O/¹⁶O были нормализованы на стандарт VSMOW (¹⁸O/¹⁶O=0.0020052). Фактор приборного фракционирования масс (IMF=2.096) определялся с помощью определения стандарта Теmora (9 анализов) и контролировался независимым измерением стандарта 91500 (2 анализа), включенный в тот же препарат.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Для исследования REE в цирконе, а также для определения степени искожения кристаллической решетки был использован спектроскопии комбинационного рассеяния (KP) (метод рамановской метод спектроскопии) по методике, описанной в (Nasdala et al., 2003). Спектры КР циркона были получены на Рамановском спектрометре Renishaw InVia (ЦКП Горного университета). Источником возбуждения служил полупроводниковый красный лазер (785 нм), спектральное разрешение составляет ~1 мкм, с каждой точки проводился пятикратный сбор спектра с установленным временем накопления спектра – 50 с. Съемка спектров проводилась как в широком диапазоне 100-2000 см⁻¹, так и в узком 900-1050 см⁻¹. Калибровка происходит по эталонному значению пика кристаллического кремния (520.5 см⁻¹). Спектры КР снимались в как точках, соответствующих точкам SIMS-анализа, так и по профилю вкрест удлинения кристаллов.

Микротомография. Изучение анатомии кристалла циркона осуществлялась с помощью компьютерной томографии, которая проводилось на рентгеновском микротомографе SkyScan1272 (ЦКП Горного университета). Для изучения одного зерна циркона было получено около 2000 пошаговых виртуальных 2D сечений кристалла, которые обрабатывались в программе DataViewer. После чего с помощью данной программы были построены трехмерные (3D) модели, воспроизводящие плотностное строение кристалла с пространственным разрешением 2.5 мкм. Чувствительность метода по плотности циркона составляет 10-15 %.

Времяпролетная масс-спектрометрия. Картирование распределения ряда редких элементов в кристалле циркона проводилось на времяпролетном масс-спектрометре TOF-SIMS⁵ в режиме Burst Alignment (ЯФ ФТИАН) (пониженное разрешение по массам и повышенное по поверхности) с разрешением 256×256 и размером первичного пучка 3 мкм (Скублов, Симакин, 2009).

Дифракции обратно рассеянных электронов. Метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) является микроструктурным методом и заключается в систематическом измерении кристаллографической ориентировки в различных точках кристалла. Метод EBSD позволяет выявлять границы зерен или субзерен и определять их

ориентировку, позволяет судить о количестве фазовых компонентов, дает исчерпывающую информацию о текстуре, позволяет проводить картографирование ориентации кристаллической решётки в образце, проводить анализ микродеформаций, а также проводить анализ дефектов микроструктуры (Миронов и др., 2005; Цельмович, 2010). Все данные в основном представляются в виде карт ориентировки кристаллов, карт распределения кристаллических фаз и т.п. Подробная методика проведения EBSD описана в статьях (Adams et al., 1993; Prior et al., 1996; Cizek, 2001).

Исследование циркона проводилось на растровом сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin с приставкой дифракции обратнорассеянных электронов Oxford Instruments HKL Channel 5 (МРЦ Нанотехнологии СПбГУ). Сканирование происходило при следующих параметрах: угол наклона образца составляет 70°, вращение производилось вокруг осей Z-X-Z^{*}, ускоряющее напряжение 20 кВ, зондовый ток 5 нА, шаг сканирования 5 мкм.

Инфракрасная спектроскопия. Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии были проанализированы зерна циркона 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 (300 сканирований). Условия съемки: разрешение 4 см⁻¹, диаметр светового луча 50 мкм. Для мелких кристаллов циркона ИК-спектры измерялись в спектральном диапазоне 1400– 3800 см⁻¹, в котором расположены полосы поглощения обертонов и комбинационных тонов колебаний связей Si–O структуры циркона (двухфононных колебаний) и полосы поглощения водородсодержащих дефектов OH_n (воды или OH-групп). Крупные отдельные кристаллы изучались в спектральном диапазоне 3800–7000 см⁻¹. Для некоторых кристаллов циркон был применен отжиг на воздухе при 700, 900 и 1200°С (60 мин).

(ФЛ) Фотолюминесцентная спектроскопия. Фотолюминесцентная спектроскопии применялась как для природного циркона, так и для отожженного на 900°C (20 мин). ФЛ-спектры воздухе при температуре регистрировались на микроспектрофотометре, состоящем из люминесцентного микроскопа «Люмам-1» и монохроматора МУМ-1 с дифракционной решёткой 600 штр./мм и линейной дисперсии прибора 3.2 нм/мм (ИГМР НАНУ). Диапазон регистрации ФЛ-спектров – 400-700 нм при УФ-возбуждении (λ =365 нм), исследование происходило при комнатной температуре.

Гомогенизация расплавных включений.

Расплавные включения медленно нагревались до максимальных температур на протяжении 6-8, иногда 13 часов и больше, перед закалкой они выдерживались в течение

2-4 часов при максимальной температуре. Скорость закалки стекол составляла не менее 1000°С/мин.

Однако определение температуры гомогенизации было сопряжено с трудностями, связанными с тем, что газовый пузырёк в расплаве на тёмном фоне полости включения удается заметить при температуре около 1000°С, при повышении температуры он обычно не уменьшается в объёме, а несколько увеличивается, что говорит о потере герметичности. В результате чего выбор температуры гомогенизации включений в диапазоне 850-1250°С был случайным. Случайный выбор температуры мог по-разному повлиять на расплавное включение и его содержимое. При температуре гомогенизации, выше его температуры консервации, увеличивается вероятность декрипитации включений, а также увеличивает концентрацию Zr и REE в стекле включений за счёт растворения минерала-хозяина (циркона) и сопутствующих фаз.

Экспериментальная гомогенизация стекол выполнялась с точностью $\pm 15-20^{\circ}$ С и проводилась без наблюдения за фазовыми изменениями в расплавных включениях. Измерение температуры гомогенизации включений происходило в основном с помощью приспособления, в котором нагревательный элемент представлял собой силитовый цилиндр (Возняк, 2007), в котором в свою очередь располагается платиновый контейнер с образцами и платинородий-платиновая ПП-термопара. Измерение температуры гомогенизации включений в диапазоне до 600°С осуществлялось с помощью камеры конструкции В.А. Калюжного с точностью $\pm 1-2^{\circ}$ С (Калюжный, 1982).

ГЛАВА 3. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Массивы щелочных пород с редкоземельной минерализацией Украинского щита

Украинский щит (УЩ) – уникальная провинция докембрийского щелочного магматизма. В этом регионе известно около 50 массивов и небольших проявлений щелочных пород (штоки, дайки), многие из них имеют редкометалльную минерализацию (рис. 3.1) (Ponomarenko et al., 2013). Преобладающее количество этих проявлений имеет протерозойский возраст и только в краевой восточной части УЩ (Приазовье) выявлены палеозойские (девонские) щелочные породы.



Рис. 3.1. Схема расположения главных массивов и проявлений сиенитов с редкометалльной минерализацией на территории Украинского щита (Кривдик, 2002) с изменениями). Геологические районы (блоки) щита: І – Северо-Западный, ІІ – Днестровско-Бугский, III – Росинско-Тикичский, IV – Ингуло-Ингулецкий, V Среднеприднепровский, VI – Приазовский. Массивы сиенитов и связанные с ними редкометалльные месторождения: 1 – Ястребенкий, 2 – Давидковский, 3 _ Великовисковский, 4 – Южно-Кальчикский и Азовский массивы, 5 – Кальмиус-Еланчикский, 6 – Октябрьский, 7 – Покрово-Киреевский, 8 – Малотерсянский, 9 – Черниговский (Ново-Полтавский), 10 – Проскуровский, 11 – Антоновский, 12 – Городницкий.

Протерозойские щелочные породы УЩ отнесены к двум разновозрастным формациям: щелочно-ультраосновной (2.0-2.1 млрд. лет) и габбро-сиенитовой (1.7-1.8 млрд. лет). **Щелочно-ультраосновная формация** представлена: Черниговским массивом (Западное Приазовье) щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов, а также жилами (дайками) карбонатитов Хлебодаровского комплекса (Восточно-Азовский регион), Проскуровским массивом (Приднестровье) миаскитовых и нефелиновых сиенитов, а также другими объектами Северо-Западной части УЩ (Ponomarenko et al., 2013).

Породы **габбро-сиенитовой формации** проявлены значительно шире и представлены в массивах нефелиновых сиенитов (Октябрьский, Малотерсянский, Покрово-Киреевский массивы) и массивах сиенитов, кварцевых сиенитов и граносиенитов (Октябрьский массив, Южно-Кальчикский плутон и Азовский массив, Коростенский плутон и Давидковский массив, Ястребецкий массив, Корсунь-Новомиргородский плутон) (Кривдик, 2002; Ponomarenko et al., 2013). В Малотерсянском, Октябрьском и Покрово-Киреевском массивах существует совмещение пород двух формаций (щелочноультраосновной и габбро-сиенитовой) (Кривдик, 2005).

В пределах УЩ давно известны обогащенные редкими элементами (Zr, Y, REE, Nb) такие нефелиновые сиениты как мариуполиты, малиньиты и ювиты Октябрьского и Покрово-Киреевского массивов, а также карбонатиты Приазовья (Черниговка). Весьма специфическими среди этих сиенитов являются щелочные и субщелочные (часто кварцсодержащие и кварцевые) сиениты, с которыми связаны богатые руды Zr и REE. Крупнейшим среди них является Южно-Кальчикский массив, к которому приурочен Азовский массив и одноименное цирконий-редкоземельное месторождение. Также большое значение придается Коростенскому плутону, с которым связан Ястребецкий массив и одноименное циркониевое месторождение. Циркон этих массивов уникален не только по своему количественному содержанию в рудовмещающих породах, по своим размерам, но и по концентрации редких и редкоземельных элементов в них. Наличие таких редкометалльных сиенитов является одной из специфических особенностей докембрийского щелочного магматизма УЩ.

Рассматриваемые сиениты распространены в трех районах (геотектонических блоках) УЩ – Приазовском (восточная его часть), на южной окраине Корсунь-Новомиргородского анортозит-рапакивигранитного плутона (Ингуло-Ингулецкий блок) и в окрестностях Коростенского плутона (Северо-Западный блок) (рис. 3.1). Наибольшее развитие эти сиениты имеют в Восточном Приазовье, где ими примерно наполовину сложен довольно крупный (площадью 330 км²) Южно-Кальчикский массив. В этом же

массиве располагается Азовский массив, сложенный щелочно-полевошпатовыми разновидностями сиенитов (Кривдик, 2002).

3.1.1 Ястребецкий массив сиентиов

Ястребецкий массив, в котором локализовано одноименном редкоземельноциркониевое месторождение, расположен на крайнем северо-западе Украинского щита, в 30 км северо-западнее Коростенского плутона в пределах Сущано-Пержанской тектонической зоны Северо-Западного мегаблока и залегает среди гранитов пержанского комплекса (Кривдик, 2002). Ястребецкий массив генетически связан с Коростенским анортозит-рапакивигранитным плутоном (Лупашко и др., 2012). Массив имеет в плане форму близкую к эллипсу и простирается в северо-западном направлении, в разрезе напоминает лополит, погружающийся в юго-восточном направлении. Площадь интрузии составляет около 4 км². Массив залегает среди зоны динамически преобразованных гранитоидов (рис. 3.2), разбурен многими скважинами, две из них имеют глубину 1.5 км и 1.0 км.



Рис. 3.2. Схема геологического строения (а) и предполагаемый разрез (б) Ястребецкого массива (Ткачук, 1987). 1 – вмещающие гранитоиды; 2 – сиениты эндоконтактовой зоны, 3 – сиениты верхней расслоенной серии; 4 – сиениты и граноснениты центрального ядра; 5 – сиениты главной расслоенной серии.

Сиениты Ястребецкого массива представлены щелочнополевошпатовыми (мезопертитовыми) разновидностями, и только в эндоконтактовых сиенитах присутствует в небольших количествах (до 5%) олигоклаз. 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 (90% и более) темноцветных минералов (геденбергит, эгирин, феррогастингсит, ферроэнденит, рибекит и аннит) (Кривдик, 2002). Характерными акцессорными минералами редкометалльных сиенитов Ястребецкого массива являются: циркон (в рудных разновидностях он становится породообразующим), флюорит, алланит, ильменит, бастнезит, паризит, бритолит, фергусонит, апатит очень редок (лишь в эндоконтактовых сиенитах он присутствует повсеместно) (Кривдик, 2002).

Изменение текстурно-структурных особенностей и минерального состава сиенитов, а также состава породообразующих минералов в разрезе центральной части массива позволили, согласно терминологии Л. Уэджера и Г. Брауна (Уэджер, Браун, 1970), установить ритмическую и скрытую расслоенность. Ритмическая расслоенность массива проявляется в чередовании лейкократовых и мезократовых сиенитов, реже наблюдаются их меланократовые разновидности или крайне меланократовые, состоящие только из темноцветных минералов (клинопироксен, амфибол, биотит). Скрытая расслоенность выражается в направленном изменении к центральному ядру массива (снизу вверх в главной расслоенной серии и сверху вниз в верхней расслоенной серии) химического состава породообразующих минералов. В этом направлении возрастает щелочность пироксенов (от геденбергита до эгирина) и амфиболов (от феррогастингсита до рибекита), уменьшается глиноземистость биотита и увеличивается содержание ортоклазового минала в щелочном полевом шпате. В этом же направлении увеличивается и количество кварца вплоть до появления граносиенитов.

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 (рис. 3.2), соответствующие последним дифференциатам магмы (Кривдик, 2002; Лупашко и др., 2012).

Эндоконтактовая часть Ястребецкого массива представлена мелкозернистыми сиенитами (до тонкозернистых сиенитов) мощностью 50-70 м. Меланократовые минералы представлены биотитом, пироксеном (геденбергитом) и амфиболом (гастингситом) (суммарно около 15%). Основным породообразующим минералом эндоконтактовых сиенитов является пертитовый калиево-натриевый полевой шпат (70%), в котором преобладает альбитовая фаза. В меньшем количестве наблюдается плагиоклаз (до 5%) и кварц (10-15%). Акцессорные минералы представлены: цирконом, флюоритом, алланитом, апатитом и др. Мелкозернистая эндоконтактовая зона массива выступает как закалочная фация сиенитов (Нечаев и др., 1986; Ткачук, 1987).

Верхняя расслоенная серия представлена средне-мелкозернистыми сиенитами, темноцветные минералы которых представлены биотитом, пироксеном геденбергитового

и амфиболом эденитового состава. Калиево-натриевый полевой шпат представляет собой пертитовые разновидности или решетчатый микроклин. В данной расслоенной серии отсутствует плагиоклаз. Акцессорные минералы остаются прежними как в эндоконтактовых сиенитах. Мощность верхней расслоенной зоны варьирует от 100-150 м до 200-250 м (Ткачук, 1987).

Переход от сиенитов верхней расслоенной серии к сиенитам центрального ядра Ястребецкого массива довольно постепенный, структура породы несколько изменяется, она становится среднезернистой, увеличивается содержание кварца; сиениты переходят в граносиениты, субщелочные разновидности амфиболов замещаются щелочными.

Центральную часть ядра составляют эгириновые и рибекитовые кварцевые сиениты. По представлениям некоторым исследователей (Ткачук, 1987; Кривдик, 2002; Лупашко и др., 2012), эгириновые кварцевые сиениты и граносиениты являются самыми последними дифференциатами сиенитовой магмы. Снизу и сверху они сменяются рибекитовыми сиенитами, которые распространены существенно шире, чем эгириновые (Ткачук, 1987). Мощность центрального ядра составляет 350-450 м. В центральной части массива сиениты имеют преимущественно средне-крупнозернистые и пегматоидные структуры (Ткачук, 1987; Кривдик, 2002).

Эгириновые сиениты располагаются несколько выше рибекитовых, что наблюдается в обнажениях в северо-западной части массива (Ткачук, 1987). Это обнажение, вероятно, приурочено к тектонически приподнятому и эродированному блоку массива. Мощность эгириновых сиенитовов составляет от 7 м (на краю массива) до 40 м (вблизи центральной части) (Ткачук, 1987).

Главная расслоенная серия (ГРС) состоит из амфиболовых, амфиболпироксеновых, амфибол-биотитовых и биотитовых от средне- и крупнозернистых до пегматоидных разновидностей, а также из щелочнополевошпатовых сиенитов. Сиениты данной серии вскрыты только скважинами (Ткачук, 1987), что вызывает затруднение в выявлении закономерностей в их смене. В массиве наблюдается груборитмичное чередование лейкократовых средне- и крупнозернистых, мезократовых среднезернистых, меланократовых крупнозернистых, а также пегматоидных разновидностей. Преобладают сиениты лейкократового И мезократового состава при незначительной роли меланократовых. Мезо- и меланократовые сиениты, чередующиеся с лейкократовыми, преимущественно развиты на глубине более 370 м, тогда как в верхней части массива преобладают лейкократовые (Нечаев и др., 1986; Ткачук, 1987).

В лейкократовых сиенитах основной структурный рисунок породы создают крупные выделения калий-натриевого пертитового полевого шпата. Крупные (до 1-3 см)

зерна полевого шпата разноориентированы, в промежутках между ними находятся более мелкие (от долей до 5-10 мм) зерна и агрегаты темноцветных минералов, кварца и циркона. При этом биотит и щелочной амфибол обычно наблюдаются в виде мелкозернистых агрегатов иногда вместе с альбитом, кварцем и кальцитом. Этот структурный тип сиенитов преобладает в верхней части массива (Нечаев и др., 1986).

В мезо- и меланократовых сиенитах темноцветные минералы характеризуются более четким идиоморфизмом по отношению к полевому шпату, размер зерен амфибола и пироксена в мезо- и меланократовых сиенитах значительно увеличивается (до 3 см) по сравнению с таковыми в лейкократовых сиенитах. В мезократовых сиенитах наблюдается преимущественной приуроченности тенденция к темноцветных минералов К интерстициям зерен полевого шпата. Исключение составляют некоторые обогащенные феррогастингситом пегматоидные сиениты, В которых размеры кристаллов феррогастингсита и полевого шпата примерно одинаковые и достигают 5-7 см. В мезократовых сиенитах, как и в лейкократовых, не наблюдается определенно направленной ориентировки породообразующих минералов. Однако в меланократовых сиенитах начинает проявляться слабая, а в некоторых случаях и отчетливая, плоскостнолинейная ориентировка феррогастингсита. В крайне меланократовых шлирах, состоящих из темноцветных минералов, четко выражена директивность (Нечаев и др., 1986). Мощность слоев сиенитов разной зернистости и переменного минерального состава изменяется от нескольких до 10-20 м. Суммарная мощность вскрытой бурением главной расслоенной серии около 1000 м (Ткачук, 1987).

Установленные закономерности изменения состава сиенитов Ястребецкого массива, их текстурно-структурных особенностей и состава породообразующих минералов свидетельствуют о том, что кристаллизация массива происходила от краев к центру, от кровли сверху вниз (верхняя расслоенная серия) и от подошвы снизу вверх (главная расслоенная серия). На стыке верхней и главной расслоенных серий кристаллизовался остаточный расплав эгирин-рибекитовых кварцевых сиенитов и граносиенитов центрального ядра (Ткачук, 1987). Сиениты Ястребецкого массива рассматриваются (Кривдик, 2002) как продукты кристаллизационной дифференциации трахитовой магмы (производной от базальтовой), а послойные залежи циркониевых и редкоземельных руд как кумулятивные образования.

Что касается источника Y-REE-Zr – руд, то считается (Нечаев и др., 1986; Кривдик и др., 2002), что рудные образования возникли в результате магматической дифференциации сиенитового расплава в магматических камерах по механизму расслоенных интрузий. Тем не менее, высокие концентрации рудных компонентов

вынуждали исследователей искать внешние источники, в результате чего возникла гипотеза комплексного источника рудных минералов: основная масса руд образовалась на этапе магматической кристаллизации, при этом обогащение расплава редкими элементами происходило за счет мантийных флюидов, однако прямые следы воздействия мантийных флюидных потоков обнаружены не были.

В Ястребецком массиве имеется несколько богатых цирконом кумулятивных послойных рудных залежей («горизонтов») мощностью до нескольких метров в интервале 1050-550 м, составляющих одноименное месторождение.

Циркон довольно равномерно распределен в мелкозернистых эндоконтактовых сиенитах, где его содержание близко к среднему содержанию по массиву (0.2-0.3 %). Верхняя расслоенная серия и сиениты центрального ядра обеднены цирконом, где резко преобладают лейкократовые и кварцевые сиениты. Крайне неравномерное распределение циркона характерно для нижней дифференцированной части массива, в котором ритмически чередуются лейко- и мезо-, меланократовые сиениты с участками относительного обогащения и обеднения цирконом. Хотя какой-либо определенной зависимости содержания циркона в породах от количественного соотношения темноцветных и светлых минералов не наблюдается: циркон встречается как в лейкократовых, так и в мезо- и меланократовых сиенитах. Тем не менее, структурная роль темноцветных минералов и циркона в сиенитах подобна. Как и темноцветные минералы, циркон при его низком содержании выделяется в виде мелких кристаллов преимущественно в промежутках между крупными зернами калий-натриевого полевого шпата. Для лейкократовых сиенитов можно говорить о его тенденции к выделению совместно с биотитом и амфиболом, хотя встречаются его самостоятельные обособления. Этот «интерстициальный» циркон выглядит более идиоморфным, чем ассоциирующие с ним темноцветные минералы. Кристаллы циркона часто включены в мелкозернистый агрегат биотита или амфибола, а также в более крупные кристаллы пироксена или феррогастингсита (Нечаев и др., 1986).

Вместе с отмеченными выше закономерностями в распределении циркона и изменении его структурной роли установлены также некоторые зависимости морфологии и анатомии кристаллов от положения вмещающей породы в массиве. В мелкозернистых эндоконтактовых сиенитах размер кристаллов циркона по {001} обычно составляет доли миллиметра (чаще всего 0.1-0.3 мм) и не превышает 1.5 мм. Кристаллы сильно вытянутые. В средне- и крупнозернистых сиенитах центральной части массива размеры кристаллов циркона значительно увеличиваются (до 0.5-1.0 см по {001}). По сравнению с цирконом эндоконтактовых сиенитов наблюдается значительное уменьшение удлинения кристаллов.

Здесь нередко появляются изометрические бипирамидальные кристаллы. Габитус кристаллов циркона сиенитов центральной части массива мало изменяется с глубиной, наблюдается некоторое увеличение размеров кристаллов и их утолщение, чаще появляются кристаллы бипирамидального габитуса.

Для всех разновидностей циркона присуща зональность, наиболее отчетливо проявляющаяся в средне- и крупнозернистых сиенитах центральной дифференцированной части массива. В процессе роста кристаллы циркона захватывали инородные включения калий-натриевого полевого шпата и бритолита. Бритолит обычно замещается алланитом (по периферии зерен) и паризитом или бастнезитом. Кристаллы циркона обычно разбиты грубыми трещинами, некоторые из них залечены флюоритом, карбонатом и гидроксидами железа (Нечаев и др., 1986).

Возраст циркона из сиенитов Ястребецкого массива первоначально был определен по ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb отношению методом термоионной эмиссии как 1720±40 млн. лет (Кривдик и Ткачук, 1990; Нечаев и др., 1986); позднее он был уточнен локальным методом LA-ICP-MC как 1772±6 млн. лет по 8 точкам (данные Е. Белоусовой, университет Маккуори, Австралия; результат датирования опубликован в работе (Шеремет и др., 2012б) без приведения каких-либо изображений зерен циркона с привязкой точек анализа и первичных изотопно-геохимических аналитических данных).

3.1.2 Азовский массив сиенитов

Азовский массив и расположенное в нем одноименное цирконий-редкоземельное месторождение локализованы в восточной части Приазовского геоблока УЩ и приурочены к Азовской структуре Володарского массива, являющегося составной частью сложнопостроенного полифациального Южно-Кальчикского сиенит-граносиенитового массива (рис. 3.3) (Мельников и др., 2007). Володарский массив имеет форму лополита, донная часть которого замыкается на глубине 3-4 км, площадь массива 170 км². Образование массива произошло в палеопротерозое в течение длительной магматической фазовой дифференциации, что обусловило появление многочисленных разновидностей пород от основного до субщелочного состава. Массив сформировался в течение четырех интрузивных фаз. Установлена следующая последовательность фаз: габбро-сиениты \rightarrow сиениты \rightarrow кварцевые сиениты \rightarrow граносиенит-граниты. Азовский массив образовался в сиенитовую фазу становления Володарского массива и приурочен к узлу пересечения тектонических зон меридионального, северо-западного и субширотного простирания (Есипчук, 1990; Щербак и др., 2008).

Азовская интрузия образует шток, в плане имеющая амебообразное неправильной формы тело (площадью около 4 км²) с многочисленными «заливами» в окружающие породы (рис. 3.3). Тело вытянуто в направлении северо-запад – юго-восток и имеет размеры до 1250 м по длинной оси и до 1000 м – по короткой (Шеремет и др., 2007), изучено бурением на глубину 300-350 м.



Рис. 3.3. Схема геологического строения (а) и разрез (б) Азовского массива (Волкова и др., 2001). 1 – однородные сиениты щелочнополевошпатовые оливин-пироксен-амфиболовые; 2 – пятнистые сиениты щелочнополевошпатовые оливин-пироксен-амфиболовые; 3 – однородные сиениты щелочноземельные пироксен-амфиболовые; 4 – пятнистые сиениты щелочноземельные пироксен-амфиболовые; 5 – сиениты щелочноземельные амфиболовые 6 сиениты такситовые нерасчлененные; 7 _ с кварцем; сиениты щелочнополевошпатовые кварцсодержащие; 8 – сиениты щелочнополевошпатовые оливин-пироксен-амфиболовые рудовмещающие такситовой текстуры; 9 – кварцевые сиениты; 10 – биотит-гастингситовые сиениты; 11 – сиениты гранитизированные; 12 – мезокайнозойские отложения; 13 – линия разреза.

Азовский шток представляет собой зональную интрузию, представленную кварцевыми биотитовыми сиенитами; сиенитами амфиболовыми и пироксенамфиболовыми; щелочно-полевошпатовыми сиенитами оливин-пироксеновыми и оливинпироксен-амфиболовыми (Мельников и др., 2007) (рис. 3.3). Породы часто имеют неоднородную окраску и текстуру (пятнистая, такситовая) (Волкова и др., 2001). Массив характеризуется значительной перемежаемостью выделенных разновидностей пород, как по вертикали, так и по латерали, в их последовательности нет резких границ, некоторые разновидности сиенитов часто переслаиваются (Волкова и др., 2001; Мельников и др., 2007).

Центральная часть массива сложена светло-серыми, белыми и розовато-серыми неравнозернистыми кварцевыми биотитовыми сиенитами, содержащими до 10-15 %

кварца (Мельников и др., 2000). Среди них выделяют два структурных типа: крупнозернистые и пегматитовые. Пегматитовые кварцевые сиениты существенно неоднородны по структуре и текстуре, они преобладают в юго-западной части тела. Крупнозернистые кварцевые сиениты сравнительно однородные, распространены в югозападной части тела. Данные сиениты образуют внутреннюю зону рудной структуры. Реже встречаются амфибол-биотитовые сиениты. Почти со всех сторон кварцевые сиениты облекаются преимущественно такситовыми щелочно-полевошпатовыми оливинпироксен-амфиболовыми, оливин-амфиболовыми, пироксен-амфиболовыми неравнозернистыми и пегматоидными сиенитами зеленовато-серого и темно-серого цвета, амфиболом темноцветная часть представлена которых высокожелезистыми (феррогастингсит), оливином (фаялит), пироксеном (геденбергит, ферросилит), слюдой (аннит) и, возможно, вторичным биотитом. Экзоконтакт такситовых сиенитов в общих чертах повторяет очертания центральной части Азовской структуры, видимая мощность пород колеблется от 200 до 400 м. К периферии структуры такситовые сиениты сменяются толщей слабо обособленных друг от друга пятнистых и такситовых щелочноземельных и щелочно-полевошпатовых кварцеодержащих и бескварцевых пироксен-амфиболовых, амфиболовых, биотит-амфиболовых, оливин-амфиболовых неравнозернистых и пегматоидных сиенитов зеленовато-серой, серой и розовато-серой окраски. Экзоконтакт этой пачки пород тоже в общих чертах повторяет очертания центрального тела Азовской структуры (Шеремет и др., 2007). Контакты всех описанных типов пород имеют падение под различными углами к центру структуры, что и позволило ряду авторов (Кривдик и др., 2000) высказать мнение о расслоенности пород, слагающих Азовскую структуру, и магматическом генезисе руд.

В строении Азовского массива также обнаружена вертикальная геохимическая (скрытая) зональность (Шеремет и др., 2007), выраженная: в росте отношения суммы редкоземельных элементов и иттрия (La+Ce+Y+Yb) к цирконию от подрудных пород к рудовмещающим и надрудным; в уменьшении снизу вверх содержания суммарного железа, титана, магния и марганца; в увеличении в этом же направлении содержания кремния, алюминия, щелочей.

Рудоносными породами являются «такситовые» сиениты, расположенные в экзоконтакте тела лейкократовых сиенитов (Волкова и др., 2001), в них выделяют два типа руд: цирконий-редкоземельные руды (главный тип руд) и циркониевые руды (Шеремет и др., 2012б). Редкоземельные руды сконцентрированы в т.н. главном рудном теле, но имеются и маломощные тела, которые могут быть отдельными самостоятельными кумулятивными образованиями или же апофизами главного рудного тела. При этом

следует отметить, что рудоносные редкоземельные сиениты приурочены только к собственно «сиенитовой части» разрезов, где вмещающие сиениты представлены щелочно-полевошпатовыми разновидностями с железистыми, но не щелочными, фемическими минералами (геденбергит, гастингсит, аннит, фаялит). Рудные сиениты залегают как среди меланократовых (преимущественно), так лейкократовых (чаще всего чисто циркониевых) разновидностей в безрудных сиенитах.

Сиенитовая Азовская интрузия, с которым связано одноименное комплексное редкоземельное месторождение, является типичным показателем многостадийного формирования субщелочного-щелочного магматизма. Согласно исследованиям (Кривдик и др., 2000; Панов, Панов, 2000; Шеремет и др., 2012б) сиениты Азовского массива являются продуктами кристаллизации остаточного расплава. Формирование циркониевых и цирконий-редкозмельных руд Азовского месторождения происходило в процессе кристаллизационной дифференциации сиенитового расплава в магматических камерах по механизму расслоенных интрузий. Согласно другой гипотезе (Мельников и др., 2000) основная доля руд сформировалась на этапе магматической кристаллизации, при этом процесс обогащения расплава рудоносными элементами происходило, в том числе, и за счет восходящих потоков мантийных флюидов (Мельников и др., 2000).

По комплексу аналитических данных в Азовском месторождении, как уже было отмечено выше, выделяют два типа руд: цирконий-редкоземельные руды – главный тип геометризированный разведочными скважинами, И циркониевые руд, руды, располагающиеся на удалении от контакта с кварцевыми биотитовыми сиенитами (Лупашко и др., 2012). Рудные минералы представлены редкометалльными силикатами (циркон, алланит, чевкинит, иттриалит, редкоземельными фосфатами (бритолит, монацит, апатит), карбонатами (бастнезит). Содержание рудных минералов в рудных телах достигает 5-10%, а суммарное содержание рудных компонентов в среднем колеблется от 0.10 до 0.50% для REE₂O₃; от 0.10 до 0.80% для ZrO₂ (Шеремет и др., 2012б). Особенностью редкоземельных минералов Азовского месторождения является повышенное содержание иттрия и лантана. Наиболее высокие их содержания отмечаются в бритолите и алланите (Волкова и др., 2001).

Циркон образует обильную вкрапленность в виде включений в кристаллах амфибола и щелочного полевого шпата, изредка наблюдаются скопления и незакономерные сростки кристаллов. В рудных телах его содержание достигает 50 %, а в безрудных интервалах составляет менее 0.5 %. В богатых участках циркон образует иногда мономинеральные шлировые или линзоподобные выделения, но большая его часть в промышленных концентрациях неравномерно рассеяна во всем объеме месторождения.
Выделены два морфологических типа кристаллов циркона: І тип – короткопризматические кристаллы с доминирующим развитием бипирамиды {331} с зональным строением кристаллов и II тип – длиннопризматические кристаллы с преобладанием бипирамиды {111}, практически лишенные включений. Циркон первой разновидности содержит многочисленные включения минералов: первичные – торит, пирохлор, бритолит, апатит; вторичные – магнетит, амфибол, слюда, бастнезит, сидерит и др. (Мельников и др., 2000; Мельников и др., 2007).

Возраст пород Володарского массива, частью которого является Азовскии шток, первоначально был определен методом термоионной эмиссии как 1808±16 млн. лет – возраст пород первой фазы и 1792±22 млн. лет – возраст пород четвертой фазы (Щербак и др., 2008). Впоследствие возраст циркона из сиенитов Азовского массива был определен локальным методом LA-ICP-MS как 1805±7 млн. лет (данные Е. Белоусовой, Университет Маккуори, Австралия, опубликованы в работе (Шеремет и др., 2012б) без приведения каких-либо изображений зерен циркона с привязкой точек анализа и первичных изотопно-геохимических аналитических данных).

Азовский массив имеет большое сходство с Ястребецким массивом, который можно рассматривать в качестве его петрологического прототипа (Мельников и др., 2000). Сиениты этих массивов рассматриваются как продукты кристаллизационной дифференциации трахитовой магмы (производной от базальтовой), а послойные залежи циркониевых и редкоземельных руд – как кумулятивные образования (Кривдик, 2002). Сиениты Ястребецкого массива за исключением закалочных эндоконтактовых фаций являются исключительно щелочнополевошпатовыми (безплагиоклазовыми) и в этом отношении Ястребецкого массива подобно сиенитам Азовского. В обоих объектах обнаружена чрезвычайно высокая железистость (85-100%) темноцветных минералов, которые представлены фаялитом, геденбергитом и феррогастингситом, аннитом, биотитом, и повышенные содержания циркония и лантаноидов. Хотя в Ястребецком месторождении не были обнаружены богатые руды редкоземельных элементов и иттрия, однако здесь были найдены бритолит, алланит и бастнезит, то есть минералы, которые являются типичными для редкоземельных и цирконий-редкоземельных руд Азовского месторождения (Кривдик и др., 1982).

Однако 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, вероятно, происходила интенсивнее и в гранитоидно-пегматитовом направлении.

3.1.3 Пержанский массив щелочных гранитов

Пержанский массив располагается в центральной части Сущано-Пержанской тектонической зоны в узле ее пересечения крупными поперечными разломами и относится к пержанскому комплексу, в состав которого входят ряд других объектов – хочинские, сырницкие, львовские граниты, граниты Лезниковского массива, а также сиенитовый Ястребецкий массив (Щербаков, 2005; Куприянова, Шпанов. 2011).

Пержанский массив субщелочных гранитов локализован севернее Коростенского плутона, в его отдаленном экзоконтакте, в Северо-Западном мегаблоке УЩ (рис. 3.4) (Куприянова, Шпанов. 2011). Массив имеет согласную структуру в плане имеют полукольцевую или серповидную форму размером 750×600 м (Куприянова, Шпанов. 2011).

К породам Пержанского массива относятся специфические разновидности гранитов, имеющие гнейсовидную текстуру и испытавшие значительное влияние метасоматоза (натрий-калиевые метасоматиты), а также метасоматические и щелочные породы. Среди пержанских гранитов локализованы генетически связанные с ними натрийкалиевые метасоматиты, несущие бериллиевое и редкометалльное оруденение. Собственно пержанские граниты предыдущие исследователи рассматривали как апограниты (Металиди, Нечаев, 1983; Щербак и др., 2008; и др.).

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 акцессорных минералов (Щербаков, 2005). Пержанский гранит представляет собой породу буровато-розового, серовато-розового или светлосерого цвета, крупнозернистой, порфировидной, гнейсовидной текстуры. Гнейсовидность гранитов обусловлена ориентировкой биотита, возникшая в результате катаклаза (Щербаков, 2005). Минеральный состав гранитов (Беспалько, 1970): калишпат-пертит (50-56 %), альбит (5-20 %), решетчатый микроклин (1-10 %), кварц (25 %), биотит (5 %), иногда встречается арфведсонит, эгирин, амазонит. Состав гранита-порфира: микроклинпертита (порфиробласты) (40-41 %), окруженный кварцем (39-41 %), альбитом (11-12 %) и

микроклином (1%), изредка наблюдаются арфведсонит, рибекит, эгирин (Куприянова, Шпанов. 2011). К акцессорным минералам относятся: циртолит, флюорит, магнетит, колумбит, касситерит, вольфрамит, торит, монацит, лейкоксен, гентгельвин, фенакит, виллемит, галенит, сфалерит, молибденит, пирит, бастнезит, сидерит, криолит (Щербаков, 2005).



Рис. 3.4. Геологическая схема и разрез Пержанского массива (по С.Д. Металиди, С.Д. Яковенко, П.Б. Бильченко (Куприянова, Шпанов, 2011). 1 – кварц-альбитовые метасоматиты, 2 – кварц-сидерофиллитовые грейзены, 3 – слюдисто-полевошпатовые метасоматиты, 4 – полевошпатовые метасоматиты, 5 – кварц-полевошпатовые метасоматиты, 6 – измененные граниты с голубым кварцем, 7 – гнейсовидные граниты, 8 – гранит-порфиры, 9 – проекции «слепых» рудных тел на дневную поверхность.

Возраст Пержанского массива оценен как 1760±5 млн. лет термоионным методом по циртолиту из т.н. апогранитов центральной части массива, что соответствует времени проявлению метасоматических процессов (Щербак и др., 2008). Оценка возраста геохимических типов монацита из пержанских гранитов свидетельствует о полихронности процессов минералообразования. Возраст пержанских гранитов без наложенных изменений, оцененный по реликтовым зернам монацита, составляет 1850±50 млн. лет (Лазарева, 2015).

Одноименное месторождение локализовано в гранитах Пержанского массива, связанных с пертозитами (щелочно-полевошпатовые метасоматиты). Выделяют следующие основные типы рудных метасоматитов: слюдисто-полевошпатовые, полевошпат-кварц-слюдистые, существенно полевошпатовые, кварц-полевошпатовые и фенакитсодержащие граниты (Кондратенко, Костенко, 2015). Большая часть бериллиевых и редкометалльных руд связана с полевошпатовыми и слюдисто-полевошпатовыми

метасоматитами. Зоны бериллиевого и редкометалльного оруденения протягиваются в северо-восточном направлении на 16-18 км и имеет мощность 0.5-1.7 км.

В строении рудных тел наблюдается зональность по схеме (Куприянова, Шпанов, 2011): гнейсовидный гранит – метасоматически измененный гранит с голубым кварцем – кварц-полевошпатовый метасоматит – полевошпатовый метасоматит – слюдистополевошпатовый метасоматит – слюдистый грейзен. По мере усиления метасоматического изменения пород отмечается увеличение содержания таких элементов, как Sn, Pb, Zr, Li, Rb, F, достигающие максимума в полевошпатовых, слюдисто-полевошпатовых метасоматитах и грейзенах (Куприянова, Шпанов, 2011).

Руды Пержанского месторождения, содержащие крупные промышленные запасы бериллия (0.55 % ВеО, Куприянова, Шпанов, 2011; редких металлов – Та, Nb, Zr, REE, U, Sn (до 0.3 %), Mo (до 0.05-0.3 %) и таких элементов как Pb (более 0.3 %), Zn (более 0.3 %), Ag, Cu и F (Галецький, Романюк, 2011). Стоит заметить, что для сиенитов Ястребецкого массива, которые территориально связанны с Пержанским массивом, также характерно несколько повышенное содержание Ве (Дубина, Кривдік, 2013).

3.1.4 Октябрьский массив сиенитов

Октябрьский массив щелочных и нефелиновых сиенитов расположен в восточной части Приазовского мегаблока УЩ и приурочен к узлу пересечения двух глубинных зон разломов – Володарского и Октябрьского, которые ограничивают его с востока и юга. Массив представляет собой вытянутое в северо-восточном направлении тело (7-8 км в длину и 5-6 км в ширину) и общей площадью около 40 км² (Волкова, 2000). В массиве известно несколько продуктивных площадей на редкие металлы (Nb, Zr и ряд других): в северной части массива – Мазуровское месторождение, в южной – Калинино-Шевченковское, а также Центральное, Западное и Восточное рудопроявления.

Массив имеет зонально-кольцевое строение (рис. 3.5): центральная часть интрузии представлена пуласкитами, которые почти полностью опоясаны фойяитами, далее выделяют замкнутое кольцо щелочных и нефелиновых сиенитов, а также поля мариуполитов, в приконтантактовых областях отмечают тела субщелочных габбро и их дифференциатов (перидотиты, пироксениты, оливиниты) (Волкова, 2000; Волкова, 2001). Продуктивными породами на редкометалльное оруденение являются мариуполиты, полевошпатовые метасоматиты, микроклин-нефелиновые пегматиты, которые залегают в виде серий жилоподобных тел с весьма изменчивой мощностью и сложным строением (изменчивость структур, текстур и состава), чередованием данных типов пород, наличием среди них ксенолитов вмещающих пород (фойяитов, сиенит-пегматитов, щелочных

сиенитов, габбро, пироксенитов, гранитов, сиенитов) (Волкова, 2000). Главными рудными минералами являются пирохлор, бритолит, бастнезит, алланит, циркон, флюорит.



Рис. 3.5. Схема геологического строения Октябрьского массива (Dumańska-Słowik et al., 2011).

Вопрос происхождения Октябрьского массива до сих пор дискуссионный, так Р.И. Тихоненкова и др. (1967) считали, что рудоносные породы данного массива были сформированы за счет постмагматических и метасоматических процессов изменения первоначальных магматических пород. Наличие достаточно распространенных в массиве натриевых фенитов и других метасоматитов не оставляет сомнений о присутствии в этом регионе метасоматических процессов (Dumańska-Słowik et al., 2015). Однако А.Н. Донской (1982) и Н.А. Солодов (1985) предполагали, что большинство пород кристаллизовалась за счет дифференциации расплава, не отрицая значительного вклада метасоматической деятельности в процессе накопления редких и редкоземельных металлов в породах Октябрьского массива. Последнее время считается, что большая часть разновидностей пород возникла в результате процессов магматической дифференциацией магмы, допуская наличие более поздних метасоматических процессов, которые участвовали в формировании промышленного редкометалльного оруденения.

Породы Октябрьского массива ранее датировались термоионным методом по циркону абсолютным возрастом 1794±11 млн. лет из щелочных сиенитов (Щербак и др., 2008). Позже U-Pb возраст для монофракции циркона был определен как 1800 млн. лет (Ponomarenko et al., 2013).

В породах Октябрьского массива выделяется два типа ассоциированных щелочных и субщелочных пород. Первая ассоциация образована в условиях высоких температур и больших глубин вторая ассоциация сформировалась в условиях сниженной температуры и характеризуюется широким развитием процесса альбитизации (Волкова, 2001). Именно со второй ассоциацией связано накопление редких металлов. От интенсивности проявления альбитизации изменяется содержание редкометалльных и редкоземельных минералов, таких как пирохлор, бритолит, бастнезит, алланит, циркон, флюорит (Тихоненкова и др., 1967). Главными рудовмещающими породами являются мариуполиты. Выделяются тела мариуполитов от вмещающих альбитизированных пород весьма условно, поскольку их переход от вмещающих пород постепенный. Помимо мариуполитов к продуктивным породам Октябрьского массива в районе Мазуроского месторождения относятся нефелинпегматиты И полевошпатовые метасоматиты. В Мазуровском месторождении соотношение продуктивных пород в рудных телах составляет: мариуполиты – 54 %; микроклин-нефелиновые пегматиты – 24 %; полевошпатовые метасоматиты – 20 %; вмещающие породы и продукты их изменения – 1.6-2 % (Волкова, 2001).

Мариуполиты Мазуровского Nb-Zr месторождения представлены пластообразными телами, имеющие четкие контакты с вмещающими ультраосновными и основными породами, они имеют довольно изменчивую структуру и текстуру (мелкозернистая, крупнозернистая, порфировая, пегматоидная, гнейсовидная, шлировая и др.). В состав мариуполита входят: полевые шпаты (преобладает альбит) (50-80 %), нефелин (7-40 %), темноцветные минералы (биотит, эгирин, изредка – амфибол) (5-25 %), кальцит (3-7 %), канкринит (2-15 %), цеолиты, магнезит (1-5 %), акцессорные минералы – циркон, бритолит, пирохлор, флюорит, ринкит, чевкинит, апатит с повышенным содержанием REE.

Стоит отметить, что Мазуровское месторождение отличается от Ястребецкого и Азовского месторожденй как типом пород, так и несколько иным характером рудоносности. Ястребецкое и Азовское месторждения являются в некоторой степени аналогами друг друга, связанные с щелочно-полевошпатовыми сиенитами с Zr-REE минерализацией. В этом отношении Мазуровское месторождения принципиально отличается, оно связано с агпаитовыми породами и имеет Nb-Zr минерализацию.

3.2 Катугинский массив щелочных гранитов

Катугинский массив находится в Чаро-Удоканском районе западной части Алдано-Станового щита в непосредственной близости от Пристановой сутурной зоны, разделяющей Алданский щит и Джугджуро-Становую складчатую область (Ларин и др., 2002) (рис. 3.6). Оно приурочено к системе широтных разломов Станового пояса, которые проходят параллельно южной границе Кодаро-Удоканской впадины, и залегает в фундаменте этой впадины (Архангельская и др., 1993). Катугинское редкометалльное месторождение приурочено к двум небольшим (3 и 18 км²) массивам щелочных гранитов катугинского комплекса (Западный и Восточный). Рядом с Катугинским массивом находится громадный Каларский массив, представленный гранитами рапакиви, площадью более 1000 км².



Рис. 3.6. Схема расположения массивов шелочных гранитов катугинского комплекса (Ларин и др., 2015). 1 – четвертичные отложения; 2 – габбро-диабазы, габбро, диабазовые порфириты доросского комплекса; 3 – расслоенные плутоны чинейского комплекса; 4 – рапакивиподобные граниты кодарского комплекса; 5 – щелочные граниты катугинского комплекса; 6 – метаосадочные породы удоканской серии; 7 – анортозиты каларского комплекса; 8 – слабометаморфизованные осадочно-вулканогенные толщи субганского комплекса; 9 – высокоградные метаморфические породы (гранулитовая фация) каларской толщи; 10 – разрывные нарушения.

Катугинский массив залегает среди различных кристаллических сланцев и биотитамфиболовых гнейсов, реже метапесчаников и метаалевролитов, они метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации. Возраст метаморфизма был определен как 2.1-2.0 млрд. лет (Кориковский, Федоровский, 1980). Совместно с вмещающими породами тела щелочных пород Катугинского массива испытали интенсивные метаморфические преобразования (Быков, Архангельская, 1995).

Массивы имеет зональное строение, породы по составу существенно микроклинальбит-кварцевые (88-95 %) (Быков, Архангельская, 1995). В направлении от периферии к центру породы Катугинского массива подразделяются на 5 зон (Архангельская и др., 1993): биотитовая, биотит-рибекитовая, эгирин-амфиболовая (c железистым арфведсонитом), амфиболовая и эгириновая. Для выделения разновидностей пород в качестве классификационных признаков используются: ассоциаций наличие темноцветных минералов (биотит, амфибол и эгирин), микроклин-пертита, а также структурно-тектурные особенности пород. Таким образом, породы Катугинского массива по составу выделяют на: слюдяные и амфибол-слюдяные (амфибол здесь представлен рибикетом); амфиболовые (промежуточные члены изоморфного ряда рибекитарфведсонит); эгирин-амфиболовые (амфибол здесь представлен арфведсонитом) (Быков, Архангельская, 1995). К числу рудных акцессорных минералов для биотитовых разновидностей типичны: колумбит, пирохлор, монацит, редкоземельный (иттриевый) флюорит, малакон и циркон, апатит, магнетит, ильменорутил. Для амфиболовых разностей присущи: пирохлор, циркон, флюоцерит, ильменит, криолит, гагаринит, более редкоземельный (цериевый) флюорит. В эгирин-амфиболовых породах характерны: пирохлор, циркон, ильменит, гагаринит, криолит, гематит (Быков, Архангельская, 1995).

Рудные тела с редкометалльной и криолитовой минерализацией приурочены к краевым частям щелочных гранитов и вмещающим их сланцам и гнейсам (Архангельская и др., 1993). Рудные породы содержат 1.62 % ZrO₂, 0.026 % Ta₂O₅, 0.374 % Nb₂O₅, 0.16 Y₂O₃, 0.22 REE₂O₃ (Гонгальский, 2015). Рудные минералы представлены пирохлором, колумбитом, цирконом, криолитом, гагаринитом, монацитом и REE-флюоритом. Наиболее богатые Ta-Nb-руды связаны с эгирин-арфведсонитовыми породами, частично с арфведсонитовыми и щелочно-гранотоидными породами. REE-Ta-Nb-руды приурочены к арфведсонитовым и аннит-арфведсонитовым породам. Редкоземельные руды образуют флюоритовые штокверки в породах экзоконтакта (Гонгальский, 2015).

Вопросы генезиса Катугинского месторождения и источника рудных компонентов долгое время во многом были дискуссионны. Первооткрыватель месторождения В.В. Архангельская относит его к особому генетическому типу месторождений докембрийского возраста – рудоносным щелочным метасоматитам зон крупных региональных разломов кристаллического фундамента без видимой связи с магматизмом (Архангельская и др., 1993; Быков, Архангельская, 1995). Существует точка зрения, что редкометалльное оруденение генетически связано с гранитами катугинского массива и

имеет магматическую и/или постмагматическую природу (Бескин, Марин, 1998; Ларин и др., 2002). В последних данных, опубликованных Е.В. Скляровым и др. (Скляров и др., 2016) приведены убедительные аргументы в пользу магматического генезиса Катугинского месторождения. Возраст кристаллизации гранитов катугинского массива по результатам U-Pb датирования циркона методом ID TIMS был определен как 2066±6 млн. лет и рассматривается авторами работ (Ларин и др., 2002, Котов и др., 2015а, б) как возраст Катугинского месторождения.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЦИРКОНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ

Наибольшее внимание в данной работе уделяется исследованию особенностей распределения редких и редкоземельных элементов в составе циркона как индикаторов условий его образования. Содержание редких и редкоземельных элементов в цирконе может значительно изменяться, как правило, не превышая некоторых эмпирически установленных пороговых значений (Harley, Kelly, 2007). Их вхождение в структуру происходит согласно схемам изовалентного и гетеровалентного изоморфизма (Speer et al., 1980; Федотова и др., 2008). Такие элементы как REE, Y, Hf и др. могут выступать в качестве геохимических индикаторов, отражая условия кристаллизации циркона и его последующей перекристаллизации. Локальные особенности внутренней морфологии циркона, отчетливо выраженных на изображениях в режиме BSE и CL, рассматривая их с геохимическим составом минерала, совместно ПОЗВОЛЯЮТ оценить условия кристаллизации минерала.

В последнее время в связи с большим объемом накопленных аналитических данных были установлены основные геохимические характеристики циркона различного генезиса, позволяющие использовать эти данные для малоизученных объектов.

4.1 Особенности состава циркона из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией, расположенных на Украинском щите

4.1.1 Особенности состава редких элементов в цирконе из Ястребецкого массива

Морфология и особенности внутреннего строения циркона. Циркон из Ястребецкого массива, с которым связано одноименное комплексное редкоземельное месторождение, является типичным акцессорным минералом, присутствующим во всех его структурно-минеральных разновидностях пород, а в отдельных рудных зонах становится даже породообразующим (Шеремет и др., 2012б). Характер выделений циркона (морфология, размер и тп.) разнообразен, но, тем не менее, они обладают общими чертами.

Исследуемые зерна циркона имеют размеры от 0.3 мм до 1 мм и представлены идиоморфными кристаллами, реже обломками зерен. Большая часть изученных зерен – идиоморфные кристаллы удлиненной формы, габитусная форма – тетрагональная призма {110}, второстепенное развитие имеют грани тетрагональной дипирамиды {331}. В мелкозернистых сиенитах Ястребецкого массива широко распространены сравнительно

мелкие и удлиненные кристаллы, образование которых связано с быстрым охлаждением расплава в эндоконтактах интрузии (Лупашко и др., 2014).

Большая часть зерен циркона явялется бесцветными и прозрачными или имеют светло-желтый, иногда медово-желтый и коричневый оттенок. Характерной особенностью циркона является его чрезвычайно гетерогенное строение, выраженное зонами и участками с различной окраской и оттенками в изображениях в режиме BSE электронной Такое внутреннее строение обусловлено микроскопии (рис. 4.1). внутрифазовой неоднородностью, которая является отражением переменных условий кристаллизации индивидов (Краснова, Петров, 1997). Индивиды состоят, как правило, из гомогенной центральной части, практически не подверженной перекристаллизации, и темными краевыми участками на BSE-изображении, иногда с чередованием темной и светлой окраски, отчетливо выраженной на изображениях в режиме BSE. Мощность таких зон в каждом зерне различна и достигает в некоторых случаях 20-25 мкм. Так, например, наблюдается тонкоритмичная зональность циркона, выявленная при исследованиях в режиме обратноотраженных электронов (BSE), мощность чередующихся зон до 25 мкм (рис. 4.1д). Границы зон четкие, прямолинейные. Такая зональность кристаллов циркона, как правило, образуется в результате ритмичных колебаний физико-химических параметров кристаллизации: уровня концентрации компонентов, конвективного перемешивания магматического расплава, снижения скорости роста граней при захвате примесей и т.д. (Краснова, Петров, 1997). Некоторые кристаллы циркона (рис. 4.1г) отличаются чрезвычайно сложным неоднородным внутренним строением, выраженным чередованием участков и зон темного и светлого оттенка в ВSE-изображении. В краевой части зерна наблюдается явно выраженная пористость строения.

Циркон также обладает высокой степенью трещиноватости, которая возникает чаще в краевой зоне зерен, – это системы субпараллельных трещин ориентированные перпендикулярно границам кристалла. Подобную трещиноватость в цирконе связывают с разной степенью метамиктности отдельных доменов кристаллов (Davis et al., 2003). Метамиктные зоны, обогащенные ураном, испытывают объемное расширение, что приводит к раскалыванию хрупких низкоурановых зон, в которых кристаллическая структура не нарушается и, соответственно, не меняется объем.



Рис. 4.1. Изображение проанализированных зерен циркона из сиенитов Ястребецкого массива в обратно-отраженных электронах (BSE) из обр. 25 (а), 23 (б), 16 (в), 19 (г), 20 (д), 20d (е). Номера точек анализа (указаны белым/черным цветом) соответствуют табл. 1 (метод SIMS) и 26; точки анализа розового цвета (метод WDS) имеет те же номера, что и точки SIMS и соответствуют табл. 4. Белые пятна на цирконе и в пределах кратеров представляют собой участки нарушенного напыление золотом при анализе циркона на ионном микрозонде.

Минеральные включения в цирконе. В цирконе Ястребецкого массива установлено относительно небольшое количество включений. В изученных зернах отмечено присутствие микровключений редкоземельных минералов (паризит, бастнезит, алланит), которые чаще приурочены к краевой зоне циркона, обогащенной примесными элементами, или в области перекристаллизации. Включения имеют неправильную, округлую форму, размер их не превышает 10 мкм, однако, иногда достигает 40-80 мкм (рис. 4.2).



Рис. 4.2. Изображение микровключений в цирконе из Ястребецкого массива в обратноотраженных электронах (BSE) из образцов 23 (а), 20 (б), 19 (в). Номера точек анализа соответствуют табл. 2

Паризит представляет собой включения изометричной или ксеноморфной формы размером от 2-4 до 50 мкм, характеризующиеся ярким белым цветом в режиме BSE (рис. 4.2а). Паризит наблюдается в срастании с алланитом. Химический состав паризита, приведенный в таблице 2, не отражает действительного содержания REE и других элементов из-за невозможности корректного определения содержания углерода, которым осуществлялось напыление препарата, и затруднительного определения содержания фтора. Для того чтобы определить истинное значение содержания REE и Ca, был введен поправочный коэффициент, равный 0.70. Паризит характеризуется преобладанием в своем составе Ce (24 мас. % Ce₂O₃, содержание компонентов приводится с учетом поправочного коэффициента), и Nd (16 мас. % Nd₂O₃), La₂O₃ – 11 мас. %, Y₂O₃ – 7 мас. %, в незначительных количествах (до 1 мас. % или меньше) присутствуют ThO₂, FeO и UO₂.

Алланит в цирконе Ястребецкого массива был найден совместно с паризитом в качестве ксеноморфных включений размером до 20 мкм (рис. 4.2а). Среди REE в составе алланита преобладает Се (16 мас. % Ce₂O₃), содержание которого в два раза превышает содержание лантана (8 мас. % La₂O₃) и неодима (8 мас. % Nd₂O₃). Отмечается высокое

содержание суммарного железа (22 мас. % FeO) и пониженное количество алюминия (7 мас. % Al₂O₃).

Бастнезит встречается в виде включений небольшого размера от 2 до 10 мкм, приуроченных к краевой зональной области кристалла (рис. 4.2б). Химический состав бастнезита, приведенный в таблице 2, требует пересчета с помощью поправочного коэффициента – 0.75. В составе бастнезита наибольшую роль играют Ce (31 мас. % Ce₂O₃) и неодим (21 мас. % Nd₂O₃). Прочие редкоземельные элементы: 13 мас. % La₂O₃, 3 мас. % Sm₂O₃, 6 мас. % Pr₂O₃. Содержание кальция невелико, составляет менее 1 мас. % CaO (содержание всех компонентов указано с учетом поправочного коэффициента).

В интенсивно перекристаллизованном цирконе (обр. 19, рис. 4.2в) были обнаружены почковидные включения размерами около 5 мкм, различающиеся в изображениях BSE более светлыми оттенками цвета. Такие включения по данным микрозондового анализа являются торитом и цирконом, содержащим переменное количество различных примесей.

Состав редких элементов в цирконе. Состав циркона из Ястребецкого массива был изучен в семи зеренах из рудных разновидностей пород (табл. 3). По результатам исследования на электронном микрозонде (EDS, WDS) в данном цирконе основной примесью является железо (до 4 мас. % FeO по данным EDS спектрометра, а в некоторых темных участках зерна до 12 мас. % FeO по данным WDS спектрометра) и гафний (до 2-4 мас. % HfO₂) (табл. 4, 5). Наибольшее содержание железа наблюдается в темных участка в режиме композиционного контраста (BSE). В некоторых зернах в зонах перекристаллизации также зафиксировано содержание других неформульных элементов: кальция (до 2 мас. % CaO), натрия (до 1.5 мас. % Na₂O), алюминия (до 1 мас. % Al₂O₃), марганца и урана (менее 1 мас. % MnO, UO₂). По данным электронного микрозондового анализа на WDS спектрометре были расчитаты формульные коэффициенты для главных и примесных элементов в цирконе (табл. 6).

Образ ец	Привязка проб	Порода	Породообразую щие минералы	Рудные минералы	Включения в цирконе	Пром. содержание главных рудных компонентов
23	Скв. 23с, 1277-1278 м	Лейкократо вый биотитовый сиенит ГРС	Анортоклаз- микропертит, биотит, геденбергит, гастингсит, иногда альбит, кварц, кальцит	Циркон, бритолит, алланит, бастнезит, паризит, фергусонит	Торит	Среднее содержание по массиву:
16	Скв. 23с, 5-8 м					Zr – 0.2-0.3%

Таблица 3. Привязка проб циркона из пород Ястребецкого массива

19 25	Скв. 23с, 183-185 м Скв. 23с, 1479- 1479,7 м		(Нечаев и др., 1986)	(Нечаев и др., 1986; Шеремет и др., 2012б)		Y+REE – 0.05- 0.2% (Кривдик, 2002)
22	Скв.23с, 958.5-959 м	Меланократ овый амфиболов ый сиенит ГРС	Анортоклаз- микропертит, феррогастингси т, ферроэденит, геденбергит, аннит, биотит (Нечаев и др., 1986)		Паризит, алланит	Среднее содержание в рудных породах (породы ГРС):
23	Скв. 23с, 1277-1278 м					Zr – 1.2-6.6 % (Шеремет и др., 2012б)
20, 20d	Скв. 23с, 299-300 м	Рибекит- эгириновый кварцевый сиенит центральног о ядра массива	Анортоклаз- микропертит, кварц, эгирин, рибикит, биотит (Нечаев и др., 1986)	Циркон, флюорит, бритолит, алланит, бастнезит, паризит, фергусонит (Нечаев и др., 1986; Шеремет и др., 2012б)	Бастнезит	

Циркон из меланократового амфиболового сиенита главной расслоенной серии (ГРС) представлен удлиненными призматическими кристаллами с неровными границами, относительно однородным внутренним строением, светло-серого оттенка в BSE (обр. 22, 23, рис. 4.1б). В центральной части данных зерен отмечаются тонкие (мощностью до 100 мкм) темные в BSE зоны, состав которых характеризуется повышенным количеством Fe и Ca. Распределение REE в неизмененной части зерна (точки 22.1 и 23.1, табл. 1) характеризуется дифференцированным спектром распределения от легких к тяжелым REE с переменным содержанием LREE (рис. 4.3в). Четко выражена отрицательная Ецаномалия (Eu/Eu*=0.03-0.04), Се-аномалия положительная. Температура образования подобного неизмененного циркона по Ті-термометру составляет 700-750°С (табл. 1), такое значение приблизительно соответствует условиям формирования Ястребецкого массива (Шеремет и др., 2012б). Что касается перекристаллизаванного циркона, то в данном случае использование Ті-термометра некорректно из-за высокого содержания Ті, содержание которого повышается совместно с содержанием Са, нехарактерного элемента в структуре циркона, который обычно является индикатором метамиктизации структуры минерала (Geisler et al., 2003). Содержание НREE в этой группе циркона находится в пределах 3000-4300 ppm, содержание Y достигает 6800 ppm. Содержание Th и U находится на достаточно высоком уровне (от 940 до 1900 ppm), при этом Th/U отношение составляет 0.68-0.99, что характерно для магматического циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003). Содержание неформульных элементов (Ti, Ca, P, Sr, Ba) в целом невелико и характеризуется наименьшими показателями среди циркона из различных типов рудных пород Ястребецкого массива. Отмечается крайне низкое содержание Р (48-55 ppm), характерное для неизмененного циркона из щелочных пород Ловозерского, Хибинского и Ковдорского массивов (по неопубликованным данным С.Г. Скублова). Исключение составляет Nb, содержание которого составляет 120 ppm, и Li, содержание которого в данном типе циркона наибольшее, но в целом невелико (27-30 ppm).

Краевая зона циркона толщиной около 100 мкм несколько более темная в BSE (точка 23.2, рис. 4.1б) по сравнению с центральной частью, близи которой тоже наблюдаются темные участки, характеризуется сравнительно невысоким содержанием REE с сохранением дифференцированного характера спектра REE с четко выраженными Eu- и Ce-аномалиями, а также других редких элементов – Y (около 1000 ppm), Nb (около 30 ppm), Th и U с уменьшением Th/U отношения до 0.3. Содержание Hf в ней повышается до 9350 ppm (табл. 1). Подобное поведение редких элементов в краевой зоне циркона характерно для позднемагматических процессов и, вероятно, связано с повышением кислотности среды минералообразования (Балашов, Скублов, 2011).

Циркон из лейкократового биотитового сиенита характеризуется разнообразием морфологии и внутреннего строения. Зерна имеют отчетливый дипирамидальнопризматический облик со слегка неровными краями, параллельно зонам роста кристаллов отмечаются темные на BSE-изображении области, обогащенные Fe и Ca. В центральных неизмененных частях этих зерен (точки 16.1, 19.1, 25.1 и 25.2, рис. 4.1) распределение REE отличается дифференцированным типом спектра с отрицательной Eu-аномалией (рис. 4.3в). В них также наблюдается относительно низкое содержание неформульных элементов аналогичное в цирконе из меланократового амфиболового сиенита. Содержание Y и HREE находится примерно на том же уровне. Иная картина наблюдается в перекристаллизованных участках циркона данного типа, в темных в BSE краевых областях зерна наблюдается тенденция к резкому повышению содержания почти всех определяемых элементов, кроме Li и Hf, содержание которых относительно стабильно в всех частях зерен.



Рис. 4.3. Спектры распределения REE в цирконе из рудоносных сиенитов Ястребецкого массива: а – высокоиттриевые краевые зоны; б – перекристаллизованный циркон; в – неизмененный циркон. Нумерация спектров REE соответствует номерам точек анализа на рис. 4.1 и в табл. 1.

Из зерен циркона лейкократового биотитового сиенита резко выделяется по внутреннему строению кристалл циркона из образца 19, в котором наблюдаются центральная часть и краевая область мощностью 100-150 мкм (рис. 4.1г). Краевая зона данного зерна темно-серого цвета в BSE включает в себя почковидные выделения циркона иного состава с переменным содержанием примесей, часто присутствуют микроскопические включения торита размером до 5 мкм. Подобное строение типично для циркона гидротермально-метасоматического генезиса (Hoskin, 2005; Geisler et al., 2007). Перекристаллизованная центральная часть циркона весьма трещиноватая, трещины занимают до половины объема центральной части зерна. Циркон темно-серого цвета в BSE значительно отличается от светло-серых неизмененных участков резко повышенным содержанием всего спектра редких и редкоземельных элементов, за исключением Li, Ba, Нf (табл. 1). Например, содержание Y увеличивается от 7200 до 21500 ppm, Nb – от 770 до 1500 ppm, Ca – от 500 до 9000 ppm, Th – от 660 до 8100 ppm. Стоит отметить, что содержание U (4200-7400 ppm) в такой краевой зоне циркона достигает наибольшего значения среди циркона из других типов пород. Форма спектра REE становится нетипичной для циркона, она имеет «отрицательный» (уменьшение нормированного содержания с увеличением атомного номера) наклон в области LREE, характеризуется исчезновением Се-аномалии и появлением, так называемого, профиля «крылья птицы» (рис. 4.3б), характерного для циркона из зон интенсивного флюидного воздействия (Скублов, 2005). При этом происходит увеличение общего количества REE до 19100 ppm с приближенным соотношением легких и тяжелых REE.

Также среди циркона из лейкократового биотитового сиенита обнаружено относительно однородное зерно с небольшой темной на BSE-изображении краевой зоной (обр. 16, рис. 4.1в). В данном зерне присутствует лишь небольшая краевая темная зона размером в поперечнике около 50 мкм, которая оконтуривает вершину кристалла. Спектр REE в такой краевой зоне (точки 16.2 и 16.2d, табл. 1) слабо дифференцирован (LuN/LaN уменьшается от 9800 до 200), а Се-аномалия редуцирована по сравнению с центральной неизмененной частью (точка 16.1). Кроме того, в ней установлено аномально высокое содержание REE (до 27000-40600 ppm), Y (81500 ppm), Ca (более 5000 ppm), Nb (до 8700 ppm), а также повышенное содержание Th, U, Ti, Sr, Ba, P (точки 16.2, 16.2d, табл. 1). Связь высокого содержания LREE, Y, Ca с включениями редкоземельных фосфатов (монацита и ксенотима) или других минералов исключена, поскольку осуществлялся тщательный контроль чистоты поля анализа в режиме BSE. Также исключается наличие «нановключений» редкоземельных фосфатов в цирконе, как полагает ряд авторов (Bindeman et al., 2014), по причине не обнаружения их на электронном микроскопе и отсутствию аномального увеличения содержания Р наряду с REE, У и Са. Несмотря на то, что содержание Р в целом коррелируется с содержанием У и Са, при максимальном содержании У и Са (81000 и 5000 ррт, соответственно) в цирконе установлено всего лишь 1000 ppm Р. Такое соотношение заведомо исключает как «ксенотимовую» схему

изоморфизма, так и захват в поле анализа микровключений фосфатов (Скублов и др., 2011а).

Циркон из рибекит-эгиринового кварцевого сиенита центрального ядра, конечного продукта дифференциации массива, также выделяется наличием аномальной по составу краевой зоны (обр. 20, 20d, рис. 4.1д, е), характеризующей процесс эволюции расплава. Так, в зерне из образца 20d отмечается аномальные зоны в краевой области небольшой мощности (точки 20d.4, 20d.5, рис. 4.1е, 4.4). Данные зоны характеризуются высоким содержанием Ca (11600-15600), Sr (до 720), Ba (до 420 ppm), содержание Y и REE в них находится в пределах 43800-44700 и 27500-29200 ppm, соответственно. В то время как в неизмененной центральной части содержание почти всех определяемых элементов находится на невысоком уровне: Ca – 18 ppm, Sr – 0.4, Ba – 1.5, Y – 6600, REE – 4700 ppm. Спектр распределения REE в темной в BSE краевой зоне отличается от центральной части пологим очертанием (Lu_N/La_N уменьшается от 43660 до 12) и отсутствием Ce-аномалии (рис. 4.4).

Среди циркона данного типа пород выделяется кристалл с концентрическизональной краевой зоной, мощность которой достигает 100 мкм в поперечнике (рис. 4.1д). Центральная часть такого циркона (точка 20.1) представляет собой сильно трещиноватую однородную область с весьма низким содержанием LREE (18 ppm) и других определяемых элементов и невысоким содержанием HREE и Y (2100 и 2900 ppm, соответственно). Концентрически зональная краевая область зерна циркона темного цвета в BSE (точки 20.2, 20.3, 20.4, табл. 1) отличается от центральной части аномально высоким содержанием REE (до 36000 ppm), Y (до 80000) и неформульных элементов – Ca (до 12800 ppm), Nb (до 10300), Sr (до 880), Ba (до 270 ppm), P (до 1200 ppm). По сравнению с центральной частью распределение REE в темной в BSE краевой зоне характеризуется пологим спектром (Lu_N/La_N уменьшается ОТ 9500 11), ДО выполаживанием Eu-аномалии и исчезновением Ce-аномалии (рис. 4.3а).

Столь высокое содержание REE и Y, как в краевой зоне образцов 16 и 20, ранее было обнаружено только в цирконе из зон интенсивного флюидного воздействия свекофеннского возраста на Фенноскандинавском щите, – в них содержание REE доходит до 96800 ppm, Y – до 84800 ppm (Скублов и др., 2011а). Такой аномальный состав краевой зоны циркона из поздних рибекит-эгириновых кварцевых сиенитов Ястребецкого массива обусловлен их формированием из расплава, обогащенного Y, REE, U, Th, Nb и другими несовместимыми элементами.



Рис. 4.4. Изображение проанализированного зерна циркона (обр. 20d) из рудоносных сиенитов Ястребецкого массива в обратно-отраженных электронах (BSE) и спектры REE в нем. Номера точек анализа соответствуют табл. 1 и 26.

Легкие и летучие элементы. В цирконе с аномальным содержанием редких и редкоземельных элементов (обр. 19 и 20) проведенное исследование по определению концентрации легких и летучих элементов показало высокое содержание всех определяемых компонентов. Так, в темных краевых зонах и зонах перекристаллизации, для которых характерны наибольшие содержания элементов-примесей, указанные выше, обнаружено существенное количество воды до 56000 ppm (табл. 1). В составе темного перекристаллизованного зерна (обр. 19) количество воды стабильно во всех точках и составляет 51000-56000 ppm. Содержание воды в центральной неизменной области зонального кристалла (обр. 20) и в неизмененном цирконе (обр. 22) невелико – 88-2000 ppm, что характерно для магматического циркона (Trail et al., 2011), а в темной зональной краевой области циркона из образца 20, обогащенной REE, Y и другими элементами-примесями, содержание воды резко увеличивается до 56000 ppm.

Ранее экспериментально было доказано, что до 1200 ppm ОН-групп может встраиваться в структуру циркона с компенсацией заряда (De Hoog et al., 2014). Кроме

того присутствие REE в структуре циркона, изоморфно замещающих Zr, способствует встраиванию воды в структуру циркона (Nasdala et al., 2001). Значительно большие концентрации воды (более 1200 ppm) возможны для метамиктизированной структуры циркона (Nasdala et al., 2001; De Hoog et al., 2014).

Ранее содержание воды до 2 мас. % было обнаружено в цирконе из редкометалльных литий-фтористых гранитов Дальнего Востока, кристаллизовавшихся во флюидонасышенном магматическом расплаве (Алексеев, Марин, 2013). Содержание воды до 4 мас. % уствновлено в цирконе из коры выветривания гранитов Павловского комплекса Воронежского кристаллического щита, предположительно испытавшем на себе воздействие гидротермальных растворов (Скублов, Золотарева, 2012).

Стоит заметить, что рост содержания F четко коррелируется с увеличением содержания воды: так, в центральной неизмененной части циркона (обр. 20 и обр. 22) содержание F колеблется от 10 до 40 ppm, а в темной краевой зоне зонального циркона возрастает до 7000-11000 ppm (табл. 1). Такое резкое повышение F до 10000 ppm наблюдалось в кайме магматического циркона из редкоземельных сиенитов Top Лейк (Hoshino et al., 2012), подвергшегося гидротермальной переработке, в результате которой образовалась кайма, обогащенная REE и Nb. Содержание F в зерне 19, так же как и воды, относительно стабильно и составляет 4000-8000 ppm. Похожая тенденция наблюдается в отношении колебания содержания Cl, содержание которого в неизмененном цирконе составляет до 40 ppm, а в зональном и перекристаллизованном цирконе – до 2500 ppm. Содержание легких элементов (B, Be) также резко изменяется при переходе от неизмененной области циркона к темным краевым зонам и перекристаллизованным областям от 1-3 до 400-680 ppm – для B и от 0.2-8 до 600-1700 ppm – для Be.

ТОF-картирование. Для определения изменчивости микроэлементного состава в пределах неизмененных и перекристаллизованных частей одного кристалла циркона, а также в темных в BSE краевых зонах, некоторые зерна (обр. 19, 20) были проанализированы с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. Результаты картирования на времяпролетном масс-анализаторе TOF-SIMS и построение профилей с использованием вторично-ионных масс-спектров подтвердило обогащение темных краевых областей и зон перекристаллизации циркона (обр. 20, 19) элементами-примесями.

Карты распределения почти всех проанализированных элементов в цирконе из образца 19 отражают равномерную обогащенность примесными элементами данного циркона (рис. 4.5). Тогда как повышенное содержание натрия, магния, а также кальция преимущественно наблюдаются в зоне трещиноватости кристалла.

Картирования зонального циркона (обр. 20) показало, что иттрий, натрий и кальций тяготеют к краевой зоне циркона и наблюдаются в домене центральной части, в которых распределены равномерно (рис. 4.6). Тогда как бериллий и особенно бор распределены в цирконе в виде «вкраплений». Повышенное содержание магния совместно с кальцием и натрием наблюдаются в зоне трещиноватости и в области иных деффектов кристалла. Карты распределения этих элементов указывают на то, что перекристаллизованный участок в центре зерна циркона из образца 20 связан с краевой зоной целой сетью обогащенных этими элементами прожилков и трещин. Вероятно, именно по трещинам в направлении от края к центру зерна поступал расплав, существенно обогащенный несовместимыми элементами, и интенсивно воздействовал на центральную часть зерна циркона.

Данные TOF-картирования свидетельствуют о том, что все указанные элементы были захвачены на этапе кристаллизации более поздней краевой зоны. Карты распределения всех элементов, за исключением бора, содержание которого в краевой зоне незначительно превышает порог чувствительности времяпролетного масс-спектрометра, отражают обогащенность краевой области циркона широким спектром редких элементов, а также подчеркивают своеобразную зональность в его строении. Такая зональность в краевой зоне кристалла, выглядящая как типичная магматическая осцилляционная зональность демонстрирует колебания содержания редких неформульных (Y, REE и др.) элементов в остаточном расплаве в процессе кристаллизации.

Железо, в отличие от выше указанных элементов, тяготеет к «циркониевой» и «кремниевой» областям, что говорит о том, что циркон кристаллизовался в условиях повышенного количества железа в материнском расплаве. Таким образом, изменение содержания микроэлементов между краем и центром зерна циркона отражает различные условия формирования минерала.

Построение профилей по оцифрованным данным, полученным в результате картирования, (рис. 4.7) демонстрирует стабильно высокое содержание иттрия, как в краевой зоне, так и в центральной части кристалла. Однако в краевой области и в выделяющемся домене центральной части зерна наблюдаются более интенсивные локальные максимумы («всплески») концентрации иттрия совместно с кальцием и натрием. В данном домене циркона устанавливаются также локальные «всплески» бериллия. На основании ТОF-картирование циркона полученно наглядное различие состава темной краевой и светлой центральной зоны циркона.





Рис. 4.5. Карты распределения ряда элементов в цирконе (обр. 19) из рудоносных сиенитов Ястребецкого массива. Размер картируемой площади составляет 500×500 мкм. Для каждого элемента приведена относительная шкала содержания (от минимального уровня – темные цвета, до максимального содержания – яркие цвета).





Рис. 4.6. Карты распределения ряда элементов в цирконе (обр. 20) из рудоносных сиенитов Ястребецкого массива. Размер картируемой площади составляет 500×500 мкм. Для каждого элемента приведена относительная шкала содержания (от минимального уровня – темные цвета, до максимального содержания – яркие цвета).



Рис. 4.7 Профили TOF-SIMS распределения ряда элементов в цирконе (обр. 20).

Микротомография. Микротомографическое исследование применяется для эффективного изучения внутреннего строения циркона (Плоткина и др., 2006). Микротомографическому исследованию подвергся кристалл циркона (обр. 20), имеющий зональную краевую зону, отвечающую крайне высокому содержанию элементовпримесей. Исследование показало крайнюю неоднородность данного циркона, которая принципиально совпадает с характеристикой в BSE (рис. 4.8). На радиографических срезах в центральной части исследуемого зерна наблюдается полость сложной формы, размером около 30-40 мкм, от которой отходят несколько извилистых трещин, данная полость отвечает обогащенному примесями домену циркона, отчетливо наблюдаемого при TOF-картировании данного кристалла циркона (рис. 4.6). В периферии зерна с ярко выраженной зональностью чередуются зоны пониженной и повышенной плотности, зоны относительно выдержанной мощностью 20-30 мкм. Вблизи вершины зерна наблюдается небольшое включение (около 20 мкм) с заметно большей плотностью, по данным микрозондового исследования данное включение является бастнезитом.



Рис. 4.8. Перпендикулярные радиографические сечения (а – вид сверху, б – по удлинению, в – вдоль короткой оси) зерна циркона (обр. 20). Изображение в градациях серого цвета (более темные участки соответствуют областям более пониженной плотности).

EBSD-картирование. Исследование методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) является перспективным методом микроскопии, суть которого заключается в систематическом измерении кристаллографической ориентировки в различных точках образца, показало, что структура циркона из Ястребецкого массива весьма неоднородна. В ней отмечаются большие участки с повышенной микродеформацией кристаллической решетки (рис. 4.9), возникшие, вероятно, В

результате метамиктности кристаллов и вследствие резкого изменения условий кристаллизации циркона, что привело к растрескиванию зерна.

EBSD-картирование также показало, что в пределах одного кристалла кристаллиты имеют различную кристаллографическую ориентацию в пространстве, а сами кристаллы обладают высокой степенью разориентации кристаллической решетки с большими углами Эйлера (от 16-18° и выше). Подобные различия кристаллографической ориентировки в разных точках поверхности указывают на поликристалличность исследованных образцов. При этом для точек на периферии кристалла углы Эйлера различаются, как правило, они сильно повышаются, что может быть связано с наличием разориентированных блоков. Все это указывает на перименты условия кристаллизации циркона.



Рис. 4.9. Изображение в обратно-отраженных электронах (BSE) и карта EBSDсканирования циркона из рудоносных пород Ястребецкого массива, обр. 20 (а), 16 (б), 25 (в). Черным цветом обозначены участки микродеформации решетки т.н. black points.

Рамановская спектроскопия. Исследование циркона с помощью рамановской спектроскопии позволяет проследить характер влияния структурных изменений и изменение состава примесей на конфигурацию рамановских спектров циркона. Исследованию подвергались два кристалла циркона из Ястребецкого массива: зональный циркон с неизмененной центральной частью и темными краевыми зонами в BSE (обр. 20) и циркон, кристаллизовавшийся из крайне водонасыщенного и обогащеннного несовместимыми элементами расплава (обр. 19). Данные зерна циркона, главным образом темные в BSE области, характеризуются аномальным количеством элементов-примесей: Y (до 80400 ppm), REE (до 36000 ppm), Ca (до 12800 ppm), Nb (10300 ppm), a также воды (40000-50000 ppm).

На полученных волнообразных и относительно конформных спектрах, снятых в широком диапазоне, практически не проявлены пики. характерные ЛЛЯ высококристалличного циркона (Nasdala et al., 1995; Nasdala et al., 2001; Marsellos et al., 2010 и др.). Тем не менее, на спектрах, снятых в узком диапазоне частот без снижения мощности лазера, проявлены два широких пика, соответствующих внутренним валентным модам кремнекислородных тетраэдров: $v_1(SiO_4) - 975$ см⁻¹ и $v_3(SiO_4) - 1008$ см⁻¹. В целом, положения проявленных рамановских пиков определяются пониженными значениями рамановского сдвига относительно соответствующих линий в спектре эталонного 16 см⁻¹), низкой (смещение до интенсивностью кристаллического циркона И существенным уширением вплоть до полного нивелирования, что, по мнению некоторых авторов, характерно для спектров комбинационного рассеяния метамиктного циркона (Nasdala et al., 1995; Zhang et al., 2000; Marsellos et al., 2010). Метамиктный распад циркона сопровождается уширением и сдвигом полос в спектрах КР, наиболее контрастно проявляется на самой интенсивной полосе валентной моды v₃(SiO4) с частотой 1008 см⁻¹ (Nasdala et al., 1995). В некоторых случаях метамиктизация может приводить к полному редуцированию линий КР циркона и появлению самостоятельных фаз ZrO₂ и SiO₂ (Zhang et.al., 2000), а также может проявляется в спектре КР как суперпозиция узкой и сильно уширенной линии от аморфизованных и упорядоченных областей соответственно.

Наиболее узкие пики в спектрах зерна 19 (рис. 4.10) прослеживаются в краевой области кристалла, но и в данном случае FWHM полосы $v_3(SiO_4)$ достигают и превышают 30 см⁻¹, что также не позволяет определить краевую зону циркона как высококристалличную (Nasdala et al., 1995). В рамановских спектрах, снятых по профилю в зерне 20 (рис. 4.11), наиболее узкими пиками характеризуется центральная область кристалла, наименьше обогащенная Y, REE и другими элементами-примесями. Тогда как в волнообразных спектрах краевых зон с аномальным содержанием примесей и воды пики

практически отсутствуют. Значение FWHM полосы $v_3(SiO_4)$ в ядре кристалла составляет 11.6 см⁻¹, что по некоторым данным (Nasdala et al., 1995) свидетельствует о частичной аморфизации структуры циркона.



Рис. 4.10. Спектры комбинационного рассеяния (КР) циркона Ястребецкого массива (обр. 19) в точках, соответствующих анализу SIMS. Горизонтальная ось – ось рамановского сдвига; пунктирные линии указывают положение характеристических пиков колебаний SiO₄ в цирконе: $v_1(SiO_4) - 975$ cm⁻¹, $v_3(SiO_4) - 1008$ cm⁻¹.



Рис. 4.11. Профиль регистрации спектров КР поперек зерна циркона Ястребецкого массива (обр. 20). Горизонтальная ось – ось рамановского сдвига; пунктирные линии обозначают положение характеристических пиков колебаний SiO₄ в цирконе: $v_1(SiO_4) - 975 \text{ cm}^{-1}$, $v_3(SiO_4) - 1008 \text{ cm}^{-1}$.

Практически полное отсутствие узких характеристических пиков в полученных спектрах вызывают затруднение в выявлении зависимости параметров полос от особенностей состава циркона. Однако стоит отметить, что на снижение интенсивности собственных полос циркона также значительное влияние оказывает наличие дополнительных пиков люминесценции и повышенный люминесцентный фон (Nasdala et al., 2003), возникающие из-за присутствия примесей-люминофоров в решетке минерала, главным образом Y и REE, что и могло послужить главной причиной отсутствия узких характеристических пиков в цирконе.

Фотолюминесцентная спектроскопия. Методом фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ), позволяющей косвенно исследовать структуру кристалла, было установлено, что в цирконе из Ястребецкого массива люминесцентные характеристики значительно изменяются вариациями в соотношениях их интенсивности в зависимости от принадлежности циркона к различным типам пород (Лупашко и др., 2014).

Спектры ФЛ циркона состоят из узких линий излучения центров ионов HREE в позиции Zr^{4+} (Dy³⁺, диапазоны излучения 470-490 нм и 565-582 нм; Tb³⁺ – 450-465 нм и Er^{3+} – 554 нм) и широких бесструктурных полос излучения (полуширина = 0.4-0.5 эВ) центров на собственных дефектах [SiO₄]⁴⁻-тетраэдров. Последние относят (Солнцев и др., 1974; Замятин и др., 2007) к ион-радикалам – SiO₄³⁻ (с гидроксильной компенсацией заряда, полоса с λ_{max} = 450 нм, далее обозначены как SiO₄³⁻·OH⁻), SiO₂⁻ (дивакансии кислорода, с компенсацией заряда вакансиями Zr⁴⁺, полоса с λ_{max} = 540 нм) и SiO₃³⁻ (вакансии кислорода, стабилизированные ионами Y³⁺ в позициях Zr⁴⁺, полоса с λ_{max} = 600 нм).

Общими для всех типов циркона Ястребецкого массива являются размытые голубые оттенки на общем фоне желтого излучения кристаллов, наличие полос всех трех ион-радикальных центров – SiO_4^{3-} ·OH⁻, SiO_2^{-} и SiO_3^{-3} (рис. 4.12) (Лупашко и др., 2014).

Интенсивность полосы SiO₂⁻ доминирует в спектрах циркона из мезократового сиенита ГРС (кривые 1-3, рис. 4.12), а полосы SiO₄^{3-.}OH⁻ преобладают в спектрах циркона из центрального кварцевого ядра и прослоев лейкократовых сиенитов в верхней и нижней части массива (кривая 4, рис. 4.12), являющихся более поздними и конечными дифференциатами. Кроме того практически во всех кристаллах циркона из различных разновидностей пород зафиксированы линии Dy³⁺ и Tb³⁺, а иногда и Er³⁺ (Лупашко и др., 2014). Наибольшие содержания центров Dy³⁺, Tb³⁺ и Er³⁺ выявлены в кристаллах циркона из эгирин-рибекитового сиенита (кривая 5, рис. 4.12), в котором по данным ионного микрозондового анализа выявлены крайне высокие содержания REE. В спектрах

прокалённых кристаллов наблюдается увеличение (почти на порядок) интенсивности линий ионов REE, что указывает на метамиктность кристаллов.



Рис. 4.12. Спектры ФЛ (300 К) исходного циркона из Ястребецкого массива. Кривые *1-2* – циркон из меланократового сиенита (глубина 1277 м (кривая *1*) и 958.5-959 м (кривая *2*), *3* – из мезократового сиенита, *4* – из лейкократового сиенита, *5* – из эгирин-рибекитового кварцевого пегматоидного сиенита.

Инфракрасная спектроскопия. Метод инфракрасной спектроскопии (ИК) в отличие от ФЛ позволяет определить не только степень структурной упорядоченности кристалла, но и состояние воды в нем, а также характер изоморфных примесей. Анализ двухфононной области ИК-спектров циркона из меланократового сиенита Ястребецкого массива позволил сделать вывод о слабом повреждении структуры циркона этой группы (Лупашко и др., 2014). Наблюдаемый после отжига рост кристалличности циркона сопровождается ослаблением интенсивности полос поглощения дефектов OH_n (рис. 4.13а), связанным с потерей некоторой части OH_n, низкочастотным смещением и уменьшением их полуширины, что по данным (Woodhead J., 1991; Zhang et al., 2002) является следствием упорядочения структуры минерала.

По степени метамиктности и содержанию дефектов OH_n, кристаллы циркона из лейкократового и меланократового сиенитов сходны (рис. 4.13а, б). Тогда как наиболее поздние генерации циркона, в которых наблюдается очень высокое содержание OH_n, метамиктизированы в большей степени (Aines, Rossman, 1984; Woodhead, 1991). В их ИК-

спектрах присутствуют полосы комбинационных колебаний ОН-групп (~ 4400 см⁻¹) и молекул воды (5150-5175 см⁻¹) (рис. 4.13в) (Лупашко и др., 2014).



Рис. 4.13. ИК-спектры (а) природных (сплошная кривая) и отожженных при 1173 К (пунктирная кривая) кристаллов циркона из меланократового сиенита Ястребецкого массива в области 1350-3800 см⁻¹. Кривые 1-6 – циркон из гл. 958.5-959 м; 7-11 – из гл. 1277-1278 м. ИК-спектры природных кристаллов циркона из Ястребецкого массива в области 1350-3800 см⁻¹ (б) и в ближней ИК-области 4000-6000 см⁻¹ (в). Кривые 1-2 – циркон из рибекит-эгиринового кварцевого пегматита, гл. 299-300 м; кривые из лейкократового сиенита: 3-6 – из гл. 5-8 м, 7-9 – из гл. 183-185 м, 10-11 – из гл. 1479 м.

Выводы.

1. Исследование Ястребецкого циркона ИЗ рудоносных сиенитов массива (Ястребецкое месторождение) показало многообразие внутреннего строения кристаллов и состава минерала (Левашова и др., 2016). Характерной особенностью данного циркона гетерогенное внутреннее строение, является его наличие многочисленных микровключений редкоземельных минералов, весьма высокие концентрации в цирконе REE и других несовместимых элементов.

2. Для неизмененного циркона характерен магматический спектр распределения REE, дифференцированный спектр от легких в тяжелым REE с четко выраженной с

положительной Се- и отрицательной Eu-аномалиями. Содержание REE и Y для большинства неизмененных проанализированных зерен начинается с уровня в 1000 ppm. В неизмененных областях циркона также наблюдается относительно низкое содержание неформульных элементов (Ti, Ca, Sr, Ba), отмечается низкое содержание P. Стоит отметить, что содержание Nb не такое низкое, как остальных неформульных элементов и составляет 50-130 ppm. Отношение Th/U для неизмененного циркона находится в диапазоне 0.3-1, что согласуется с диапазоном, характерным для магматического циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003).

3. Краевые зоны циркона отличаются своим составом и характеризуются высоким и часто аномальным содержанием REE и Y, в частности аномалии возникают в темных в BSE участках зерен, обычно в краевых зонах (содержание REE достигает 40600 ppm, Y – до 81500 ppm). Столь высокие значения ранее были выявлены только в цирконе из зон интенсивного флюидного воздействия свекофенского возраста на Фенноскандинавском щите (REE – до 96800, Y – до 84800 ppm) (Скублов и др., 2011а). В темных в BSE зернах были установлены выположенные спектры распределения REE с редуцированной Ce- и с отрицательной Eu-аномалиями. Такое геохимическое распределение REE в цирконе можно объяснить возрастанием уровня насыщения в расплаве иттрия, редкоземельных и других редких элементов, в результате дифференциации магматического расплава на заключительном этапе формирования массива.

4. Данные TOF-картирования также свидетельствуют о том, что большинство редких и редкоземельных элементов вошли в состав циркона на этапе кристаллизации краевых зон циркона. Кроме того, в темных краевых зонах циркона из пород, являющихся относительно более поздними дифференциатами сиенитовой магмы (рибекит-эгириновый кварцевый сиенит (Кривдик, 2002), резко повышается содержание легких и летучих элементов. Значительное содержание воды (до 56000 ppm) и фтора (до 11000 ppm) в составе минерала, имеющих положительную корреляцию с содержанием легких и других несовместимых элементов, по мнению редкоземельных некоторых исследователей (Hoskin, 2005; Trail et al., 2011; Hoshino et al., 2012) может свидетельствовать о воздействии флюида и/или флюидонасыщенного расплава. Экспериментально доказано (Caruba et al., 1985), что в цирконе, кристаллизовавшимся за счет флюида, обогащенного фтором, вода может занимать более половины структурной позиции кремния. Таким образом, высокое содержание воды, легких, летучих, а также редкоземельных элементов в цирконе из Ястребецкого массива можно объяснить его кристаллизацией за счет расплава, обогащенного вышеперечисленными компонентами, возрастание содержание которых произошло в процессе эволюции самого расплава.

5. Повышенная степень метамиктности циркона из Ястребецкого массива, особенно для циркона из эгирин-рибекитового кварцевого сиенита, была подтверждена такими исследованиями как EBSD, КР-, ФЛ- и ИК-спектроскопией. Кроме того, спектроскопическими методами поддтверждается высокая водонасыщенность циркона из рудных разновидностей пород. Изменение соотношения концентрации собственных дефектов (SiO₂⁻, SiO₃³⁻ и SiO₄³⁻•OH⁻) в структуре циркона также отражает эволюцию процесса кристаллизационной дифференциации силикатных расплавов.

6. В результате комплексного минералого-геохимического исследования циркона из главных типов рудоносных пород Ястребецкого массива получены дополнительные к ранее приведенным данным (Нечаев и др., 1986; Кривдик, 2002) доказательства магматического генезиса месторождения.

4.1.2 Особенности состава редких элементов в цирконе из Азовского массива

Морфология и особенности внутреннего строения циркона. Исследуемые зерна циркона имеют средний размер от 0.5 до 3 мм, хотя по литературным данным около 10% зерен циркона из Азовского массива достигают 10-15 мм (Марченко и др., 1991). Они представлены чаще идиоморфными кристаллами, а также их обломками. Большая часть изученного циркона – идиоморфные удлиненной формы кристаллы или зерна близ изометричной формы. Габитусная форма большей части циркона – тетрагональная призма {110}, второстепенное развитие имеют грани тетрагональной дипирамиды {331}. Зерна субизометричной формы имеют в качестве габитусной формы в равной степени тетрагональную призму и тетрагональную пирамиду. Таким образом, устанавливаются две морфологические разновидности циркона: I – пирамидально-призматическая; II – удлинённо-призматическая. Цвет циркона коричневый или розовый с фиолетовым, реже с оранжевым или красноватым оттенком. Значительно реже встречаются почти бесцветные индивиды. Интенсивность окраски очень изменчива, как правило, более темной и замутненной оказывается центральная область кристалла.

Циркон из сиенитов Азовского массива, имеющих редкоземельную минерализацию, отличается некоторой степенью неоднородности внутреннего строения. Неоднородность выражена зонами и участками с различной окраской на изображениях в режиме BSE или CL (рис. 4.14). Зоны неоднородности имеют нерезкие, иногда размытые границы, иногда повторяющие первичную огранку кристаллов. Индивиды, как правило, состоят из однофазной центральной части и гетерофазной краевой зоны. Мощность такой краевой зоны в каждом зерне и даже в пределах одного зерна различна и достигает в некоторых случаях 70-75 мкм. Кроме того встречаются зерна, чья краевая зона имеет

характер тонкоритмичной зональности, представленной чередованием зон с различными оттенками на изображении в режиме BSE. Границы таких зон прямолинейные, но имеют невысокую контрастность в режиме BSE, мощность зон до 35 мкм. Такая зональность кристаллов циркона характерна для условий кристаллизации с ритмичными колебаниями физико-химических параметров (уровня концентрации компонентов, конвективного перемешивания магматического расплава, снижения скорости роста граней при захвате примесей и т.д.) (Краснова, Петров, 1997).



Рис. 4.14. Изображение проанализированных зерен циркона из Азовского массива в обратно-отраженных электронах (BSE) и в режим катодолюминесценции (CL) из обр. 4 (а), 6 (б), 9 (в), 12 (г). Номера точек анализа соответствуют табл. 7 и 27.

Кристаллы циркона из Азовского массива обладают высокой степенью трещиноватости. Иногда в краевой зоне циркона наблюдается система субпараллельных трещин, ориентированых перпендикулярно границам кристалла (обр. 9, рис. 4.14в).

Минеральные включения в цирконе. Циркон из Азовского массива отличается от циркона из Ястребецкого массива наибольшим разнообразием микровключений в своем составе. Во всех изученных зернах циркона отмечается присутствие микровключений минералов REE, которые приурочены в основном к краевой зоне циркона, обогащенной примесными элементами. Химический состав включений приведен в таблице 7.

Бритолит – главный концентратор REE, один из главных рудных минералов Азовского массива. Количество включений бритолита в исследованном цирконе невелико. Включение бритолита имеет изометричную форму размером 275 мкм, наблюдается в тесном срастании с бастнезитом (рис. 4.15г). Химический состав обнаруженного бритолита очень близок к стандартному (табл. 8).

Алланит – второй по распространенности редкоземельный минерал в данном массиве. Встречается в виде ксеноморфных образований размером до 20-60 мкм. Алланит характеризуется достаточно повышенным количеством железа (20-22 мас. % FeO) и кальция (8-10 мас. % CaO) при недостатке алюминия (7-9 мас. % Al₂O₃). Среди REE в алланите преобладает Ce (11-15 мас. % Ce₂O₃), Nd (8-13 мас. % Nd₂O₃) и иногда La (8 мас. % La₂O₃). В цирконе из Азовского массива алланит совместно с паризитом, апатитом, флюоритом и ферросилитом образует единое включение размером 0.5 мм в длину, расположенное в краевой зоне зерна (рис. 4.15а). Включение состоит преимущественно из флюорита и апатита.

Паризит представляет собой включения изометричной или ксеноморфной формы размером от 2-4 до 50 мкм (рис. 4.15а, б), иногда наблюдается в срастании с алланитом. Включения приурочены к центральной области зерен. Химический состав паризита, приведенный в таблице 7, не отражает истинного содержания REE и других элементов изневозможности корректного определения содержания углерода, которым за осуществлялось напыление препарата, и затруднительного определения содержания фтора. Для того чтобы определить истинное значение содержания REE и Ca, был введен поправочный коэффициент, равный 0.68. В составе паризита преобладает Nd и Ce, содержание которых составляет 16-24 мас. % Nd₂O₃ и 18-23 мас. % Ce₂O₃ (содержание компонентов приводится с учетом поправочного коэффициента), содержание La находится на уровне 6-11 мас. % La₂O₃, иттрий, торий и уран присутствуют не всегда или в небольшом количестве. Кроме того, присутствует железо 1-5 мас. % FeO. При этом
повышенное содержание железа в составе паризита наблюдаются в зернах расположенных вблизи трещин циркона.



Рис. 4.15. Изображение микровключений в цирконе из Азовского массива в обратноотраженных электронах (BSE) из образцов 4 (а), 9 (б), 12 (в), 13 (г). Номера точек анализа соответствуют табл. 8

Бастнезит присутствует в цирконе в виде мелких вкраплений размером около 1 мкм, но иногда они достигают 10 или 30 мкм. Включения расположены по краям зерна бритолита (рис. 4.15г). Химический состав бастнезита, приведенный в таблице 7, требует пересчета с помощью поправочного коэффициента – 0.75. В составе бастнезита наибольшую роль играет Се (31-32 мас. % Ce₂O₃), содержание неодима составляет 17-21 мас. % Nd₂O₃, лантана – 13-17 мас. % La₂O₃. В некоторых случаях наблюдается тесное срастание бастнезита с бритолитом, его небольшие размеры и неправильные формы проявлений, свидетельствуют о замещении бритолита бастнезитом в условиях присутствия CO₂.

Торит образует в центральной зоне циркона мелкую вкрапленность округлой формы размером до 3-5 мкм (рис. 4.15в). Наиболее крупные зерна торита содержат 55 мас. % ThO₂, 17 мас. % UO₂, из числа неформульных элементов присутствуют железо и кальций (менее 1 мас. % каждого).

Апатит представлен включениями неправильной формы, которые находятся в тесном срастании с алланитом, флюоритом, паризитом, ферросилитом (рис. 4.15а). Апатит содержит в себе небольшое количество Се и Nd (около 2 мас. % Ce₂O₃ и Nd₂O₃).

Иттриалит встречается в цирконе из Азовского массива в виде включения изометричной формы размером до 10 мкм (рис. 4.15в). В составе иттриалита итррий имеет переменное содержание от 40 до 27 мас. % Y₂O₃, при содержании Y₂O₃ – 27 мас. % существенно увеличивается содержание иттербия (до 23-25 мас. % Yb₂O₃).

Среди прочих включений был обнаружен сфалерит и такие породообразующие минералы как альбит, калиевый полевой шпат, ферросилит и геденбергит.

Состав редких элементов в цирконе. Состав циркона из Азовского массива исследовался в шести зеренах циркона из различных типов пород данного массива (табл. 9). По данным электронного микрозонда циркон из Азовского массива имеет меньшее содержание примесных элементов, чем циркон из Ястребецкого массива. Основной примесью в нем является гафний (0.2-2.28 мас. % HfO₂) (табл. 10). В некоторых зернах отмечается содержание неформульных элементов (Fe, Mn, Ca, Al) в областях более темных на BSE-изображениях и подверженных перекристаллизации. Содержание оксидов каждого из этих элементов не превышает 1 мас. %.

Образец	Привязка проб	Порода	Породообразую щие минералы	Рудные минералы	Включения в цирконе	Пром. содержание главных рудных компонентов
4	Скв. 67/178 м	Меланократо вый сиенит	Феррогастингсит , анортоклаз- микропертит, фаялит, геденбергит, ферросилит, аннит, биотит, кварц (Мельников и др., 2000; Шеремет и др., 2012б)	Циркон, алланит, чевкинит, иттриалит, бритолит, бастнезит монацит, апатит (Шеремет и др., 2012б)	Паризит, алланит, флюорит, апатит, ферросилит, альбит, калиевый полевой шпат	Среднее содержание по массиву: 7r – 0.14
6	Скв. 67/189.5 м					0.25% REE – 0.05- 0.1%
8	Скв. 67/162 м	Рудный прожилок в меланократов ом такситовом сиените				Среднее содержание в рудных породах (меланократо вый сиенит):
9	Скв. 19/76.6 м	Лейкократов ый сиенит- пегматит	Анортоклаз- микропертит, кварц, флюорит, феррогастингсит , биотит, иногда альбит	Циркон, флюорит, алланит, чевкинит, иттриалит, бритолит, бастнезит монацит,	Паризит	REE ₂ O ₃ – 0.10-0.50%; ZrO ₂ – 0.10- 0.80% (Шеремет и

Таблица 9. Привязка проб циркона из Азовского массива

			(Мельников и др., 2000; Шеремет и др., 2012б)	апатит (Мельников и др., 2000; Шеремет и др., 2012б)		др., 2012)
12	Скв. 19/269.2 м	Полевошпат- амфоловый	Анортоклаз- микропертит, феррогастингсит , биотит, кварц,		Иттриалит, бритолит, бастнезит.	
13	Скв. 19/357.3 м	сиенит- пегматит	флюорит (Мельников и др., 2000; Шеремет и др., 2012б)		торит, геденбергит, ферросилит	

Циркон из меланократового сиенита Азовского массива представлен удлиненными призматическими кристаллами с ровными границами, светло-серого цвета на BSEизображении (обр. 4, 6, рис. 4.14а, б). По данным катодолюминесценции (CL) исследованные зерна данного типа циркона неоднородны, в них присутствуют концентрически расположенные светлые и темные зоны (которые не отображаются на изображении в режиме BSE), отвечающие, вероятно, ростовой зональности. Данные зоны имеют близкий состав по главным элементам и большинству примесных, кроме REE, содержание которых в таких зонах сильно изменяется. В целом в зернах данного типа циркона отмечается небольшое количество примесей, так, содержание У составляет 180-870 ppm, Nb – 20-70, Th и U – от 8 до 97, содержание Sr, P, Ti, Ba не превышает 5-6 ppm (табл. 7). Температура образования неизмененного циркона по Ті-термометру составляет 600-700°C, что несколько ниже оценок температуры кристаллизации циркона по данным гомогенизации включений в нем (Шеремет и др., 2012б). Ближе к центру циркона в более темных областях в CL (точки 4d и 6d, рис. 4.14a, б) количество REE составляет 450-520 ppm, при абсолютном вкладе (440-500 ppm) НREE. График распределения REE характеризуется дифференцированным спектром распределения от легких к тяжелым REE (рис. 4.16а). В данных зернах четко выражена положительная Се-аномалия (Се/Се*=35.4-40.4) и отрицательная Еи-аномалия (Eu/Eu*=0.18), что свойственно для циркона магматического происхождения (Hoskin, Schaltegger, 2003). Иной график распределения REE отмечается в более светлых зонах в CL, находящихся у края зерен (точки 4.1, 6.1), он отличается отсутствием Се-аномалии при сохранении отрицательной Еи-аномалии (Eu/Eu*=0.16). Содержание REE варьирует от 200 до 2600 ppm, значительно возрастает роль LREE (50-1800 ppm). Такой профиль спектра REE наблюдался в цирконе из Ястребецкого массива для зерен, имеющих темные краевые области или зоны перекристаллизации (рис. 4.16а, б).

Циркон из скопления (сегрегации) рудных минералов в меланократовом сиените (обр. 8) отличается от циркона из вмещающего его сиенита однородностью внутреннего строения и несколько большим количеством Y (1500 ppm) и REE (1000 ppm) (табл. 7). Спектр REE для данного циркона имеет дифференцированный характер с отрицательной Eu- и положительной Ce-аномалиями (рис. 4.16а). Отмечается высокое содержание HREE (990 ppm) относительно суммарного количества REE.

Циркон из лейкократового сиенит-пегматита (обр. 9, рис 19в) представляет собой зерно с весьма неоднородной центральной частью. В краевой зоне циркона прослеживаются субпараллельные темные и светлые в BSE области. Центральная часть циркона (точки 9.1, 9d1, 9d2, рис. 4.14в) имеет многочисленные трещины и мелкие (до 5 мкм) включения паризита.

Распределение REE в данном цирконе характеризуется дифференцированным типом спектра с положительной Се-аномалией (Се/Се*=4.1-12.4), но с редуцированной Eu-аномалией (Eu/Eu*=1.06-1.34), лишь в более светлой в BSE краевой зоне наблюдается слабая отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu*=0.47) (рис. 4.16б). Содержание REE в данной области находится на уровне 10900-15300 ррт и 2500 ррт – для светлой краевой части содержание HREE составляет 9900-13600 ppm и 2400 ppm, при ЭТОМ зерна, соответственно. Содержание Ү в центральной зоне также заметно выше, чем в светлой краевой области и составляет 22400-23200 ррт и 4000 ррт, соответственно. Аналогичная закономерность прослеживается со всеми элементами-примесями, за исключением Hf, содержание которого стабильно во всех областях циркона и находится на уровне 10500-11700 ррт. Стоит отметить аномально высокое содержание Р – 1400-2400 ррт и Ва в центральной части зерна – 750-960 ррт (обр. 9, табл. 7), что объединяет их с цирконом из Пержанского массива, где в темной в BSE краевой зоне циркона (точки 36 и 36.2d, табл. 11) содержание Ва составляет 247 и 1100 ррт, соответственно. Для циркона из лейкократового сиенит-пегматита характерны наибольшие содержание почти всех исследуемых элементов, за исключением Hf и Li, по отношению к циркону из других типов пород. Столько высокое содержание REE, Y, Ba, P, Nb, Ca и даже выше выявлено и в цирконе из Ястребецкого массива из лейкократового биотитового сиенита и рибекитэгиринового кварцевого сиенита (табл. 1).



Рис. 4.16. Спектры распределения REE в цирконе из Азовского массива: а – из меланократового сиенита и рудного прожилка; б – из лейкократового сиенит-пегматита; в – из полевошпат-амфолового сиенит-пегматита. Нумерация спектров REE соответствует номерам точек анализа на рис. 4.14 и в табл. 7.

Циркон из полевошпат-амфиболового сиенит-пегматита (обр. 12, 13, табл. 7) имеет дипирамидальный облик и отличается разнообразием внутреннего строения. Данные зерна имеют неоднородные области темного и светлого оттенка на BSE- или на CLизображении, вытянутые параллельно границам (рис. 4.14г). Темная краевая область (точка 12.3, рис. 4.14г) обогащена железом и марганцем. Центральная часть одного из зерен (точка 12.1, рис. 4.14г) представляет собой трещиноватую неоднородную область с мелкими включениями (3-5 мкм) торита и ферросилита. Количество примесей в данной цирконе в целом невелико: Ca – 15 ppm, Ti, Sr, Ba – около 1 ppm, но наблюдается повышенное количество Li (110 ppm) и Hf (15600 ppm, табл. 7). Для центральных зон циркона данного типа (точки 12.1, 13.1) присуще относительно невысокое содержание REE (1300-1600 ppm) и низкое содержание LREE (13-45 ppm) и других несовместимых для циркона элементов (Ca, Ti, Sr, Nb, Ba), содержание HREE и Y также невысоко (1300-1600 и 870-1860 ррт, соответственно). Краевая зона зерна циркона (точки 12.2, 12.3) отличается от центральной части повышенным содержанием REE (до 3100 ppm), Y (до 3100) и других элементов – Ca (до 800 ppm), Th (до 1400), U (до 3000 ppm). Распределение REE в цирконе из полевошпат-амфиболового сиенит-пегматита характеризуется дифференцированным спектром с увеличением нормированного содержания от легких к тяжелым REE (рис. 4.16в). Наблюдается четко выраженная отрицательная Еu-аномалия (Eu/Eu*=0.16-0.19) и положительная Се-аномалия (Се/Се*=12.3-20.4 – для центральной области и Се/Се*=104 – для светлой краевой зоны (точка 12.2). Подобный циркон с четко выраженной краевой зоной, существенно отличающейся по составу от центральной области, был отмечен и в рибекит-эгириновых кварцевых сиенитах Ястребецкого массива. Однако в краевых зонах зерен последнего было обнаружено значительно большее (содержание REE до 36000 ppm и Y до 80000 ppm), чем в цирконе из Азовского массива.

элементы. В наиболее Легкие И летучие обогащенном редкими И редкоземельными элементами цирконе из лейкократового сиенит-пегматита (обр. 9) наблюдается значительное количество воды, в темной в BSE центральной области ее содержание составляет 29200-33600 ppm, тогда как в светлой на BSE-изображении краевой зоне данного циркона – 2100 ррт (табл. 7). Увеличение количества воды (до 12000-15000 ppm) наблюдается также в светлой в CL (неразличимой в BSE) краевой зоне циркона из меланократового сиенита (обр. 4) и в светлой на BSE-изображении краевой области циркона из полевошпат-амфиболового сиенит-пегматита (обр. 12). В неизменных зонах циркона из образца 12 и 13 ее содержание находится на уровне 1200-1500 ррт. В отношении накопления F в цирконе из Азовского массива прослеживается аналогичная тенденция к увеличению его концентрации в темной на BSE-изображении области, как и в

цирконе из Ястребецкого массива. Содержание F в неизмененных участках составляет менее 50 ppm и возрастает в темных зонах на BSE-изображении (светлой в CL) и участках перекристаллизации циркона (обр. 9) до 4300 ppm. Содержание Cl не такое контрастное и сравнительно низкое, лишь в темной на BSE-изображении области циркона из образца 9 и в светлой на BSE-изображении краевой зоне зерна 12 концентрация Cl достигает 100-150 ppm (табл. 7). Содержание B и Be также значительно меньше, чем в цирконе из Ястребецкого массива, и для темных зон и участков перекристаллизации циркона находится в интервале 46-68 ppm и 200-250 ppm, соответственно.

Фотолюминесцентная спектроскопия. Характерной особенностью циркона из меланократовых разновидностей сиенитов (с гастингситом, геденбергитом, иногда с фаялитом) Азовского массива является ярко-жёлтый цвет ФЛ, обусловленный наличием высокоинтенсивных полос центров SiO_2^- и SiO_3^{3-} и линий Dy^{3+} и Tb^{3+} в спектрах ФЛ (кривая 1, рис. 4.17) (Лупашко и др., 2014). Спектры кристаллов циркона из лейкократовых лепидомелансодержащих сиенитов и их пегматоидных разновидностей (кривая 2, рис. 4.17) отличаются от меланократовых наличием интенсивных полос излучения всех трех ион-радикальных центров – SiO_4^{3-} ·OH⁻, SiO_2^- и SiO_3^{3-} . Полоса SiO_4^{3-} ·OH⁻ доминирует и в спектрах циркона из лейкократового сиенита, содержащего в себе флюоритовые глобулы, ликвационного происхождения (Мельников, Возняк, 2008) (кривая 3, рис. 4.17), обладающих ярко голубой ФЛ (Лупашко и др., 2014).



Рис. 4.17. Спектры ФЛ (300 К) исходного циркона из Азовского массива. Кривая 1 – циркон из меланократового сиенита, 2 – из лейкократового сиенита, 3 – из лейкократового сиенита, содержащего в себе флюоритовые глобулы.

Инфракрасная спектроскопия. Исследование двухфононной области ИКспектров циркона из меланократового сиенита свидетельствует о достаточно высокой степени кристалличности структуры циркона (рис. 4.18а, б). Циркон из лейкократового сиенита и их пегматоидных разновидностей имеют слабо метамиктную структуру, еще сохраняющую признаки кристалличности (рис. 4.18в, кривые 2-I, 2-II, 3-I, 3-II).



Рис. 4.18. ИК-спектры природных кристаллов циркона из меланократового сиенита Азовского массива в области 1400-3800 см⁻¹ (а) и в ближней ИК-области 6500-7000 см⁻¹ (б). Кривая 1 – циркон из гл. 189.5 м; 2 – из гл. 178 м, 3 – гл. 176 м., 4 – 164 м. I-IV – разные области одного кристалла. ИК-спектры природных кристаллов циркона из Азовского массива в области 1350-3800 см⁻¹ (в). Кривые 1 – циркон из лейкократового сиенита, содержащего в себе флюоритовые глобулы, 2 – из крупнозернистого амфибол-полевошпатового сиенит-пегматита и 3 – из лейкократового сиенита. I и II – разные области одного кристалла, ** – паразитные полосы.

Наибольшей степенью метамиктности обладает циркон из лейкократового сиенита, содержащего в себе флюоритовые глобулы, ликвационного происхождения (Мельников, Возняк, 2008) (кривая 1, рис. 4.18в), являющихся поздними генерациями сиенитового расплава Азовского массива. В двухфононной области ИК-спектров данного циркона присутствуют две группы полос поглощения дефектов ОН_n (Лупашко и др., 2014). Более высокочастотная полоса представляет собой несколько полос, объединяющиеся в одну широкую, практически не разрешенную на отдельные компоненты, полосу со слабо выраженными максимумами. Более низкочастотная группа полос (кривая 1, рис. 4.18в) перекрыта интенсивной полосой с частотой 1578 и плечом ~ 1630 см⁻¹, отсутствующей в

спектрах других зерен циркона из Азовского массива. Она представляет собой деформационные колебания дефектов OH_n , в области валентных колебаний, в которых этот образец становится практически непрозрачным из-за мощной полосы поглощения с частотой около 3330 см⁻¹. Слабые уширенные полосы составных колебаний OH-групп и молекул воды в ближней ИК-области (~4400 и 5150 см⁻¹, соответственно) свидетельствуют о том, что дефекты OH_n , скорее всего, представлены OH-группами и структурно связанными молекулами воды (Aines, Rossman, 1984; Woodhead, 1991; Nasdala et al., 2001).

Состояние дефектов OH_n в цирконе из пегматоидных образований и лейкократового сиенита имеет сходство с дефектами OH_n в цирконе из меланократовых сиенитов, что существенно отличает их от циркона из сиенита, содержащего в себе флюоритовые глобулы, в которых данных дефектов намного больше, но тем не менее ниже, чем в цирконе из Ястребецкого массива (Лупашко и др., 2014). Таким образом, наблюдается четкая закономерность – степень метамиктности циркона и содержание OH-групп и структурно связанных молекул воды возрастает от принадлежности циркона от более ранних пород к более поздним парагенезисам.

Выводы.

1. Циркон из Азовского, аналогично циркону из Ястребецкого, массива характеризуется наличием многочисленных микровключений редкоземельных минералов, гетерогенным внутренним строением, более отчетливо выраженным в CL. Также наблюдается похожая тенденция в накоплении элементов-примесей и значительные концентрации Y и REE (содержание Y до 25300 ppm, REE – до 15300).

2. Для неизмененного циркона характерны невысокие значения концентрации редких и редкоземельных элементов, спектр распределения REE в них представлен дифференцированным спектром от LREE к HREE с четко выраженной с положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями, характерный для магматического циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003). Отношение Th/U для неизмененного циркона из Азовского массива находится в диапазоне 0.3-0.8.

3. Иная тенденция в распределении редких и редкоземельных элементов наблюдается в темных на BSE-изображении участках циркона и из более поздних пород массива. В них распределение REE характеризуется дифференцированным типом спектра с положительной Се-аномалией, но с редуцированной Eu-аномалией. Содержание элементов-примесей существенно возрастает. Отмечается аномально высокое содержание Р (1400-2400 ppm) и Ва (750-960 ppm). Аналогично завышенное содержание REE, Y, Ba, P, Nb, Ca наблюдалось в цирконе Ястребецкого массива из аналогично наиболее поздних

типов дифференцированных пород. Еще один не типичный для циркона график распределения REE наблюдается в однородных в BSE зернах, но гетерогенных в CL. В более светлых краевых зонах в CL он отличается выположенным спектром со значительным возрастанием роли LREE, отсутствием Ce-аномалии при сохранении отрицательной Eu-аномалии. Такой профиль спектра REE также наблюдался в цирконе из Ястребецкого массива для зерен, имеющих темные в BSE краевые участки и зоны перекристаллизации.

4. Кроме того, в темных на BSE-изображении участках циркона из более поздних дифференцированных пород Азовского массива наблюдается наибольшее содержание воды (до 33600 ppm) и летучих элементов, положительно коррелирующихся с содержанием воды. Однако содержание данных компонентов в цирконе из Азовского массива менее высокое, чем в цирконе из Ястребецкого массива.

5. Геохимические особенности циркона из Азовского массива весьма сходны с цирконом из Ястребецкого массива и его аномальные характеристики также могут объясняться дифференциацией магматического расплава и возрастанием роли флюидов на заключительном этапе формирования массива. Однако аномальный состав краевых зон циркона из Ястребецкого массива существенно выше, чем в краевых частях циркона из Азовского массива, что можно интерпретировать более высокой степенью магматической дифференциации пород Ястребецкого массива по сравнению с породами Азовского массива (Кривдик, 2002; Дубина, Кривдік, 2012, 2013; Шеремет и др., 2012а; и др.; Дубина и др., 2014).

6. В цирконе из Азовского массива наблюдается четкая закономерность – от более ранних пород к более поздним породам возрастает содержание ОН-групп и структурно связанных молекул воды и степень метамиктности циркона. В цирконе из Азовского массива менее высокие состояния дефектов ОН_n, т.е. меньшее содержание гидроксильных групп и воды в кристалле, чем в цирконе из Ястребецкого массива, что также отражает особенности фракционирования магм и меньшую водонасыщенность их конечных дифференциатов (Когарко, Рябчиков, 1978; Когарко и др., 1988). Также это может свидетельствовать о меньшей фугитивности кислорода в расплаве Азовского массива.

7. В результате комплексного минералого-геохимического исследования циркона из главных типов рудоносных пород получены дополнительные к ранее приведенным в (Нечаев и др., 1986; Кривдик, 2002; Щербак и др., 2008) доказательства магматического генезиса Азовского месторождения.

4.1.3 Особенности состава редких элементов в цирконе из Пержанского массива

Морфология и особенности внутреннего строения циркона. Циркон из Пержанского массива (рис. 4.19) характеризуется разнообразным обликом кристаллов, как идиоморфным призматическим и дипирамидально-призматическим обликом, так и зернами неправильной формы и обломками кристаллов. Исследуемый циркон имеет небольшой размер 0.2-0.5 мм. Отличительным признаком данного циркона является характер границ зерен, границы циркона изъедены. Цвет циркона чаще темнокоричневый, реже имеет оранжевый, красноватый или желтоватый оттенок, значительно реже встречаются почти бесцветные индивиды.



Рис. 4.19. Изображение проанализированных зерен циркона из Пержанского массива в обратно-отраженных электронах (BSE) из обр. 36 (а), 39 (б), 32 (в), 40 (г), 30 (д). Номера точек анализа соответствуют табл. 11.

Циркон из данного массива также выделяется гетерогенным внутренним строением, выраженным зонами и участками с различной окраской и оттенками в изображениях в режиме BSE (рис. 4.19). Темные области на BSE-изображении наблюдаются как в центральных областях зерен, так и в краевых зонах. Иногда (обр. 39 и 40, рис. 4.19а, г) краевые зоны резко выделяются от центральной части зерен интенсивно выраженной трещиноватостью, перпендикулярной зонам роста кристалла, границы таких зерен изъедены. Мощность таких зон в некоторых случаях достигает до 100-120 мкм.

Минеральные включения в цирконе. Циркон из пород Пержанского массива содержит в качестве микровключений различные минералы REE и других редких металлов. Среди включений в цирконе из щелочно-полевошпатовой породы из рудной зоны отмечено наибольшее количество и минеральное разнообразие включений.

Торит и **ураноторит** широко распространены в цирконе из щелочных гранитов и пород рудной зоны Пержанского массива. Торит встречается в виде вкрапленности неправильной формы размером до 60 мкм (рис. 4.20а). Состав торита весьма переменный, главный примесный элемент – U (табл. 12). В состав ураноторита входит 40 мас. % ThO₂ и 39 мас. % UO₂, а также 3 мас. % Y₂O₃, 2.5 мас. % PbO и 1 мас. % CaO.



Рис. 4.20. Изображение микровключений в цирконе из Пержанского массива в обратноотраженных электронах (BSE) из образцов 42 (а, г), 41 (б), 36 (в). Номера точек анализа

Флюорит также широко распространен в цирконе из щелочных гранитов и щелочно-полевошпатовой породы рудной зоны. Включения флюорита представлены индивидуальными зернами неправильной формы размером до 50 мкм и совместно с бастнезитом, образуя включение размером до 100 мкм (рис. 4.20б). Большая часть флюорита находится в краевой области зерен. Флюорит содержит 49-50 мас. % Са, 48-49 мас. % F и всего лишь 1 мас. % примесей Y.

Монацит встречается в виде округлых зерен размером до 15 мкм (рис. 4.20в) в цирконе из гранита Пержанского массива. Включения локализованы в центральной части циркона. В составе монацита преобладает Се (28-35 мас. % Ce₂O₃) и Nd (18-25 мас. % Nd₂O₃), а также прочие легкие REE и Th (до 1 мас. % ThO₂) (табл. 12).

Чангбаит встречается в цирконе из щелочно-полевошпатовой породы рудной зоны в виде мелких включений размером до 15 мкм (рис. 4.20г), расположенных вдоль краевой области зерна. В составе чангбаита отмечается 52-54 мас. % PbO, 24-34 мас. % Nb₂O₅, в качестве основной примесью выступает Та, содержание которого варьирует от 7 до 14 мас. % Ta₂O₅, также присутствует Ti (4-6 мас. % TiO₂), Ca и Fe (не более 2 мас. % CaO и FeO).

Состав редких элементов в цирконе. Состав циркона исследовался в восьми зернах из различных пород (в том числе рудных) Пержанского массива (табл. 13). По результатам исследования на электронном микрозонде в данном цирконе отмечается наибольшее количество примесей по сравнению с выше описанным цирконом из сиенитов Ястребецкого и Азовского массивов. Основной примесью в цирконе является Hf, содержание которого достигает 3.4 мас. % HfO₂ (табл. 14). Среди прочих примесей – Fe, Mn, Ca, Na, Al, наибольшее содержание этих элементов наблюдаются в темных в BSE зонах. Содержание FeO достигает до 2 мас. %, MnO, CaO, Na₂O – до 1.5 мас. % каждого из компонентов.

Образец	Порода	Породообразующие минералы	Рудные минералы	Включения в цирконе	Рудные компоненты
28, 30, 32, 36	Гранит	Калиевый полевой шпат, альбит, микроклин, кварц, биотит, реже арфведсонит, эгирин, амазонит (Щербаков, 2005).	флюорит, циртолит, циркон колубит, торит	Монацит, торит, флюорит	Среднее содержание гл. ком-та: ВеО – 0.55% (Куприянова.
39, 40	Гранит- порфир	Микроклин-пертит (порфиробласты), кварц, Калиевый полевой шпат, альбит, изредка арфведсонит, рибекит, эгирин (Куприянова, Шпанов. 2011).	флюорит, циртолит, циркон колубит, торит, гентгельвин, фенакит, топаз, касситерит, молибденит (Щербаков, 2005)	Калиевый полевой шпат	Шпанов, 2011) Кроме того: Zr, REE, Ta, Nb, U, Sn, Mo, Li Zn, Ag, F (Галецький, Романюк, 2011) Содержание

Таблица 12. Привязка проб циркона из Пержанского массива

41, 42	Щелочно- полевошп атовая порода из рудной зоны	Калиевый полевой шпат, альбит, биотит (Лупашко и др., 2010)	Гентгельвин, фенакит	Торит, бастнезит, флюорит, ураноторит, чангбаит	рудных минералов в породе – 0.3- 2.6% (Щербаков, 2005)
--------	---	---	-------------------------	---	--

Циркон из щелочных гранитов Пержанского массива представляет собой относительно однородные зерна иногда с тонким вкраплением темных в BSE зон, а также с большим количеством мелковкрапленных включений флюорита, монацита и прочих минералов. В светлых по данным BSE участках циркона из образцов 30, 32 и 36 (точки 30.1, 32.1, 36.1, рис. 4.19) наблюдается невысокое содержание почти всех исследуемых элементов, за исключением Hf и в некоторых случаях Li, содержание которых находится на уровне 12500-30000 ppm для Hf и до 60 ppm для Li (табл. 11). Содержание прочих элементов-примесей составляет: Y - 360-2400 ppm, Nb - 50-67 ppm, Ti - 2-10 ppm, Sr - 1-11 ppm, суммарное количество LREE также невелико (23-62 ppm), при общем количестве REE 1600-2300 ppm. Аналогичный состав имеет еще одно зерно (образец 28) с неоднородным внутренним строением, отличаясь от предыдущих лишь несколько повышенным содержанием Ca (1500 ppm). График распределения REE в данных участках циркона характеризуется дифференцированным спектром распределения от легких к тяжелым REE (рис. 4.21б). В данных зернах четко выражена положительная Се-аномалия (Ce/Ce*=1.50-5.90) и отрицательная Еu-аномалия (Eu/Eu*=0.02-0.06), что свойственно для циркона магматического происхождения (Hoskin, Schaltegger, 2003). Иной график распределения REE отмечается в более темных в BSE краевых зонах (точки 36.2, 36.2d, рис. 4.21а), он отличается практически полным отсутствием Се-аномалии (Се/Се*=1.60) при сохранении отрицательной Еu-аномалии (Eu/Eu*=0.07) при существенном возрастании содержания REE (до 12700 ppm) и Y (до 8800 ppm). Для них характерно низкое соотношение Lu_N/La_N – от 7 до 21, что говорит о существенном повышении содержания LREE в составе циркона (2000-6400 ppm). Такой профиль спектра REE наблюдался в цирконе из Ястребецкого массива для зерен, имеющих темные на BSEизображении краевые зоны и участки перекристаллизации (рис. 4.1a, б) и в цирконе из Азовского массива для зерен, имеющие светлые зоны в CL, неразличимые на BSE (рис. 4.14а, б). Темные краевые области циркона темно-серого цвета в BSE значительно отличается от светло-серых неизмененных зон резко повышенным содержанием всего спектра редких элементов, за исключением Li, Hf, U (табл. 11). Например, содержание Ca увеличивается от 25 до 10900 ppm, Nb - от 50 до 2000 ppm, Ba - от 2 до 1100, Ti - от 9 до 1200, Sr – от 1 до 630 ppm. Стоит отметить, что содержание Nb и Ba в такой краевой области циркона из щелочных гранитов Пержанского массива достигает наивысшего значения по сравнению с цирконом их других типов пород Пержанского массива, а также ранее описанного циркона из Ястребецкого и Азовского массивов.



Рис. 4.21. Спектры распределения REE в цирконе из Пержанского массива: а – темные краевые зоны и участки перекристаллизации циркона; б – неизмененный циркон. Нумерация спектров REE соответствует номерам точек анализа на рис. 4.19 и в табл. 11.

Циркон из гранит-порфира отличается неоднородностью внутрененней строения кристаллов, в них наблюдаются сильно трещиноватая краевая область мощностью до 100-120 мкм и частично перекристаллизованная центральная часть темно-серого цвета на BSE-изображении (рис. 4.19б). Неизмененная центральная часть циркона (обр. 39) (точка 39.1, рис. 4.19б) и краевая зона (точка 39.2d3) имеет аналогичный состав примесей, как и в

неизменном цирконе из щелочных гранитов, отличаясь лишь более повышенным содержанием Y (6100 ppm), REE (4100 ppm) и P (480 ppm) для центральной части циркона (точка 39.1, табл. 11). Распределение REE в данных областях циркона характеризуется дифференцированным типом спектра с положительной Се-аномалией и с отрицательной Eu-ahomanueй (Eu/Eu*=0.01-0.04) (рис. 4.21а). В то время как для темных в BSE областях циркона график распределения REE отличается от неизмененной части пологим очертанием спектра (Lu_N/La_N уменьшается от 1200 до 19) и практически отсутствующей Ce-аномалией. Для темных в BSE зон и участков перекристаллизации циркона данного типа (точки 39.2, 39.2d1, 39.2d2) присуще наивысшее содержание REE (до 23300 ppm), Y (до 35600 ppm) и Ca (до 17000 ppm) по сравнению с цирконом из других типов пород Пержанского массива. Повышение концентрации наблюдается и в отношении других несовместимых для циркона элементов (P, Ti, Sr, Nb, Ba), содержание U в цирконе из гранит-порфира также достигает своего максимального значения (до 7200 ppm) среди циркона из других типов пород Пержанского массива.

Еще одно зерно из гранит-порфира Пержанского массива (образец 40, рис. 4.19г), имеющее сильно трещиноватую центральную часть, отличается отсутствием резкого контраста в отношении содержания примесей в светлых и темных в BSE областях. Например, содержание Y в светлой области циркона (по данным BSE) почти аналогично содержанию в его темной зоне, 3500 и 3900 ppm, соответственно, содержание REE в ней возрастает с 2300 до 2700 ppm, Nb – с 50 до 80 ppm (табл. 11). Наблюдается лишь относительно резкое повышение Ca (с 50 до 540 ppm), Th (с 370 до 1200) и U (с 990 до 2030 ppm). График распределения REE В данном цирконе характеризуется дифференцированным спектром распределения от легких к тяжелым REE (рис. 4.21а). Спектр характеризуется четко выраженной отрицательной Еи-аномалией (Еи/Еи*=0.05-0.08) и положительной Ce-аномалией (Ce/Ce*=6.30-7.00).

Циркон из щелочно-полевошпатовой породы из рудной зоны (обр. 41, 42) характеризуется достаточно однородным внутренним строением, отмечается лишь многочисленных включения минералов редких и редкоземельных элементов (торит, бастрезит, чангбаит, флюорит). Распределение REE в светлых и темных в BSE зонах имеет дифференцированный спектр с увеличением нормированного содержания от легких к тяжелым REE (рис. 4.21а). Наблюдается четко выраженная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu*=0.03-0.06) и слабо проявленная положительная Се-аномалия (Ce/Ce*=1.90-2.90). Содержание примесей в данном цирконе, как в светлых, так и в темных областях на BSEизображении невелико, исключение составляет лишь Hf (23600-27600 ppm) и Li (40-100 ppm). В отношении других элементов-примесей циркон из щелочно-полевошпатовой породы из рудной зоны аналогичен неизмененному циркону из гранита и гранитапорфира Пержанского массива. Так, содержание REE составляет 2700-4000 ppm, Y – 1900-3200, Nb – 88-140 ppm, P – 150-230 ppm, Ca –180-410 ppm, Ti – 4-14 ppm.

Легкие и летучие элементы. В цирконе из Пержанского массива с темной краевой зоной и участками перекристаллизации содержание воды достигает весьма высокого значения и составляет до 42000-91000 ppm (табл. 11). В то время как в неизмененных светлых на BSE-изображениях областях циркона из Пержанского массива содержание воды не превышает 10000-15000 ppm. Стоит отметить, что наличие высокой концентрации REE в структуре циркона, изоморфно замещающего Zr, способствует встраиванию воды в структуру (Nasdala et al., 2001). Кроме того столь высокое содержание воды можно объяснить его метамиктной структурой, метамиктный циркон может содержать до 16.6 мас. % (OH-грппы и молекулярной воды) (Coleman and Erd, 1961). Содержание F, четко корреллирующего с содержанием воды, в цирконе с темной краевой зоной и участками перекристаллизации также существенно повышенно (6500-32400 ppm), а в неизмененных областях – невелико (65-1500 ppm). Аналогичное распределение имеет Cl, в темной краевой зоне и в участках перекристаллизации его количество составляет 500-2200 ppm, а для светлой краевой области и неизмененной центральной части 66-800 ppm.

Содержание легких элементов в цирконе из Пержанского массива достигает высоких концентраций, значительно превышающих содержание данных элементов в цирконе из Ястребецкого и Азовского массива. Кроме того их концентрация резко изменяется при переходе от светлой в BSE области циркона к темным. В неизмененной области циркона содержание В и Ве составляют 1-30 и 7-28 ppm, соответственно, а в темных участках – 400-1100 и 400-980 ppm, соответственно.

Выводы.

1. В цирконе из Пержанского массива прослеживается похожая с цирконом из Ястребецкого и Азовского массивов тенденция в накоплении элементов-примесей, наблюдается повышенное содержание У и REE. Циркон также гетерогенен с многочисленными микровключениями редкоземельных минералов. Для неизмененных зон циркона, как правило, характерны невысокие значения концентрации редких и редкоземельных элементов, спектр распределения REE в них представлен дифференцированным спектром от LREE к HREE с четко выраженной положительной Сеи отрицательной Eu-аномалиями, характерный для магматического циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003).

2. Содержание Y и REE резко повышается в темных краевых областях и зонах перекристаллизации циркона (Y – до 35600 ppm, REE – до 23300 ppm). В таком цирконе были установлены выположенные спектры распределения REE с редуцированной Се- и с отрицательной Еи-аномалиями. Аналогичные спектры наблюдались в цирконе из Ястребецкого массива в темных в BSE краевых зонах и в цирконе из Азовского массива в зернах с участками более светлого оттенка в CL (неотображающиеся на BSE). Такие очертания спектров, предположительно, возникли в результате возросшей степени водонасыщенности расплава, обогащенных Y, REE и другими редкими элементами. В темных краевых участках циркона из пород Пержанского массива содержание других редких элементов в них существенно выше: Ва – до 1100 ppm; Sr – до 630 ppm; Nb – до 2000 ррт. Более того такие темные участки циркона содержат аномальное количество воды и фтора, достигая значений в 90800 ррт и 32300 ррт, соответственно. В дополнение, в данных участках отмечается высокое содержание таких элементов как Cl, В, Ве. По данным (Hoskin, 2005; Trail et al., 2011; Hoshino et al., 2012) это также может свидетельствовать о воздействии флюида.

3. Циркон из Пержанского массива во многом аналогичен циркону из Ястребецкого массива. Кроме того, данные объекты генетически связанны между собой, имея немало сходств в составе и во внутреннем строении их рудного минерала – циркона, можно предположить, что процесс кристаллизации циркона из данных объектов имел схожие признаки.

4.1.4 Особенности состава редких элементов в цирконе из Октябрьского массива

Морфология и особенности внутреннего строения циркона. Исследуемые зерна циркона из Октябрьского массива (район Мазуровского месторождения) характеризуются кристаллами неправильной формы и их обломками, они имеют средний размер от 0.5 до 3 мм. Цвет циркона розовый или светло-коричневый, непрозрачный или полупрозрачный. Циркон из мариуполитов Октябрьского массива отличается высокой степенью неоднородности, выделяются гетерогенные кристаллы с выраженными участками различных оттенков окраски на изображениях в режиме BSE. Темные в BSE зоны распространены ближе к краевой области циркона (рис. 4.22). Кроме того, часто встречается циркон, имеющий пятнистый облик, выраженный в чередовании темных и светлых в CL участков. В таком цирконе темные в CL участки замещаются светлыми зонами в CL (рис. 4.23). Иногда встречаются зерна, чья краевая зона характертеризуется тонкоритмичной осцилляторной зональностью (рис. 4.23в), представленной чередованием зон с различными оттенками, хорошо выраженными на изображении в режиме CL.

Границы таких зон прямолинейные, однако, имеют контрастность только на CLизображении и практически не видны в режиме BSE, мощность зон чрезвычайно мала.

В цирконе из мариуполитов Октябрьского массива слабо развита трещиноватость относительно циркона из иных, выше описанных, редкометалльных объектов. Циркон из данного массива насыщен минеральными включениями, представленными, как правило, породообразующими минералами. Подавляющее количество включений заключено в цирконе, имеющем пятнистую окраску, отчетливо выраженную на CL-изображениях. В цирконе с осцилляторной зональностью по данным (Dumanska-Slowik et al., 2011) включения, как правило, немногочислены или вовсе отсутствуют.



Рис. 4.22. Изображение проанализированных зерен циркона из Октябрьского массива в обратно-отраженных электронах (BSE) из обр. 1 и его увеличенный фрагмент (а), 2 и его увеличенный фрагмент (б), 1v-1 и его увеличенный фрагмент (в), 1a (г), 1b (д), 1v-2 (е). Номера точек анализа соответствуют табл. 15.



Рис. 4.23. Изображение проанализированных зерен циркона из Октябрьского массива в обратно-отраженных электронах (BSE) и в режим катодолюминесценции (CL) из обр. 126-4 (а), 126-7 (б), 126-1 (в), 126-2 (г), 126-3 (д), 126-10 (е). Номера точек анализа соответствуют табл. 15 и 28.

Минеральные включения в цирконе. В цирконе из мариуполитов Октябрьского массива большое количество включений различных породообразующих минералов и минералов редких металлов.

Породообразующие минералы составляют большую часть включений, к ним относятся альбит, калиевый полевой шпат, нефелин, эгирин (рис. 4.24а). КПШ и эгирин встречаются в виде отдельных зерен ксеноморфной формы, нефелин образует однородную вмещающую массу. Включения альбита преимущественно имеют идиоморфный облик – таблитчатый или таблитчато-призматический (рис. 4.24б). На некоторых зернах циркона включения породообразующих минералов, а главным образом альбита, имеют сглаженные, округлые углы таблитчатых и таблитчато-призматических зерен. Размеры включений альбита достаточно крупные, как правило, достигают 0.4 мм.

Среди редких и редкоземельных включений встречаются пирохлор, иттриалит, бастнезит, паризит, флюорит, монацит, меланоцерит.

Пирохлор широко распространен в цирконе в виде небольших включений (30-50 мкм) идиоморфной, округлой или с несколькими четкими гранями. Совместно с пирохлором встречается недиагностируемая минеральная фаза, которая, очевидно, замещает пирохлор, отличаясь от него серым цветом на изображении в режиме BSE (рис. 4.24в, г). В состав пирохлора входит 56-66 мас. % Nb₂O₅, 4-10 мас. % CaO, 1-7 мас. % NaO, 7-9 мас. % TiO₂, 1-4 мас. % F, кроме того содержится достаточно большое количество LREE, суммарное количество REE составляет 7-17 мас. % (REE₂O₃).



Рис. 4.24. Изображение микровключений в цирконе из Октябрьского массива в обратноотраженных электронах (BSE) из обр. 1v-2 (a), 1-2(б), 1v-3 (в), 1b (г), 1 (д), 1v-1 (е). Номера точек анализа соответствуют табл. 16.

Недиагностируемая фаза, по составу соответствующая комаровиту, развивается преимущественно по краям пирохлора, замещая его иногда более чем наполовину (рис. 4.24в, г, д). Иногда встречается с паризитом, возможно, замещая и его. Состав фазы достаточно выдержанный: 46-52 мас. % Nb₂O₅, 11-17 мас. % SiO₂, 10-22 мас. % LREE₂O₃,

6-10 мас. % TiO_2 , 4-6 мас. % CaO, 2-5 мас. % Ta_2O_5 , а также небольшое количество (до 2 мас. % оксидов) таких элементов-примесей как Na, K, Th, U, Fe, Al, Mn, Mg.

Бастнезит встречается в виде включений неправильной формы небольшого размера до 10 мкм (рис. 4.24е). Химический состав бастнезита, приведенный в табл. 16, не отражает действительного содержания REE и других элементов, из-за невозможности корректного определения содержания углерода, которым осуществлялось напыление препарата, и затруднительного определения содержание фтора и требует пересчета с помощью поправочного коэффициента, равного 0.78. В составе бастнезита наибольшую роль играют церий (33-54 мас. % Ce₂O₃), прочие редкоземельные элементы: 7-16 мас. % Nd₂O₃, 1-13 мас. % La₂O₃, 3 мас. % Pr₂O₃, 2 мас. % Sm₂O₃. Содержание кальция и тория – до 2 мас. % CaO, ThO (содержание всех компонентов указано с учетом поправочного коэффициента).

Паризит представляет собой включения ксеноморфной формы размером до 30 мкм, характеризующиеся ярким белым цветом в режиме BSE, заключенные в зерно октаэдрической формы вместе с недиагностируемой фазой, описанной выше (рис. 4.24д). Химический состав паризита, приведенный в таблице 15, требует пересчета с помощью поправочного коэффициента, равного 0.70. Паризит характеризуется преобладанием в своем составе Се и Nd, содержание которых составляет 16-18 мас. % Ce₂O₃, Nd₂O₃ (содержание компонентов приводится с учетом поправочного коэффициента), содержание La находится на уровне 10 мас. % La₂O₃, остальные REE, а также Y не превышает 3 мас. % оксидов, 4-5 мас. % CaO и ThO₂, кроме того, присутствует достаточно высокое содержание Nb – 5-6 мас. % Nb₂O₅, в незначительных количествах (до 1 мас. %) присутствуют TiO₂.

Флюорит в цирконе встречается в виде неправильной формы зерен размером до 0.3 мм, образует единую массу с породообразующими минералами в цирконе (рис. 4.24а). Состав флюорита – 54 мас. % Са и 45 мас. % F, по данным микрозондового анализа примеси в нем не обнаружены.

Иттриалит встречается в цирконе в виде включения ксеноморфной формы в срастании с КПШ размером до 20-30 мкм. В составе иттриалита содержание Y и REE имеет почти равное значение, так содержание Y составляет 34 мас. % Y₂O₃, а суммарное содержание REE – 30 мас. % REE₂O₃, из прочих примесей наблюдается Ca (менее 1 мас. % CaO).

Монацит встречается в виде ксеноморфных зерен размером не более 20 мкм. Он наблюдается в срастании с меланоцеритом и бастнезитом, образуя с ними единое полифазное включение (рис. 4.24е). В составе монацита преобладает церий (30-32 мас. %

 Ce_2O_3), также присутствуют другие LREE, так содержание неодима составляет 19-22 мас. % Nd_2O_3 , 14-16 мас. % La_2O_3 , оксиды других REE и Y имеют небольшой вклад – не более 5 мас. %. Содержание ThO₂ и CaO составляет около 1 мас. %.

Меланоцерит наблюдается в тесном срастании с монацитом, образуя неправильной формы выделения, отличается несколько более темным оттенком на изображении в режиме BSE, размер включения до 70 мкм (рис. 4.24е). Химический состав меланоцерита (табл. 16), требует пересчета из-за невозможности определения содержания воды и бора на EDS-спектрометре. Рассчитанный поправочный коэффициент равен 0.92. В состав меланоцерита входит целая группа легких REE: Се (37-45 мас % Ce₂O₃), Nd (12-16 мас. % Nd₂O₃), La (3-8 мас. % La₂O₃), а также прочие LREE составляют 2-3 мас. % их оксидов, содержится 3-8 мас. % Y₂O₃ (содержание компонентов приводится с учетом поправочного коэффициента). Содержание кремния составляет 11 мас. % SiO₂, кроме того присутствует небольшое количество алюминия и кальция (1-2 мас. % оксидов), содержание тория находится на уровне 3-4 мас. % ThO₂.

Состав редких элементов в цирконе. Были проанализированы 14 зерен циркона из мариуполитов Октябрьского массива (Мазуровское месторождение). По результатам исследования на электронном микрозонде в данном цирконе основной примесью является гафний (до 2 мас. % HfO₂) и лишь изредка встречается небольшое содержание натрия и алюминия (менее 0.5 мас % Al₂O₃, Na₂O) (табл. 17).

По внутреннему строению и геохимическим критериям циркон из Октябрьского месторождения можно разделить на две группы. Первая группа представляет собой неизмененный циркон, в котором отмечаются светлые центральные участки и темные краевые области на BSE-изображении (рис. 4.22) и наибольшее количество включений породообразующих минералов, главным образом, альбита и минералов редкоземельных элементов.

Светлые зоны циркона характеризуются наибольшим содержанием Y (4600-12000 ppm), REE (3800-9400) и Th (950-2700), причем концентрация Th в данных участках максимальное (табл. 15). Содержание других элементов-примесей сравнительно невелико, например, содержание Nb составляет 35-120 ppm, U – 6-100, Ca – 4-36, Li – 2-7 ppm. Отмечается низкое содержание P (44-177 ppm), характерное для неизмененного циркона из щелочных пород Ловозерского, Хибинского и Ковдорского массивов (по неопубликованным данным С.Г. Скублова), а также для циркона из меланократового амфиболового сиенита ГРС Ястребецкого массива. Концентрация Ti составляет 1-4 ppm, крайне низкое содержание Ti в целом характерно для циркона из Октябрьского массива. Температура по Ti-термометру составляет в данном типе циркона 500-600°С. Содержание Нf в данном цирконе находится на уровне 5700-7100 ppm. Распределение REE в цирконе из данных высокоториевых участках характеризуется дифференцированным спектром с увеличением нормированного содержания от легких к тяжелым REE (рис. 4.25а). Наблюдается четко выраженная положительная Се-аномалия (Ce/Ce*=99-1040) и отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu*=0.27-0.32), что свойственно для циркона магматического происхождения (Hoskin, Schaltegger, 2003).



Рис. 4.25. Спектры распределения REE в цирконе из мариуполитов Октябрьского массива: а – неизмененный циркон; б – перекристаллизованный циркон с пятнистой окраской на CL-изображении (залитые значки – темные участки циркона, пустые значки – светлые перекристаллизованные зоны). Нумерация спектров REE соответствует номерам точек анализа на рис. 4.22, 4.23 и в табл. 15.

Темные на BSE-изображении краевые участки циркона (рис. 30) отличаются значительным обеднением Th до 10-280 ppm, а также снижением содержания всех остальных определяемых элементов по сравнению с центральной зоной циркона. Так, содержание Y составляет 230-1900 ppm, REE – 300-1700 ppm, содержание P не превышает 70 ppm, Sr составляет 0.6-2.5 ppm, U – 1-20 ppm (табл. 15). Температура по Ті-термометру в краевой области циркона аналогична температуре центральных высокоториевых зон. REE График распределения в них аналогичен центральным участкам: дифференцированный спектр распределения от легких к тяжелым REE с четко выраженной положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями, отличаясь лишь пониженным количеством REE, в равной степени LREE и HREE (рис. 4.25а).

Циркон с пятнистой окраской, отчетливо выраженной на CL-изображении и неконтрастно – в режиме BSE (рис. 4.23), следует отнести в отдельную группу. В данном группе циркона в целом наблюдается низкое содержание U, Y, REE и Th, в то время как в всех остальных определяемых элементов наблюдается отношении сохранение концентрации на том же уровне или их некоторое повышение. Например, наблюдается незначительное повышение по отношению к неизменному типу циркона Ca (до 230 ppm), Nb (до 320 ppm), Ba (до 60 ppm), Ti (до 6 ppm), Sr (до 9 ppm). Содержание Li и Hf остается примерно на том же уровне. Содержание У в данном цирконе составляет 100-2050 ррт, REE – 120-1900 и Th – 10-350 ppm. Однако на фоне невысоких концентраций редких и редкоземельных элементов контрастно выделяется циркон, где темная в CL пятнистая область зерна переходит в зону практически черного цвета (зерно 126-4, рис. 4.23а). В нем резко увеличивается содержание всех исследуемых элементов, кроме Hf (табл. 15). Содержание Y в темной в CL краевой области (точка 126-4.2) составляет 4000, REE -3600, Th – 1000 ppm, в то время как в черной в CL центральной зоне (точка 126-4.1) концентрация Y достигает 25500 ppm, REE – 18600, Th – 4700 ppm. В черной центральной области зерна 126-4 высокие содержания Р (1600 ppm), Ті (470), Nb (2800), Са (1700), Sr (120 ppm). Температура образования циркона данного типа имеет широкий диапазон от 600 до 800 °C, но чаще встречается 700-800 °C, без учета аномального циркона (обр. 126-4), поскольку высокое содержание в нем Ті не позволяет применять титановый термометр (Watson et al., 2006). Полученная температура для данного циркона (обр. 126-4) не отражает истинного значения его кристаллизации, а демонстрирует степень насыщения циркона неформульными элементами, в том числе Ti. Распределение REE в цирконе данной группы характеризуется дифференцированным спектром, но с несколько меньшим увеличением нормированного содержания от легких к тяжелым REE (Lu_N/La_N составляет от 36 до 742) (рис. 4.25б). Наблюдается хорошо выраженная отрицательная Еu-аномалия (Eu/Eu*=0.06-0.45), а Ce-аномалия выражена слабее по сравнению с цирконом первой группы (Ce/Ce*=1.79-10.0).

Легкие и летучие элементы. Содержание легких и летучих компонентов в цирконе из мариуполитов Октябрьского массива в целом невелико и сопоставимо с содержанием таковых в центральных неизмененных частях зерен циркона из Ястребецкого массива, в светлых в BSE областях зерен из Азовского массива и в неизмененных светлых центральных зонах циркона из Пержанского массива. В большинстве зерен содержание воды находится в диапазоне 180-1300 ppm (табл. 15), что характерно для магматического циркона (Trail et al., 2011). С увеличением содержания воды коррелируется содержание F и Cl, концентрация которых составляет: F - 2-160 ppm, Cl – 1-150 ppm. Лишь в одном из исследуемой совокупности зерен циркона содержание данных компонентов существенно увеличивается (приблизительно на порядок или более) - образец 126-4 - зерно с темными участками в CL, переходящими в зону черного цвета. В данном зерне наблюдается повышенное количество воды: 3700 ррт в темной пятнистой массе и 27800 ppm – в черной зоне зерна (табл. 15), кроме воды отмечается существенно увеличенное содержание F и Cl: 720 и 100 ppm, соответственно – в темной пятнистой области и 3900 и 350 ppm, соответственно – в черной в CL центральной зоне. Стоит отметить, что именно в данном образце (126-4) обнаружено наибольшее содержание несовместимых элементов (Y, REE, Nb, Th, U и др.), например, концентрация Y в данном цирконе достигает 25500 ppm, REE – 18600, Th – 4700 ppm.

В цирконе из Октябрьского массива легкие элементы, такие как В и Ве имеют крайне низкие концентрации (не более 7 ppm), даже в, контрастно выделяющемся на фоне остальных, зерне из образца 126-4 содержание данных элементов невелико (до 220 ppm – Ве и до 50 ppm – В) (табл. 15).

Выводы.

1. Циркон из мариуполитов Октябрьского массива принципиально отличается от предыдущих объектов внутренним строением минерала, наличием и морфологией микровключений и закономерностью накопления редких и редкоземельных элементов.

2. Среди совокупности исследуемых зерен выделяются два типа. Первый представляет собой неизмененные зерна с различными по окраске участками (светлые и темные на BSE-изображении), различаясь, в том числе, составом. Циркон со светлыми на BSE-изображении преимущественно центральными зонами характеризуется повышенным содержанием Th, а также Y, REE и дифференцированными спектрами REE с четко выраженной положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями, характерными для магматического циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003). Темные, как правило, краевые

участки циркона выделяется резким обеднением всеми исследуемыми элементамипримесями при сохранении дифференцированного графика распределения REE с той же величиной Ce- и Eu-аномалий. Такой неизменный циркон отвечает магматической стадии его формирования.

3. Второй тип принципиально отличается от предыдущего, он имеет пятнистую окраску, выраженную на CL-изображении, с чередованием зон светлого и темного, а иногда вплоть до черного оттенка. Данный циркон характеризуется некоторым выполаживанием спектра REE с уменьшением вплоть до редуцирования Ce-аномалии. В нем отмечается более низкое содержание U, Y, REE и Th.

Светлые (в CL) перекристаллизованные участки циркона замещают темные (в CL), которые были частично растворены, за счет чего вынеслись примеси. Примесные элементы по некоторым данным (Dumańska-Słowik et al., 2011) затем вошли в состав рудных минералов.

Процесс растворения и преобразования циркона был вызван воздействием флюида, возникшем, вероятно, на поздне- или постмагматическом этапе становления массива. А.А. Краснобаевым и др. (2013) был описан подобный циркон из миаскитов с остаточными (реликтовыми) и преобразованными частями, который интерпретируется авторами как циркон, преобразованный по варианту метасоматического замещения «без перемещения вещества кристаллов».

4.2 Особенности состава редких элементов в цирконе из Катугинского месторождения

Морфология и особенности внутреннего строения циркона. Циркон из Катугинского месторождения характеризуется идиоморфными, реже субидиоморфными прозрачными и полупрозрачными кристаллами с различными оттенками розового, красного, фиолетового. Исследуемый циркон имеет небольшой размер 0.3-2 мм. Облик кристаллов дипирамидально-призматический, реже длиннопризматический И короткопризматический с хорошо развитыми гранями {100}, {110} и {111}. Циркон из данного массива также выделяется гетерогенным внутренним строением, выраженным зонами и участками с различной окраской и оттенками на изображениях в режиме BSE. Характерной особенностью строения кристаллов данного циркона является наличие светлых неоднородных ядер с многочисленными включениями, которые «окружены» темными однородными каймами (рис. 4.26). Мощность таких кайм составляет 5-50 мкм, иногда достигая 150 мкм. Включения в кайме отсутствуют. Встречаются кристаллы с хорошо выраженной осцилляторной зональностью в ядре.



Рис. 4.26. Изображение проанализированных зерен циркона из Катугинского месторождения в обратно-отраженных электронах (BSE) из обр. 13/136 (а), обр. 13/110 (б), обр. К5/9 (в, г), обр. К2/80 (д), обр. 8/35 (е). Номера точек анализа соответствуют табл. 18.

Циркон Катугинского месторождения относительно циркона из вышеописанных массивов (Ястребецкий, Азовский, Пержанский) менее трещиноват, трещины распространены, как правило, лишь в кайме циркона. Такое внутреннее строение минерала указывает на наличие как минимум двух различных этапов в формировании циркона и, возможно, свидетельствует о его перекристаллизации.

Минеральные включения в цирконе. Циркон из пород Катугинского месторождения содержит в качестве микровключений различные редкометалльные и редкоземельные минералы. К ним относятся бастнезит, флюорит, монацит, торит, криолит, гагаринит, синхизит и др. Среди включений в цирконе из биотит-рибекитовых пород с REE-минерализацией (обр. К5/9, 17/55а) отмечено наибольшее минеральное разнообразие включений минералов редкоземельных элементов (табл. 19, 20). В цирконе из эгирин-амфиболовых пород с Ta-Nb-минерализацией (обр. 13/110, 13/136) относительно прочих типов циркона наблюдается небольшое количество включений, как правило, это кварц и калиевый полевой шпат. Включения в цирконе из поздних зон

перекристаллизации с гнездовыми скоплениями минерала (обр. К2/80) носят тонковкрапленный характер размером до 10 мкм (реже 20 мкм).

Бастнезит присутствует в цирконе в виде мелких включений, обычно размером до 10 мкм, выделяющихся ярким белым цветом в режиме BSE (рис. 4.27а, б). Встречаются зональные зерна бастнезита, иногда он заполняет трещины в цирконе. Химический состав бастнезита, приведенный в таблице 18, не отражает действительного содержания REE и F из-за невозможности корректного определения содержания углерода, которым осуществлялось напыление препарата. Для того чтобы определить истинное значение содержания REE и F, был введен поправочный коэффициент, равный 0.82. Состав бастнезита в цирконе из эгирин-арфведсонитовой породы (обр. 13/110, с учетом поправочного коэффициента) преимущественно неодимовый (23 мас. % Nd₂O₃), содержание церия несколько меньше – 16 мас. % Ce₂O₃, содержание лантана и самария составляет 7 и 8 мас. %, соответственно.

Включения бастнезита в цирконе из поздних зон перекристаллизации встречаются совместно с альбитом и калиевым полевым шпатом. В цирконе из биотит-рибекитовой породы бастнезит выступает как вторичный минерал, замещающий флюоцерит, а также в срастании с другими редкоземельными минералами (синхизитом, иттрофлюоритом) и флюоритом, образуя при этом неправильной формы зерна (рис. 4.276, в). Состав бастнезита в цирконе из биотит-рибекитовой породы и поздних зон перекристаллизации (обр. К5/9, 17/166, К2/80 и 4а, табл. 19, с учетом поправочного коэффициента) преимущественно цериевый (в среднем 33 мас. % Ce_2O_3). Совместно с церием в бастнезите содержится неодим (в среднем 20 мас. % Nd_2O_3), лантан и другие LREE, а также кальций (менее 1 мас. % CaO).

Флюорит в цирконе встречается в двух разновидностях: собственно флюорит CaF₂ и иттрофлюорит (Ca,Y)F₂ (рис. 4.276, в). Состав флюорита – 40-50 мас. % Ca, 49-50 мас. % F и всего лишь 2-4 мас. % примесей REE (табл. 20). Среди редких элементов в составе флюорита наибольшее значение имеет иттрий и тяжелые редкоземельные элементы (16 мас. % Y и HREE). Включения флюорита представлены индивидуальными зернами неправильной формы размером до 25 мкм и полиминеральными включениями размером 90-110 мкм. В состав таких включений входят зерна флюоцерита, бритолита, синхизита, которые «сцементированы» флюоритом (рис. 4.27в).

Иттрофлюорит образует индивидуальные округлые изометричные зерна размером 15-30 мкм (рис. 4.27б). В его состав в больших количествах входят Y (9-18 мас. %) и REE (9 -29 мас. % REE), содержание Са составляет 11-36 мас. %, F – 37-42 мас. % (табл. 20).



Рис. 4.27. Изображение микровключений в цирконе из Катугинского месторождения в обратно-отраженных электронах (BSE) из обр. К5/9 зерно 3.1 (а), обр. 17/166 зерно 4.4 (б, г) и зерно 4.3 (д), обр. 17/55а зерно 5 (в), обр. 13/136 зерно 1.4 (е). Номера точек анализа соответствуют табл. 19 и 20.

Флюоцерит представлен зернами величиной не более 10-15 мкм (рис. 4.276, в). Установлено содержание REE – 71-74 мас. % и F – 26-29 мас. %. Среди редких земель наибольшую роль играют Ce, содержание которого в среднем составляет 36 мас. %, La – 18 мас. % и Nd – 13 мас. % (табл. 20). Флюоцерит находится в тесном срастании с бастнезитом, который образует по нему псевдоморфозы (рис. 4.276).

Монацит встречается в виде округлых зерен или зерен неправильной формы размером до 90 мкм (рис. 4.27г). При абсолютном преобладании Ce (31-35 мас. % Ce₂O₃), состав REE в нем варьирует: 11-20 мас. % La₂O₃, 11-18 мас. % Nd₂O₃, также присутствуют другие легкие REE и U, содержание Th изменяется от 3 до 11 мас. % ThO₂.

Торит образует в цирконе небольшую вкрапленность округлой формы размерами до 25 мкм (рис. 4.27д). В составе торита 75 мас. % ThO₂, 17 мас. % SiO₂, в качестве примеси входят 2-4 мас. % Ce₂O₃, 1-2 мас. % UO₂, 2 мас. % P₂O₅ (табл. 19).

Синхизит встречается в виде мелких включений размером до 15 мкм, в срастании с флюоцеритом и бастнезитом (рис. 4.27в). Количественное содержание элементов в составе синхизита (табл. 19), также как и в составе бастнезита, требует пересчета с помощью поправочного коэффициента. Поправочный коэффициент для данного минерала составляет 0.74. По составу исследуемый синхизит преимущественно неодимовый (25 мас. % Nd₂O₃), также отмечено высокое содержание церия и иттрия (13 и 12 мас. % Ce₂O₃ и Y₂O₃, соответственно).

Гагаринит образует зерна неправильной формы величиной до 15 мкм, встречаются зональные зерна. Зональные области гагаринита различаются оттенками цвета на изображении в режиме BSE (рис. 4.27д), отражающими варьирующее соотношение Na и замещающего его Ca.

Криолит представлен зернами неправильной формы с округлыми краями величиной до 50 мкм. Криолит содержит 33-34 мас. % Na, 54-55 мас. % F, 12 мас.% Al (табл. 20). Среди прочих включений в цирконе Катугинского массива были найдены такие породообразующие минералы как альбит, калиевый полевой шпат, эгирин.

Состава циркона по редким элементам. Исследование состава циркона из рудных разновидностей пород Катугинского месторождения осуществлялось в одиннадцати зернах (табл. 21). По результатам исследования на электронном микрозонде в цирконе из Катугинского месторождения единственной примесью является гафний, содержание которого достигает 3.5 мас. % HfO₂ (табл. 22).

Образец	Порода	Породообразующие минералы	Рудные минералы	Включения в цирконе	Рудные компоненты
13/136, 13/110	Эгирин- арфведсон итовая порода	Кварц, альбит, каливый полевой шпат, биотит/аннит, арфведсонит, эгирин	Пирохлор, циркон, REE флюорит, гагаринит,	Бастнезит, криолит, гагаринит, каливый полевой шпат	Nb, Ta, Zr, REE, U,
17/166, 17/55a, K 5/9	Биотит- рибекитов ая порода	Кварц, альбит, каливый полевой шпат, биотит/аннит, рибекит, биотит	монацит, криолит (Гонгальский, 2015)	Монацит, бастнезит, торит, флюорит, иттрофлюорит, флюоцирит, синхизит, эгирин	(Гонгальский, 2015)

Таблица 21. Привязка проб циркона из катугинского месторождения

K2/80, 4a	Поздние прожилки и зоны перекрист аллизации	Кварц, альбит, каливый полевой шпат, биотит, эгирин	Пирохлор, циркон, REE флюорит, гагаринит, монацит, сульфидные минералы	Бастнезит, флюорит, альбит, каливый полевой шпат	
--------------	---	---	--	---	--

Циркон из эгирин-арфведсонитового парагениза в микроклин-альбит-кварцевой рудной породе (обр. 13/136, 13/110, рис. 4.26а,б) характеризуется наличием мощной темной каймы и светлой, частично переработанной, центральной частью. В цирконе из образца 13/136 темная в BSE кайма обеднена почти всеми проанализированными элементами, по сравнению с центральной частью, исключение составляют лишь Ca, Sr, содержание которых в центральной части слегка превышает содержание их в кайме. Содержание Li понижается с 146 до 16 ppm, P – с 117 до 40, Ti – с 38 до 1, Y – с 1154 до 409, Nb - с 533 до 134, Hf - с 8042 до 5248, Th - с 1053 до 54, U - с 390 до 39 ppm, соответственно (табл. 18). В кайме происходит существенное понижение содержания легких и средних REE, при этом сохраняется подобие спектров REE и величины отрицательной Eu-аномалии (рис. 4.28а). Спектры REE в данном цирконе характеризуется дифференцированным типом спектра с отрицательной Еи-аномалией и положительной, несколько меняющейся по величине, Се-аномалией. В зерне циркона из обр. 13/110 с мощной каймой (100-150 мкм) сохраняется закономерности в распределении элементовпримесей – содержание Li, Ti, Y, Nb, Th, U и REE значительно понижается при переходе от центральной к краевой части зерна. Содержание Hf также уменьшается (с 20124 до 12755 ppm, табл. 18), оставаясь высоким по абсолютной величине. Распределение REE в данном зерне также имеет дифференцированный с увеличением нормированного содержания от легких к тяжелым REE (рис. 4.28б). Наблюдается четко выраженная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu*=0.10 и 0.08) и положительная Ce-аномалия (Се/Се*=4.22 и 9.43).

Циркон из биотит-рибекитового парагениза (обр. К5/9, обр. 17/166) имеет разнообразный облик и внутреннее строение (рис. 4.26в, г). В отношении содержания примесей в данном типе циркона сохраняется отмеченная тенденция обеднения кайм, кроме Hf, содержание которого, наоборот, увеличивается, например, для обр. К5/9 – с 6200 до 11800 ppm и с 13700 до 14000 ppm. Следует отметить, что в центральной части циркона из данной разновидности рудной породы Катугинского месторождения установлен пониженный, по сравнению с цирконом из породы с эгирин-арфведсонитовым парагенезисом, уровень содержания Ti (8-13 ppm) и Nb (119-290 ppm) (табл. 18). В кайме содержание примесей понижается до того же значения, что и в кайме циркона эгирин-

арфведсонитового парагениза. В цирконе из этой группы также сохраняется дифференцированный спектр REE с отрицательной Eu- и положительной Ce-аномалией, величина которой несколько варьирует в каждом из зерен (рис. 4.28в, г).



Рис. 4.28. Спектры распределения REE в цирконе из различных типов рудоносных пород Катугинского месторождения. Нумерация спектров REE соответствует номерам точек анализа на рис. 4.26 и в табл. 18.

В цирконе из поздних прожилков и зон перекристаллизации отмечается усиление роли процессов перекристаллизации на поздних этапах формирования массива – свободные от микровключений участки циркона составляют уже не каймы или обрастания, а целые зоны сложной конфигурации (рис. 4.26д, е), а центральные части циркона почти полностью изменены.

Циркон из поздних кварцевых прожилков с сульфидами уже не содержит светлой центральной части с микровключениями других минералов, имеет короткопризматический габитус (обр. 8/35, рис. 4.26е). В нем также концентрация почти всех редких элементов отчетливо понижается от центра к краю зерна, за исключением Ti, Ва и Hf, их содержание сохраняется на том же уровне или возрастает (табл. 18). Спектр распределения REE в данном образце циркона также сильно дифференцирован от легких к тяжелым REE, отрицательная Eu-аномалия имеет почти одинаковые значения, а величина Ce-аномалии сильно изменяется в каждом зерне, но остается положительной (рис. 4.28е).

Почти полностью измененный циркон из гнездовых скоплений в зоне перекристаллизации (обр. 4a) также характеризуется снижением содержания редких и редкоземельных элементов в темной перекристаллизованной области. Наблюдается лишь незначительный рост в темной зоне P – с 101 до 125 ppm, Hf – с 12200 до 12300 ppm и HREE – с 1030 до 1080 ppm (табл. 18). При этом концентрация суммарных REE несколько снижается с 1200 до 1100 ppm за счет уменьшения LREE. Спектры REE в данном цирконе характеризуется дифференцированным типом спектра с отрицательной Eu-аномалией и положительной, но малой по величине Се-аномалией (Се/Се*=1.54 для светлой зоны и 2.15 для темной).

Значительную перекристаллизацию испытал и циркон «треугольной» формы (сечение) из обр. К2/80. В зоне изменения, занимающей почти всю площадь обломка кристалла циркона (рис. 4.26д), можно выделить более светлые в BSE полосы (точка анализа 22) и преобладающие в этом сечении несколько более темные в BSE и, скорее всего, поздние участки перекристаллизации (точка анализа 21). Вероятно, светлые участки отвечают этапу «очищения» циркона от микровключений и примесей, а темные соответствуют периоду образованию кайм циркона в данной рудоносной породе. Поскольку реликтовый циркон насыщен микровключениями, которые не позволяют провести его анализ на ионном микрозонде, то сравнению подвергались светлый и темный участки перекристаллизации данного циркона. Содержание REE в темной зоне циркона (точка анализа 21) меньше, чем в светлой (точка анализа 22) и составляет 2700 и 6600 ppm, соответственно. Причем контрастно изменяется содержание лишь содержание тяжелых REE, тогда как легкие REE остаются на почти одном уровне 8 и 20 ppm,

соответственно. Спектры REE для данного циркона демонстрируют практически полную параллельность со спектрами, характерными для циркона магматического генезиса, они имеют сильно дифференцированный характер, четко выраженную положительную Се- и отрицательную Eu-аномалии (рис. 4.28д). Аналогично уменьшается содержание почти всех остальных элементов в темной области, лишь концентрация Ba и Hf незначительно повышается (табл. 18). Более значительно снижается содержание U – с 1131 до 243 ppm. Содержание Ti остается на прежнем уровне – 2.9 и 2.6 ppm, соответственно. По Ti-в цирконе термометру (Watson et al., 2006) для участков перекристаллизации рассчитана температура образования циркона около 640-645°C, отвечающая условиям амфиболитовой фации метаморфизма, проявленного в районе массива (Архангельская и др., 1993).

Циркон Катугинского месторождения по сравнению с усредненным составом циркона из гранитоидов (Belousova et al., 2002), значительно обогащен лишь Nb. Весьма сходным по составу с ядрами циркона из Катугинского месторождения является циркон из неоархейских щелочных гранитов Понойского массива Кейвской структуры Кольского полуострова, который отличается лишь меньшим содержанием Nb (30-50 ppm) и Hf (6000-7000 ppm) (Балашов, Скублов, 2011). Однако если сравнивать состав циркона из Катугинского месторождения и из субщелочных плюмазитовых редкометалльных гранитов, то в последних установлено более значительное содержание Nb. Например, в цирконе из редкометалльных литий-фтористых гранитов Дальнего Востока содержание Nb варьирует от 300 до 2000 ppm (Алексеев и др., 2011, 2013).

Фотолюминесцентная спектроскопия. Методом фотолюминесцентной спектроскопии была установлена высокая кристалличность кристаллов циркона из эгирин-арфведсонитовых кварц-полевошпатовых пород Катугинского массива (обр. 13/136). Характерной особенностью данного циркона является яркая светло-желтая Φ Л, высокие концентрации центров SiO₂⁻ и SiO₃³⁻ и линий Dy³⁺ и Tb³⁺ в спектрах Φ Л (кривая 1, рис. 4.29) (Лупашко и др., 2014). Интенсивность линий центров излучения ионов REE в спектрах природных и отожженных зерен циркона имеет равные значения, что указывает на их высокую кристалличность. Люминесцентные характеристики данного циркона очень сходны с характеристиками циркона из меланократового сиенита Азовского массива (рис. 4.17).

Циркону из биотит-амфиболсодержащих кварц-полевошпатовых пород (обр. К5/9), кварцевых прожилков (обр. 8/35) и гнездовых скоплений в участках перекристаллизации пород (обр. К2/80) (кривые 2-4, рис. 4.29) свойственна желтая, янтарно- или коричневожелтая ФЛ. Циркон из эгирин-арфведсонитовых гранитоидов отличается весьма малоинтенсивной, но четко проявленной в коротковолновой области спектра полосой

450 нм центров SiO₄³⁻·OH⁻ (Лупашко и др., 2014). Линии излучения Dy³⁺ в данных спектрах очень слабые или отсутствуют. После отжига образцов их интенсивность значительно увеличивается, а иногда проявляются и линии Tb³⁺. Такой характер изменения очертания спектра REE, как правило, характерен метамиктным кристаллам.



Рис. 4.29. Спектры ФЛ (300 К) исходного циркона из Катугинского месторождения. Кривая 1 – циркон из эгирин-арфведсонитовых (обр. 13/136) и 2 – биотит-рибикитовых (обр. К 5/9) кварц-полевошпатовых пород, 3 – участков перекристаллизации (обр. К 2/80) и 4 – кварц-полеошпатовых прожилков (обр. 8/35).

Инфракрасная спектроскопия. Метод инфракрасной спектроскопии подтвердил данные ФЛ о высокой степень кристалличности циркона из эгирин-арфведсонитовых пород. На это указывает наличие в ИК-спектрах в области двухфононных колебаний связей Si–O циркона природных и отожженных кристаллов двух групп – узких и хорошо разрешенных между собой полос поглощения (кривые 1-2, рис. 4.30в) (Лупашко и др., 2014). Едва заметное их сужение и увеличение интенсивности в спектрах отожженных кристаллов циркона указывает на высокую степень кристалличности и циркона из биотитамфиболсодержащих рудных пород (обр. К5/9) (кривые 3-4, рис. 4.30а, б). Однако степень их совершенства структуры различается, циркон из биотит-амфиболсодержащих пород менее совершенен нежели циркон из эгирин-арфведсонитовых пород. Сложная полоса с максимумами в области 3150–3450 см⁻¹ связана с валентными колебаниями OH-групп, вероятно, занимающих несколько структурно неэквивалентных позиций в решетке циркона. После их отжига при температуре 1473 К наблюдается слабая полоса поглощения OH-групп (без изменения ее формы), интенсивность которой постепенно снижается с повышением температуры (Лупашко и др., 2014).


Рис. 4.30. ИК-спектры природных (сплошная кривая) и отожженных при 1173 К (пунктирная кривая) кристаллов циркона Катугинского месторождения в области 1350-3800 см⁻¹ (а) и в ближней ИК-области 6500-7000 см⁻¹ (б). Кривые 1-2 – циркон из эгиринарфведсонитовых (обр. 13/136) и 3-4 – из биотит-рибикитовых (обр. К5/9) кварцполевошнатовых пород.

ИК-спектры природных (сплошная кривая 1-2) и отожженных при 1173 К (пунктирная кривая 3-5) кристаллов циркона из гнездовых образований зоны перекристаллизации (проба 2/80) Катугинского массива в области 1350-3800 см⁻¹ (в) и в ближней ИК-области 6500-7000 см⁻¹ (г). Кривые 1-2 – природные зерна; 3-5 – разные точки отожженного зерна. ** – паразитные полосы

В цирконе из гнёздовых зон перекристаллизации (обр. К 2/80) в двухфононной области ИК-спектров сохраняются две группы полос поглощения (рис. 4.30б, г). Более высокочастотная полоса представляет собой единую широкую полосу с неярко выраженными пиками, полностью не разрешающихся даже после отжига при 1273 К. Более низкочастотный класс состоит из либо двух хорошо разрешенных полос, либо из перекрытых между собою и несколько уширенных полос, сужающихся в результате отжига. Такой характер полос двухфононного поглощения указывает на умеренную степень метамиктизации данного циркона. Полосы поглощения водородсодержащих дефектов (OH_n) для почти половины изученных кристаллов циркона из данного типа пород весьма интенсивные и становятся практически непрозрачными в области v_{OH}. После отжига данных кристаллов уменьшается содержание OH_n, а полосы поглощения

водородсодержащих дефектов обретают аналогичную конфигурацию как в спектрах циркона с высокой степенью кристалличности.

Выводы.

1. Морфология и состав центральных частей циркона из Катугинского месторождения характерны для циркона магматического происхождения (Geisler et al, 2007). Для данного циркона присущи умеренное содержание редких и редкоземельных элементов, дифференцированный спектр распределения REE с положительной Се- и отрицательной Eu-аномалиями. Кристаллизация центральных частей циркона из пород Катугинского месторождения, скорее всего, происходила на позднемагматическом этапе эволюции одноименного массива.

2. Каймы и краевые части циркона из Катугинского месторождения обеднены, по сравнению с центральными частями зерен, практически всеми редкими элементами. Содержание Hf уменьшается в каймах циркона из рудоносных пород, но увеличивается в каймах циркона из поздних зон перекристаллизации. Особенности состава кайм циркона и профили распределения REE в них указывают на метаморфический генезис кайм (Балашов, Скублов, 2011). Метаморфическое происхождение кайм в цирконе из пород Катугинского массива подтверждается и другими исследователями (Котов и др., 2015б).

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

Исследование циркона из массивов сиенитов (Ястребецкий, Азовский) УЩ, с которыми связаны одноименные комплексные редкоземельные месторождения, показало многообразие морфологии и состава минерала и выявило схожие условия образования для Ястребецкого и Азовского массивов.

1. Характерной особенностью циркона из Ястребецкого и Азовского массивов является их гетерогенное строение, единые тенденции в накоплении примесей, в первую очередь редкоземельных элементов. Циркон из данных массивов характеризуется высоким и зачастую аномальным содержанием REE, Y и ряда других несовместимых элементов. Такие высокие значения REE и Y ранее были обнаружены лишь в цирконе из интенсивного флюидного воздействия свекофеннского возраста 30H на Фенноскандинавском щите (Скублов и др., 2011а). Тем не менее, для минералов из рудоносных массивов сиенитов УЩ не были обнаружены признаки метасоматических изменений (Нечаев и др., 1986; Лупашко и др., 2014).

2. В зернах циркона в темных в BSE краевых зонах и участках перекристаллизации были установлены выположенные спектры распределения REE с редуцированной Сеаномалией и высокое содержание воды и летучих элементов, главным образом, фтора.

3. Краевые зоны и участки перекристаллизации циркона из Ястребецкого массива выделяются аномальным составом, содержание редких и редкоземельных элементов в них существенно выше, чем в краевых зонах циркона из Азовского массива, что согласуется с более высокой степенью магматической дифференциации пород Ястребецкого массива (Кривдик, 2002; Дубина, Кривдік, 2012, 2013; Шеремет и др., 20126; Дубина и др., 2014).

4. В краевых зонах и участках перекристаллизации циркона из Пержанского массива щелочных гранитов, генетически связанного с Ястребецким массивом (Левашова и др., 2016), также обнаружено высокое содержание REE, Y и одинаковые тенденции в их распределении.

Вышесказанное позволяет сформулировать первое защищаемое положение – Циркон из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией на Украинском щите представлен двумя типами: 1) неизмененным, имеющим геохимические характеристики магматического генезиса; 2) краевыми зонами и участками перекристаллизации с высоким содержанием высокозарядных, легких и летучих элементов, характерным для позднемагматических этапов.

ГЛАВА 5. РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ЦИРКОНЕ

Расплавные включения в минерале это законсервированные минералообразующие расплавы. В этой связи исследования расплавных включений дают исключительную возможность получить ответы на вопросы, касающиеся генетической принадлежности исследуемого геологического объекта, а также позволяют реконструировать физико-химические и термодинамические условия его образования и установить процессы, ведущие к генерации рудоносных пород (Плечов, 2014). В идеальном случае при наличии информативных включений и правильно подобранной и выполненной методики исследования с помощью расплавных включений можно относительную истинную температуру образования определить И минерала, количественный и качественный состав растворов и расплавов во включениях, давление и агрегатное состояние минералообразующий среды, за счет которой произошла кристаллизация минерала. В этом отношении циркон является одним из наиболее часто используемых минералов. Благодаря своей механической прочности и химической инертности он хорошо сохраняет разнообразные первичные и вторичные включения.

Надо отметить, что расплавные включения могут захватываться не только в процессе роста минерала, но и при перекристаллизации минерала или его участка, а также при «залечивании» существующих трещин (Плечов, 2014).

5.1 Расплавные включения в цирконе из Азовского массива

Микроскопическое изучение расплавных включений в цирконе. При изучении циркона из Азовского массива под микроскопом LEICA DMLP была выявлена гетерогенность минерала, наблюдаемая как в каждом зерне, так и в целом во всей выборке. В большинстве зерен выделяются участки с различным внутренним строением, отличающиеся, главным образом, окраской и наличием расплавных включений (рис. 5.1а, б, в, г). «Ядро» – самая темная по окраске область темно-коричневого цвета, его размеры сильно варьируют по отношению к размеру самого кристалла, «ядра» присутствуют не у всех зерен и их характер у каждого зерна разный, что свидетельствует о наличие разных генераций циркона. Зона 1 – прикраевая область, характеризующаяся более светлым цветом, чем «ядро». Зона 2 представлена краевыми зонами кристаллов. На границе зоны 1 и зоны 2 наблюдаются расплавные включения (рис. 5.1а, б). Их наличие на границе двух зон говорит о неразрывности во времени этих двух стадий.

Наличие нескольких зон в строении циркона отвечает его кристаллизации в дифференцированном сиенитовом расплаве при возростающей роли редких и летучих элементов в расплаве на завершающем этапе становления массива. Последнему отвечают

краевые области циркона (зона 1, зона 2), образовавшиеся за счет более водонасыщенного расплава, несшего, в том числе, редкоземельную нагрузку. По данным SIMS состав краевой зоны циркона существенно отличается от его центральной части (табл. 7). Наличие в строении некоторых зерен темных «ядер», отличающихся от зоны 1, вероятно, связано с процессом перекристаллизации циркона на заключительном этапе образования массива. Зона 2, возможно, также образовалась в процессе перекристаллизации.

Расплавные включения обнаружены на границе двух зон (зоны 1 и зоны 2) (рис. 5.1а, б) размером 40-50 мкм, округлой каплевидной формы, некоторые включения взорванные, что, как правило, свидетельствует о превышении его РТ-условий над РТусловиями захвата (образования) включений, некоторые частично раскристаллизовались, но в них присутствует газ. На рис. 5.1д, е расплавные включения в центре зерна имеют форму игольчатого минерала и трещины, по которым, очевидно, поступал расплав.



Рис. 5.1. Циркон из Азовского массива и расплавные включения в нем. РВ – расплавное включение.

Детальное исследование расплавных включений в цирконе.

Исследование расплавных включений в цирконе из Азовского массива проводилось с целью установления особенностей формирования Азовского Zr-REE

массива по редкоэлементному составу первичных расплавных включений и сингенетичного к ним вещества циркона, а также оценки концентрации REE и Zr в магматическом расплаве. К настоящему моменту исследование состава расплавных включений в цирконе затрагивало в основном только главные (петрогенные) элементы (Chupin et al., 1998; Чупин и др., 2006). В данный момент известно довольно ограниченное количество исследований распределения редких и редкоземельных элементов в расплавных включениях в цирконе из магматических пород (Thomas et al., 2002; Аранович и др., 2015).

Пригодные для исследования расплавные включения обнаружены в мелких кристаллах циркона из меланократового сиенита рудносной зоны Азовского массива. На BSE-изображениях в кристаллах циркона не отражается зональность или заметная неоднородность, своим контрастным оттенком выделяются только расплавные включения (рис. 5.2). В цирконе установлены включения бритолита, апатита, бастнезита, Убастнезита, кальцита, пирохлора, ураноторита. Бритолит, образуя сингенетические включения в цирконе, ассоциирует с другими минералами REE – алланитом, чевкинитом, бастнезитом, монацитом. Парагенезис бритолита с цирконом довольно типичный, хотя зоны распространения наивысших концентраций (рудных участков) данных минералов не согласуются в Азовском месторождении. Мелкие зерна бритолита наблюдаются во всех разностях сиенитов, однако, наибольшее его содержание обнаружено в рудоносных меланократовых такситовых сиенитах, В которых он образует вкрапления преимущественно в кристаллах гастингсита и щелочного полевого шпата (Мельников, Гречановская, 2010).

Состав редких элементов в цирконе. Анализу подвергались 12 кристаллов циркона (17 точек анализа) (табл. 23) (рис. 5.2 и рис. 5.9 – для циркона Z-25). Спектры распределения REE в цирконе в подавляющем числе точек имеют характерные очертания графика магматического циркона (рис. 5.3): дифференцированный спектр от легких к тяжелым REE (LuN/LaN в среднем 6122), четко проявленная положительная Ce-аномалия (Ce/Ce* достигает 54.7, составляя в среднем 25.4) и отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu* в среднем равняется 0.17). Содержание REE в них при почти абсолютном вкладе HREE изменяется в пределах 137-1449 ppm. Содержание Y, коррелирующего с HREE, составляет 180-2098 ppm. Содержание других элементов невелико. Так, содержание несовместимых для циркона элементов – Ti, Sr, Ba находится в пределах первых ppm, содержание P, Nb, Ca не превышает 100 ppm, что соответствует диапазону содержаний данных элементов в магматическом цирконе. Количество Th и U также невелико и составляет 29 и 65 ppm, соответственно.



Рис. 5.2. Изображение в BSE проанализированного циркона из Азовского массива. Диаметр кратера ионного зонда в цирконе составляет примерно 20 мкм.



Рис. 5.3. Спектры распределения REE в цирконе из Азовского массива. Номера точек анализа соответствуют табл. 23.

Содержание легких и летучих элементов (Li, B, Be, Cl, F, вода) в данном цирконе незначительное и соответствует содержанию, характерному для циркона магматического происхождения. Стоит отметить, что по содержанию легких и летучих элементов данный

циркон Азовского массива близок к составу неизмененного циркона из сходного с ним по генезису Ястребецкого массива.

Четыре точки циркона принципиально отличаются своей конфигурацией спектров распределения REE, главным образом резко повышенным содержанием LREE (от 118 до 29303 ppm (рис. 5.3, табл. 23). При этом спектры выравниваются или приобретают «отрицательный» наклон в области LREE, становятся не типичными для циркона (значение отношения SmN/LaN составляет менее единицы). Кроме того спектры характеризуются почти полностью редуцированной Ce-аномалией (Ce/Ce* составляет в среднем 1.4), отрицательная Eu-аномалия сохраняется. Такой циркон также отличается повышенными концентрациями Y, Ca, P, Ba. Содержание остальных элементов в данной группе находится либо на том же уровне, что и у циркона с магматическим типом спектра, либо его незначительно превышает. Содержание легких и летучих элементов, как и в основной группе циркона, принципиально не отличается.

Характеристика расплавных включений. Исследование первичных расплавных включений в кристаллах циркона из Азовского массива оказалось затруднено, поскольку кристаллы циркона огранены призмой {110}, а включения в форме отрицательных кристаллов – призмой {100}, при этом грани призмы {110} либо отсутствуют, либо слабо развиты. Наблюдается почти полное внутреннее отражение лучей в проходящем свете в оптическом микроскопе, вследствие чего они выглядят темными, полупрозрачными (Возняк и др., 2012). Из-за этого фазовый состав включений при их визуальном исследовании установить было проблематично. Кроме включения того. минералообразующей среды встречаются редко, большинство из них вскрыты «сухими трещинами» и, как правило, непригодны для исследования, вследствие чего поиск подходящих расплавных включений в цирконе затруднен.

В кристаллах циркона из Азовского массива ранее были установлены пять типов включений (Voznyak et al., 2010b; Шеремет и др., 2012б): тип 1 – первичные включения раскристаллизованного силикатного расплава (включения заполнены минеральными и газовой фазами); тип 2 – первичные включения силикатного стекла (~85-95% от объема включения), иногда с минеральными фазами, вокруг которых всегда присутствуют ореолы взрывания; тип 3 – вторичные включения стекла и CO₂-флюида, образовавшиеся из системы «расплав+CO₂»; тип 4 – вторичные включения, пересыщенного солями водного раствора с фазой CO₂; тип 5 – вторичные включения водного раствора с жидкой углекислотой.

Относительное время образования включений в цирконе соответствует приведенному выше порядку (от первого типа включений к пятому типу). Захват

включений первого и второго типов происходил единовременно. Наличие стекла отмечает высокую скорость остывания силикатного расплава включений. Стоит отметить, что наличие природного стекла в расплавном включении в минералах из интрузивных пород явление крайне редкое (Frezzotti, 2001), поскольку скорость их остывания по сравнению с эффузивными породами существенно меньше, и стекло успевает раскристаллизоваться.

Определение температуры гомогенизации расплавных включений в кристаллах циркона оказалось проблематичным, так как газовый пузырёк в расплаве на тёмном фоне полости включения удается обнаружить при температуре около 1000°С. А при повышении температуры он, как правило, не уменьшается в объёме, а даже немного увеличивается, что говорит о потере включением герметичности. Измеренные температуры гомогенизации мелких включений – 1250-1160°С (Мельников и др., 2000), но насколько они отвечают температурам захвата включений, судить сложно.

В одном из первичных включений экспериментальной гомогенизации (1000-1030°С) зафиксировано одновременное присутствие двух типов стёкол: стекло более кислого состава и стекло железистого более основного состава (Voznyak et al., 2010а). Их формирование обусловлено локальной ликвацией изначально гомогенной магмы (Voznyak et al., 2010а). Э. Реддером (1983) было установлено существование области стабильной несмесимости в системе K₂O-FeO-Al₂O₃-SiO₂, распадающейся на две несмешивающиеся жидкости – богатую железом и богатую кремнеземом.

Состав расплавных включений по главным компонентам. В первичных расплавных включениях, не претерпевших ни природного, ни экспериментального нагрева, по данным микрозондового анализа установлены такие минералы как альбит, ортоклаз и недиагностируемый силикат, обогащённый натрием и железом. Соотношение этих фаз на пришлифованной поверхности включения составляет 2.0-2.5:1:0.2-0.3 (Шеремет и др., 2012б).

Обнаруженные включения стекол (как природной, так и искусственной закалки) разделяются на два типа. **Первый тип**, составляющий примерно 80-85% от предполагаемого объема включений, отличается высоким содержанием SiO₂ (63-67 мас. %), Al₂O₃ (17-19 мас. %), K₂O (2-17мас. %), Na₂O (0.1-6 мас. %) и низким – FeO (0.2-3.7 мас. %) (табл. 24). По содержанию главных элементов включения природной закалки отвечают, главным образом, калиевому полевому шпату. Подчиненная по площади (не более 15-20 %) часть включения иногда состоит из стекла, несколько более темного в BSE-изображении, отвечающего по составу альбиту. Во включениях кислого состава искусственной закалки (745°C для 7-1, 1000°C для 5-1 и 12-1, 1250°C для 29-1) в отличие от стекол природной закалки, содержатся значительно меньше Na₂O и K₂O (около

4-6 мас. % каждого компонента). В них определяется содержание ZrO₂ (по данным электронного микрозонда) (до 3.4 мас. %) (табл. 24), не коррелирующего при этом с содержанием Hf (по данным ионного микрозонда). По этой причине можно утверждать, что наличие в расплавных включениях Zr является характеристикой первичного состава включения и не является результатом взаимодействия с минералом-хозяином при его нагревании.

Второй тип стекла, подчиненного по объему, характеризуется пониженным содержанием кремнезема (до 36 мас. %) и щелочей (в сумме до 5 мас. %), и повышенным – FeO, CaO, ZrO_2 и LREE (по данным электронного микрозонда, табл. 24). По составу включения данного типа природной закалки отличаются относительно большим количеством (по данным электронного микрозонда) SiO₂ (51-52 мас. %) и меньшим ZrO_2 (2.5-3.7 мас. %).

Среди первичных расплавных включений искусственной закалки было установлено стекло (точка 25-1 в цирконе Z25 на рис. 5.4, общее время нагревания 12 ч, температура гомогенизации 1020°С) размером около 15 мкм в поперечнике, сосуществующее с кристаллом бритолита удлиненной формы 5×10 мкм и микровключениями бадделеита («розочки» белого цвета на рис. 5.4). Данное стекло выделяется ультраосновным составом (содержание SiO₂ всего 42 мас. %, табл. 24) и высоким содержанием LREE (LREE₂O₃ около 19 мас. %, данные EDS) и Zr (ZrO₂ около 10 мас. %). При этом содержание Y в стекле, по данным электронного микрозонда, ниже порога обнаружения, что говорит о том, что наличие в нем таких элементов как REE и Y не является результатом захвата бритолита при анализе на электронном зонде. Однако нельзя исключать незначительного растворения бритолита в силикатном расплаве включения при достижении температуры гомогенизации включения 1020°C, но вклад этого процесса предполагается незначительным.

Предположительно, химический состав исследуемого стекла 25-1 (рис. 5.4, табл. 24) отвечает составу ликвату, образовавшемуся в системе, обогащенной редкоземельными элементами и цирконием, где их концентрация в магме превышала концентрацию насыщения относительно бритолита И циркона. Возможность редкоземельными концентрирования циркония совместно с элементами была подтверждена экспериментально, когда в присутствии водного или щелочного флюида силикатный расплав расслаивается на две жидкости – алюмосиликатную матрицу и капли, обогащенные несовместимыми элементами с примесью силикатной составляющей, по составу близкие к составу лопаритов (Сук, 2012). Подобный механизм ликвации

предполагается Н.И. Сук для объяснения генезиса редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений, в том числе, в Ловозерском щелочном массиве.



Рис. 5.4. Изображение в обратно-отраженных электронах проанализированных расплавных включений в цирконе из Азовского массива. Черные пустоты внутри включений являются следами от газовых пузырьков.

Особенности состава расплавных включений. Рассматривая первичные включения кислого состава, разделяют составы включений природной и искусственной закалки. Включения, испытавшие природную закалку (9-1, 17-1, 21-1 и 13-1, рис. 5.4) окружены ореолами растрескивания, означающие изначально нарушенную герметичность включения, вероятно, вследствие воздействия высокотемпературного флюидного потока,

что привело к перегреву включений, а затем к взрыванию и природной закалке. Поскольку данные включения гетерогенны, то выполнить анализ на ионном микрозонде с локальностью близкой по площади самого включения, раздельно для каждой разновидности стекла не представляется возможным, поэтому приведенные в таблице 22 данные для этой подгруппы являются интегрированными.

Содержание REE в данных включениях довольно сильно варьирует от 3 до 480 ppm, спектры распределения REE слабо дифференцированы с увеличением содержания от легких к тяжелым REE (рис. 5.5). Для трех включений характерна слабая положительная Се-аномалия и четко выраженная отрицательная Eu-аномалия и для одного включения отмечается слабая отрицательная Се-аномалия и положительная Eu-аномалия. Относительно состава стекол при искусственной закалке, состав стекол природной закалки имеет невысокие содержания почти всех редких и летучих элементов, за исключением Li и Be. Логично предположить, что отвечающий им первичный расплав служил источником для кристаллизации щелочных полевых шпатов и не был в состоянии обеспечить кристаллизацию существенного количества акцессорных минералов, богатых редкими и редкоземельными элементами. Содержание Hf, значение которого доходит до 11633 ppm, коррелирует с содержанием U и Y, что, возможно, связано с взаимодействием перегретого стекла включения с содержащим его цирконом. Среднее содержание летучих компонентов составляет: F – около 400 ppm, Cl – 458 ppm, воды – около 3300 ppm.

Принципиально отличаются спектры распределения REE стекол во включениях кислого состава, подвергшихся искусственной закалке. Спектры распределения почти не имеют наклона в ту или иную сторону, отмечается наличие отрицательной Eu-аномалии (Eu/Eu* составляет в среднем 0.21) (рис. 5.6). Все спектры подобны, немного отличаясь в области HREE. Суммарное среднее содержание REE составляет около 1900 ррт. В данной подгруппе гораздо выше содержание P, Ca, Ti, Sr, Nb, Ba. Содержание Li и Be, наоборот, меньше, чем у стекол природной закалки. Содержание воды остается примерно на том же уровне – около 2800 мас. %. Но значительно увеличивается содержание F (в среднем 5740 ррт) и Cl (около 900 ррт).

Расплавные включения основного состава (размером до 40 мкм в поперечнике) с точками анализа 10-3 и 10-4 является стеклом природной закалки. Спектры распределения REE в них четко накладываются друг на друга, имеют дифференцированный облик с понижением от легких к тяжелым REE и имеют отрицательную Eu-аномалию (рис. 5.7). Данные стекла характеризуются пониженным содержанием REE (в среднем 3900 ppm).

По содержанию других элементов данное стекло не отличается от стекол искусственной закалки, кроме содержания F (табл. 24). Включение природной закалки в

цирконе Z10 содержит аномально высокое количество F (более 5100 ppm) и такое же количество Ca (более 5000 ppm), возможно включение содержало флюорит, который кристаллизовался позже относительно других акцессорных минералов. Для Азовского массива ранее было установлено, что в процессе кристаллизационной дифференциации происходило локальное обогащение расплава фтором (Мельников и др., 2007). Известно, что фтор относится к наиболее сильным модификаторам силикатного расплава и способствует его расслоению. Кристаллизация большого объема щелочных полевых шпатов привела к возрастанию концентрации фтора в остаточном расплаве сиенитов. При достижении некоторой критической концентрации фтора произошло разделение расплава на фторсиликатную и железосиликатную жидкости – процесс ликвации (Мельников, Возняк, 2008).

Во включениях основного состава искусственной закалки спектры распределения REE подобны по профилю таковым во включениях природной закалки, отличаясь лишь большим уровнем содержания REE (на полтора порядка хондритовых отношений, рис. 5.7). В данной подгруппе установлены максимальные содержания почти всех определяемых элементов, в том числе суммарного REE, содержание которого достигает 29300 ppm. По отношению к включениям кислого состава, подвергшимся искусственной закалке, включения основного состава отличаются резко повышенным содержанием P, Ca, Y и Th, и пониженным содержанием Nb, Li, B и воды (табл. 24).



Рис. 5.5. Спектры распределения REE во включениях кислого состава природной закалки. Номера точек анализа соответствуют табл. 24 и рис. 5.4.



Рис. 5.6. Спектры распределения REE во включениях кислого состава искусственной закалки. Номера точек анализа соответствуют табл. 24 и рис. 5.4.



Рис. 5.7. Спектры распределения REE во включениях основного состава. Номера точек анализа соответствуют табл. 24 и рис. 5.4.

Коэффициенты распределения циркон/расплав. На данный момент опубликовано небольшое количество данных по коэффициентам распределения (Kd) циркон/расплав для редкоземельных и редких элементов, полученные путем непосредственного исследования состава расплавных включений в цирконе (Thomas et al., 2002, 2003; обзор в Claiborne et al., 2017).

Значения Kd циркон/расплав для REE были рассчитаны по пятнадцати парным включение анализам циркон-расплавное (табл. 25). Для сопоставления были использованы значения Kd для циркона из кварцевых диоритов комплекса Квуотун (QIC) и риолитов Тоба (TR) (Thomas et al., 2002, 2003). Полученные значения Kd циркон/расплав целом демонстрируют сопоставимость co значениями Kd, В определенными природным фенокрист циркона/матрица. Однако по парам определенные Kd циркон/расплав, экспериментально скорее всего. отражают, неравновесное распределение редких элементов, являющееся результатом быстрого роста циркона в течение ограниченного по времени лабораторного эксперимента (Luo, Ayers, 2009). Случается в целях петрологического моделирования экспериментально определенные Kd циркон/расплав заменяют коэффициентами распределения для редких элементов Kd циркон/порода в целом (например, Nardi et al., 2013). Неоднозначность использования таких коэффициентов подробно рассмотрена в обзорной работе (Thomas et al., 2003).

Значения Kd для включений природной закалки в цирконе из Азовского массива сопоставляется с уровнем экспериментально определенных значений Kd для циркона из диоритов и риолитов (рис. 5.8а), отличаясь незначительно в сторону меньшего показателя Kd. Стоит учесть, что данная группа включений характеризуется нарушением своей герметичности при природном взрывании, что не позволяет в полном объеме использовать эту группу значений Kd для оценки состава расплава, равновесного с цирконом.

Что касается включений искусственной закалки (рис. 5.86), то значения Kd в десятки раз ниже, чем для циркона из кислых пород по литературным данным (табл. 25). Различие в Kd еще больше возрастает (до более двух порядков для всего спектра REE) для включений основного состава (рис. 5.8в).



Рис. 5.8. Коэффициенты распределения Kd циркон/расплав: (а) для включений кислого состава природной закалки и (б) – искусственной закалки, (в) для включений основного состава в цирконе из Азовского массива и по литературным данным. Нумерация значений Kd соответствует нумерации включений на рис. 5.4 и табл. 25. QIC – комплекс кварцевых диоритов Квуотун, TR – риолиты Тоба (Thomas et al., 2002, 2003).

Сходимость спектров Кd циркон/расплав для большей части расплавных включений в цирконе из сиенитов Азовского массива и наличие положительной Сеаномалии (рис. 5.86, в) указывает на равновесную кристаллизацию циркона из соответствующего по составу сиенитового расплава Азовского массива. Очень низкие, по сравнению с литературными данными, значения Kd циркон/расплав при практически полном совпадении состава самого циркона (рис. 5.3) свидетельствуют о том, что содержание REE в магматическом расплаве возрастало в процессе эволюции расплава. Подтверждение тому также служит включение искусственной закалки (т. 25-1) в цирконе Z-25 (рис. 5.4), содержащее в качестве сосуществующей (ксеногенной) со стеклом минеральной фазы бритолита (вытянутый ярко-светлый в BSE кристалл). Содержание REE в стекле включения будет отвечать концентрации REE в сосуществующем с цирконом расплаве, поскольку концентрация таких компонентов как LREE, Zr, Y 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 Kd циркон/расплав для включения в цирконе Z-25 расположен практически горизонтально на уровне 0.2-0.9 (табл. 25).

При комплексном рассмотрении зерна циркона Z25 (рис. 5.9), можно сделать выводы об эволюции циркона из Азовского массива. Спектры распределения REE в стекле включения (т.25-1, рис. 5.4) и в самом цирконе вблизи включения (Z25-2, рис. 5.2) и на удалении от него (Z25-3 и Z25-4, рис. 5.2) демонстрируют воспроизводимость конфигурации спектров REE при некотором изменении уровня их содержания (рис. 5.9). Лишь в центральной части кристалла график распределения REE имеет типичный для магматического циркона характер с увеличением содержания от легких к тяжелым REE, положительную Ce- и отрицательную Eu-аномалии. Маловероятным считается привнесение в состав циркона REE процессом диффузии из обогащенного ими расплавного включения после его захвата цирконом. Можно допустить, что аномальное, фиксируемое по кристаллизации бритолита, пересыщение REE расплава, привело к наследованию цирконом его состава в отношении содержания REE. Эффект наследования состава REE был описан (Скублов, 2005) на примере граната и амфибола при замещении одного минерала другим. При этом график распределения REE в минерале, который унаследует «чужой» спектр, существенно отличается от «типичного» спектра, который должен быть в данном минерале согласно законам кристаллохимии, и повторяет спектр распределения в минерале-предшественнике. Этот эффект не наблюдается для

центральной части кристалла циркона Z25, когда в начале кристаллизации циркона сосуществующий расплав еще не был пересыщен REE.



Рис. 5.9. Спектры распределения REE в цирконе Z25 и расплавном включении в нем 25-1. Номера точек анализа соответствуют табл. 23, 24 и рис. 5.2, 5.4.

ТОГ-картирование циркона.

Картирование на времяпролетном масс-анализаторе TOF-SIMS дает возможность визуально оценить уровень содержания главных и примесных элементов в цирконе. Картированию было подвергнуто зерно циркона (Z25) из Азовского массива, в результате на основе полученных оцифрованных данных были построены профили распределения ряда элементов, в том числе через имеющиеся в зерне расплавные включения.

Карты распределения проанализированных элементов в цирконе Z25 отражают их довольно равномерное распределение, среди примесных элементов наибольшее содержание имеет Y и HREE (рис. 5.10). В пределах зерна отчетливо выделяются включения бритолита, характеризующиеся высоким содержанием Ca, Ce, HREE, Y (яркие пятна на изображении). Расплавные включения, сосуществующие с кристаллами бритолита и представленные стеклом искусственной закалки, отличаются повышенным содержанием Fe, Mg (яркие пятна на изображении) и меньшим содержанием Y и Zr (темные пятна) (рис. 5.11).

Field of view: $380.8 \times 380.9 \ \mu m^2$



Рис. 5.10. Карты распределения ряда элементов в цирконе из Азовского массива (обр. Z25). Для каждого элемента приведена относительная шкала содержания (от минимального уровня – темные цвета, до максимального содержания – яркие цвета).

Field of view: $118.2 \times 118.2 \, \mu m^2$



Рис. 5.11. Карты распределения ряда элементов в цирконе (увеличенный фрагмент) из Азовского массива (обр. Z25). Для каждого элемента приведена относительная шкала содержания (от минимального уровня – темные цвета, до максимального содержания – яркие цвета). Красная полоса – часть профиля, проведенного поперек зерна циркона, сам профиль показан на рис. 5.12.

Профили распределения в цирконе, проходящие через область расплавного включения, демонстрируют сравнительно равномерное содержание примесных элементов. Высокие пики содержания Fe, Mg и Ca наблюдаются в области расплавных включений (рис. 5.12). Стоит отметить, что уровень содержания Y в пределах самого циркона и в области расплавных включений остается приблизительно на одном уровне (без резких скачков уровня содержания), что свидетельствует о наследовании цирконом геохимических особенностей расплава. Примечательно, что в области циркона, расположенной вблизи расплавного включения, отмечается повышенное содержание Се по сравнению с участками, более отдаленными от стекла расплавного включения, что также отмечается на графиках распределения REE (рис. 5.9).





Рис. 5.12. Профили TOF-SIMS распределения ряда элементов в цирконе (обр. Z25).

5.2 Расплавные включения в цирконе из Ястребецкого массива

Микроскопическое изучение расплавных включений в цирконе. В цирконе из Ястребецкого массива при детальном исследовании под микроскопом LEICA DMLP была выявлена гетерогенность внутреннего строения зерен циркона и также были обнаружены расплавные включения.

Большинство зерен имеет гетерогенное строение, в них отмечается наличие «ядра» и 1-2 краевых зон (рис. 5.13). «Ядро» представляет собой область кристалла темнокоричневого цвета, однако такие «ядра» присутствуют не у всех зерен. Вокруг «ядра» наблюдается зона 1 – относительно светлая область кристалла циркона (рис. 5.13а, б, в, г), иногда зональная (рис. 5.13а, б.), имеет относительно ровные границы с «ядром», что говорит о едином процессе. По данным SIMS циркон зоны 1 имеет повышенное содержание воды и несовместимых элементов, что объясняется его кристаллизацией из водонасыщенного расплава с высоким содержанием редких и редкоземельных элементов на заключительном этапе образования массива. Наличие темного «ядра», отличающегося от зоны 1, вероятно, связано с процессом перекристаллизации циркона на заключительном этапе образования массива. Иногда в цирконе из Ястребецкого массива отмечается присутствие еще одной краевой зоны (зона 2), характеризующейся таким же темным цветом, как и «ядро» (рис. 5.13а), что

В расплаве крайне насыщенного редкими и летучими элементами зерна циркона изменяются целиком, образуя нехарактерное внутреннее строение для магматического циркона (зерно 19 рис. 5.13в). Такие зерна имеют чрезвычайно сложное неоднородное строение, выраженное чередованием участков темного и светлого цвета, явно выраженными дефектами структуры. По данным SIMS данный циркон содержит в себе аномальное содержание Y, REE, Ca и других элементов (табл. 1).

«Ядро» циркона обр. 20 также было перекристаллизовано, что подтверждается иными исследованиями (см. Гл. 4). Водонасыщенный расплав поступал в циркон по многочисленным трещинам, в «ядре» циркона обнаружены расплавные включения. В зональной краевой области (зона 1) зерна 20 вдоль зон роста циркона также располагаются расплавные включения, иногда они имеют форму, напоминающую кристаллы циркона размером 15 мкм (рис. 5.13д), они были захвачены в процессе быстрого роста кристалла. Включения в «ядре» (рис. 5.13е), в отличие от включений в краевой области (зона 1) (рис. 5.13д), вторичны, т.к. не были захвачены в процессе роста, они поступали в «ядро» по трещинам.



Рис. 5.13. Циркон из Ястребецкого массива и расплавные включения в нем. РВ – расплавное включение.

Детальное исследование расплавных включений в цирконе.

Исследование расплавных включений в цирконе из Ястребецкого массива было сопряжено с трудностями, поскольку в имеющихся зернах циркона пригодные для исследования расплавные включения были обнаружены лишь в одном зерне из меланократового сиенита Ястребецкого массива.

На BSE-изображениях на кристалле циркона (обр. Z14, рис. 5.14а) отсутствуют заметные неоднородности, контрастным оттенком выделяются лишь включения, в том числе расплавные (рис. 5.14б). Состав циркона по редким и редкоземельным элементам отражен в таблице 23. Так, содержание несовместимых для циркона элементов – Ti, Sr, Ba находится в пределах 5-10 ppm, содержание P, Nb, Ca не превышает 300 ppm, что несколько выше, чем в цирконе из Азовского массива. Количество Th и U составляет 95 и 315 ppm, соответственно. Однако в данном цирконе отмечается повышенное содержание Y, которое составляет 2100 ppm. Спектры распределения REE в цирконе представлен

дифференцированным спектром от легких к тяжелым REE (LuN/LaN – 6266), четко проявленная положительная Ce-аномалия (Ce/Ce* – 19.4) и отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu* – 0.16), имея характерные очертания магматического циркона (рис. 5.15). Содержание REE в них составляет 1480 ppm при почти абсолютном вкладе HREE (1440 ppm).



Рис. 5.14. Изображение в обратно-отраженных электронах проанализированного циркона Z-14 (а) и расплавного включения в нем (б) из Ястребецкого массива.



Рис. 5.15. Спектры распределения REE в цирконе Z14 (14-2) и расплавном включении в нем (14-1). Номера точек анализа соответствуют табл. 23, 24 и рис. 5.14.

Расплавное включение в цирконе из Ястребецкого массива представляет собой включение стекла искусственной закалки (1160 °С), имеющего каплевидную форму и размер около 13 мкм. По данным микрозондового анализа (EDS) (табл. 24) в его состав входит: SiO₂ – 71 мас. %, Al₂O₃ – 19 мас. %, оксиды Fe, Mg, Ca, Na – около 2 мас. % и 3 мас. % – K₂O.

Суммарное содержание REE в данном включении находится на уровне 2640 ppm, вклады LREE и HREE почти равны между собой, их содержание составляет 1250 и 1350 ppm, соответвественно (табл. 24). Спектры распределения REE не дифференцированы с четко выраженной отрицательной Eu-аномалией (Eu/Eu* – 0.12) и отсутствующей Се-аномалии (Ce/Ce* – 1.43) (рис. 5.15). В расплавном включении содержится большое количество примесей: Y – 2260, Nb – 440, Ca – 4200, Li – 360 ppm и другие элементы. Состав данного включения в целом соответствует составу стекол искусственной закалки в цирконе из Азовского массива.

5.3 Расплавные включения в цирконе из Октябрьского массива

Микроскопическое изучение расплавных включений в цирконе. При исследовании циркона ИЗ мариуполитов Октябрьского массива (Мазуровское месторождение) под микроскопом LEICA DMLP было обнаружено, что почти все зерна циркона характеризуются наличием центральной и краевой частией, разделенные интенсивно корродированной границей. Центральная неровной, часть циркона пересыщена минеральными и расплавными, флюидными включениями (рис. 5.16). В ядерной части зерен расплавные включения теряют газовую фазу, вероятно, из-за изменения Т и/или Р (рис. 5.16а), интенсивно выносятся флюиды из флюидных включений (рис. 5.16б, в) особенно у границы с краевой зоной (рис. 5.16б, г). Краевая область циркона имеет более светлый цвет, чем центральная. Кроме того она небольшой мощности, прерывистая, характеризуется небольшим количеством минеральных включений, отсутствием расплавных включений (рис. 5.16г).

Расплавные включения часто имеют форму, напоминающую кристаллы циркона, или каплевидную форму (рис. 5.16а), большинство включений взорванные. Расплавные включения были найдены только в центральной части циркона.

Флюидные включения имеют неправильную форму, изогнутые края, что говорит о быстрой кристаллизации циркона (рис. 5.16в). Включения гетерогенные, в них наблюдается стекло и газовая фаза, часто встречаются разгерметизированные включения с образовием «усиков» (рис. 5.16в). По столь большому количеству флюидных включений в центральной части циркона и одновременному присутствию в нем расплавных включений можно судить о том, что магматический расплав был весьма флюидонасыщенным. Такой расплав действовал на циркон деструктивно, что привело к корродированной границе

между центральной и краевой зонами. Краевая область минерала – это, вероятно, результат вторичной перекристаллизации циркона на поздней магматической стадии.



Рис. 5.16. Циркон из Октябрьского массива и расплавные включения в нем. PB – расплавное включение, ФЛ – флюидное включение.

выводы

Проведенное исследование по выявлению особенностей состава расплавных включений, главным образом, в цирконе из Азовского массива позволяет сделать следующие выводы:

1. Расплавные включения разделяются на две группы, отличающиеся по содержанию главных, редких и редкоземельных элементов: на включения кислого состава и на включения основного состава. Включения кислого состава содержат значительно меньшее, по сравнению с включениями основного состава, количество Fe, Ca, REE, Y, Zr, P, Th. Минимальное содержание редких элементов установлено для включений кислого состава природной закалки, потерявших герметичность под воздействием высокотемпературных флюидов. Состав этих включений отвечает составу калиевого полевого шпата и, в подчиненной степени, альбита.

2. Обогащение расплавных включений основного состава фтором, их пересыщение REE, Zr и Y, вероятно, отражает локальные процессы ликвации, которые привели к

разделению сиенитового расплава на две несмешивающиеся жидкости – на богатую железом, несовместимыми элементами и фтором, и богатую кремнеземом.

3. 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.

4. Расплавное включение в цирконе из Ястребецкого массива по составу в целом соответствует расплавным включениям в цирконе из Азовского массива, что еще раз подчеркивает сходство этих объектов.

5. Микроскопическое исследование циркона из Азовского и Ястребецкого массивов по наличию в них расплавных включений подтверждает данные об их магматическом происхождении. Отмечаются участки перекристаллизации и, отличные от центральной области, краевые зоны циркона, которые возникли за счет водонасыщенного расплава, обогащенного несовместимыми и летучими элементами на заключительном этапе формирования данных массивов. Как было показано в главе 4, эти краевые зоны и участки перекристаллизации циркона из массивов щелочных пород Украинского щита, имеющих редкоземельную минерализацию, резко выделяются высоким и даже аномальным содержанием REE, Y, Nb и ряда других несовместимых элементов, а также повышеным содержанием летучих элементов и воды; для них установлены специфические спектры распределения REE (выположенные спектры с существенным возрастанием роли LREE и редуцированной Ce-аномалией).

Вышесказанное, с учетом приведенных в главе 4 данных по редкоэлементному составу циркона, позволяет сформулировать второе 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.

ГЛАВА 6. ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНА

Установление возраста породы требует комплексного изотопно-геохимического подхода к минералам-геохронометрам. Для определения возраста U-Pb методом применяются акцессорные, содержащие уран, такие минералы как циркон, монацит, бадделеит, титанит и ряд других. Однако основным минералом, используемым при U-Pb датировании, является циркон. Это обусловлено наличием всех необходимых для датирования критериев: широкая распространенность циркона практически во всех породах; высокая температура закрытия U-Pb системы, значение которой превышает 900°С (Lee et al., 1997); формирование на ранней стадии кристаллизации расплава; механическая и химическая устойчивость. Кроме того, для циркона характерны повышенные концентрации урана и тория при исключительно низких содержаниях обыкновенного свинца, что обеспечивает радиогенный изотопный состав свинца. Недостатком циркона является его склонность к переходу структуры В полукристаллическое, метамиктное состояние, следствием чего является изменение всех его физических и химических свойств. Сильно метамиктные зерна циркона могут терять накопленный радиогенный свинец, что приводит к нарушению U-Pb изотопной системы и к искажению изотопных отношений.

Интерес к циркону применительно к решению геохронологических и геохимических задач особенно возрос с появлением локальных методов исследования. Циркон часто гетерогенен в пределах одного зерна, что отчетливо наблюдается в CL и BSE (Corfu et al., 2003; Hoskin, Schaltegger, 2003). При этом нередко такие различные участки циркона при изучении *in situ* характеризуются не только различным составом, но и разными значениями U-Pb возраста. Все это определяет необходимость разностороннего исследования циркона для получения достоверной геохронологической информации.

6.1 U-Pb датирование циркона из щелочных массивов с редкоземельной минерализацией

6.1.1 U-Pb датирование циркона из Ястребецкого массива

Локальному датированию U-Pb методом (SHRIMP-II, ЦИИ ВСЕГЕИ) подвергались 5 зерен циркона, в которых отсутствуют участки перекристаллизации или они выражены незначительно. По результатам исследования их можно разделить на две группы (табл. 26): компактный кластер точек вблизи верхнего пересечения дискордии с возрастом 1772±19 млн. лет и группа точек, растянутая вдоль нижней части дискордии вплоть до ее нижнего пересечения с возрастом 122±17 млн. лет (рис. 6.1). Компактный кластер точек

вблизи верхнего пересечения дискордии представляет собой группу точек в цирконе, расположенных в центральных неизмененных светлых в BSE участках. Данный циркон характеризуется относительно невысоким содержанием всех определяемых элементов-примесей (табл. 1), а также магматическим типом спектра распределения REE (рис. 4.3в). Таким образом, значение возраста в 1772±19 млн. лет можно принять за возраст образования Ястребецкого массива, что совпадает с независимыми данными U-Pb датирования, определенные методом LA-ICP-MS (1772±6 млн. лет, данные Е. Белоусовой, Университет Маккуори, Австралия опубликованы в (Шеремет и др., 2012б).



Рис. 6.1. Диаграмма с конкордией для циркона из Ястребецкого массива. Эллипсы и значения U-Pb возраста соответствуют 2σ, включая погрешность константы распада. Номера точек анализа соответствуют рис. 4.1 и табл. 1 и 26.

Совокупность точек, растянутая вдоль нижней части дискордии, представляет собой группу точек, расположенных в темной краевой зоне. Такой циркон отличается своим аномальным составом (количество элементов-примесей в цирконе в сумме иногда превышает 15 мас. %), а также частично метамиктной структурой, что подтверждается, в том числе, данными EBSD, результатами рамановской, ФЛ- и ИК-спектроскопией. Значение нижнего пересечения дискордии с конкордией, определенное как 122±17 млн. лет, соответствует времени потери радиогенного Pb из наиболее метамиктных доменов циркона. Геологическая интерпретация нижнего пересечения дискордии является

дискуссионным моментом, поскольку в северо-западной части УЩ не проявлены магматические и иные термальные события нижнемелового возраста.

6.1.2 U-Pb датирование циркона из Азовского массива

Датирование U-Pb методом (SHRIMP-II, ЦИИ ВСЕГЕИ) циркона Азовского массива (6 зерен) показало, что практически все исследованные точки субконкордантны и составляют единый кластер, за исключением точки 9d2 (табл. 27). На диаграмме в координатах 207 Pb/ 235 U – 206 Pb/ 238 U возраст циркона определен по верхнему пересечению дискордии с конкордией в 1776±21 млн. лет (СКВО=2.0, рис. 6.2). Лишь точка 9d2, соответствующая центральной области циркона с темной окраской в CL, является сильно дискордантной (D=65%) и имеет заниженное значение 207 Pb/ 206 Pb возраста в 1493±64 млн. лет за счет потери радиогенного Pb. Такое отклонение значения возраста от всех остальных точек обусловлено, вероятно, метамиктностью данного домена циркона, на что косвенно указывают аномально высокое содержание элементов, нехарактерных для циркона – Са и Sr (Geisler et al., 2003), а также подтверждается результатами ФЛ- и ИК-спектроскопии.



Рис. 6.2. Диаграмма с конкордией для циркона из Азовского массива. Эллипсы и значения U–Pb возраста соответствуют 2σ, включая погрешность константы распада. Номера точек анализа соответствуют рис. 4.14 и табл. 7 и 27.

Полученный возраст формирования Азовского массива в 1776±21 млн. лет несколько отличается от ранее опубликованных результатов датирования (1803±6 млн. лет, Шеремет и др., 2012б).

6.1.3 U-Pb датирование циркона из Октябрьского массива

По результатам локального датирования (SHRIMP-II, ЦИИ ВСЕГЕИ) по 5 точкам из 7 исследуемых зерен циркона из мариуполитов Октябрьского массива получено конкордантное значение возраста 1744±27 млн. лет при СКВО конкодантности 0.34 (рис. 6.3). Следует отметить, что датирование было сопряжено с трудностями в связи с тем, что домены циркона светло-серого и серого оттенка в CL содержат крайне низкое количество урана, не позволяющее выполнить измерение изотопных отношений. Единственное измерение светло-серого циркона в краевой зоне перекристаллизации (точка 126-2.1, на рис. 4.23г), отличающегося крайне низким содержанием урана 3 ррт при содержании тория 34 ppm (табл. 28), дало дискордантное значение возраста (D=31%). При этом значение ²⁰⁶Pb/²³⁸U возраста для точки 126-2.1, равное 1821±72 млн. лет, в пределах погрешности пересекается с доверительным интервалом рассчитанного конкордантного возраста из мариуполитов 1744±27 млн. лет. Соответственно, эллипс погрешности для этой точки «сдвинут» вправо по горизонтальной оси ²⁰⁷Pb/²³⁵U отношения от конкордантного кластера (рис. 6.4). Значение ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb возраста для точки 126-2.1 составляет 2390±85 млн. лет (табл. 28). Это завышенное, не имеющее смысла, значение противоречит геологическим данным, особенно с учетом того, что перекристаллизация циркона с появлением светлых в катодолюминесценции участков является однозначно наложенной по отношению к основной популяции циркона из мариуполитов.

Другая точка циркона из мариуполитов, не попадающая в конкордантный кластер, относится к центральной части зерна, где темные в CL участки переходят в зону практически черного оттенка (точка 126-4.1, на рис. 4.23а). Содержание урана в данной точке по данным ионного микрозонда SHRIMP-II составляет 67 ppm, содержание тория экстремально повышено – 5560 ppm. Th/U отношение в точке 126-4.1 достигает максимального для этой пробы значения около 86 (табл. 15). Следует отметить, что для всех измеренных зерен циркона из мариуполитов характерно повышенное значение Th/U отношения – от 4.3 и выше. Диапазон значения Th/U в 4.3-86 крайне нехарактерен для циркона вне зависимости от его генезиса (Hoskin, Schaltegger, 2003). Очевидно, что при перекристаллизации циркона из мариуполитов, не оторванной во времени (или этот интервал короче разрешающей способности ионного зонда SHRIMP от момента их

кристаллизации, происходил интенсивный вынос урана). Торий при этом также выносился, но менее интенсивно, поэтому Th/U отношение заметно превышает единицу. Проинтерпретировать появление высокоториевого домена циркона (точка 126-4.1) с конкордантным возрастом около 1170-1180 млн. лет (рис. 6.4) достаточно сложно по причине единичного определения. Высокий процент общего (нерадиогенного) свинца – 3.34 % не позволяет рассматривать это значение возраста как отражение самостоятельного геологического события, оторванного от времени образования циркона из мариуполитов более чем на 500 млн. лет. Не исключено, что вынесенный при перекристаллизации циркона торий, обладающий меньшей миграционной способностью по сравнению с ураном, был вскоре переотложен и вошел в состав новообразованных доменов циркона.

Ранее возраст циркона из мариуполитов был определен по ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb отношению для монофракции циркона методом термоионной эмиссии как 1800 млн. лет (Волкова, 2000; Ponomarenko et al., 2013). Это определение превышает полученное выше на более чем 50 млн. лет. Объяснением такого отличия может служить завышенние значения ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb возраста для высокоториевой разновидности циркона из мариуполитов. Скорее всего, в анализируемой методом термоионной эмиссии монофракции циркона присутствовали такие фрагменты циркона.



Рис. 6.3. Диаграмма с конкордией (отдельный увеличенный фрагмент) для циркона из Октябрьского массива. Эллипсы и значения U-Pb возраста соответствуют 2σ, включая погрешность константы распада. Номера точек анализа соответствуют рис. 4.23 и табл. 15 и 28.



Рис. 6.4. Диаграмма с конкордией для циркона из Октябрьского массива. Эллипсы и значения U-Pb возраста соответствуют 2σ, включая погрешность константы распада. Номера точек анализа соответствуют рис. 4.23 и табл. 15 и 28.

Обсуждение результатов датирования.

U-Pb датирование циркона из щелочных массивов УЩ, с которыми связаны комплексные редкоземельные месторождения, показало близость их возраста образования в пределах погрешности: для Ястребецкого массива он составляет 1772±19 млн. лет, для Азовского массива – 1776±21 млн. лет (Левашова и др., 2016), для Октябрьского массива – 1744±27 млн. лет. Возраст образования циркона из Ястребецкого, Азовского и Октябрьского массивов (около 1770 млн. лет) характеризует единый этап палеопротерозойского щелочного магматизма, широко проявленного на Украинском щите, и имеющего редкоземельную геохимическую специализацию.

6.2 Изотопный состав кислорода в цирконе

Исследование изотопного состава кислорода в цирконе в последнее время нашло широкое применение, что связано с возникшей возможностью использования этих данных для оценки условий кристаллизации циркона, а также возможностью судить об источнике и условиях первичной кристаллизации и дальнейшей эволюции породы (Valley, 2003).

В связи с рядом преимуществ, которыми обладает циркон, скорость диффузии кислорода в его кристаллической решетке ничтожно мала (Watson, Cherniak, 1997), что делает циркон наиболее предпочтительным минералом для подобного исследования.

Проведенные ранее обширные исследования (Valley, 2003) установили, что циркон с незначительными изменениями сохраняет изотопный состав кислорода в исходной породе при условии замкнутости системы. Однако в метамиктном цирконе возможен существенный обмен структурного кислорода с кислородом, привнесенным позже внедренными расплавами, флюидами, гидротермальными водами (Бибикова и др., 1982; Peck et al., 2001; Valley, 2003, 2005 и др.). Таким образом, резкое изменение локального изотопного состава кислорода в цирконе отражает его эволюцию.

6.2.1 Изотопный состав кислорода в цирконе из Ястребецкого массива

Локальный изотопный состав кислорода в цирконе из Ястребецкого массива проводился по 5 зернам циркона. Исследование δ^{18} О установило значительное отличие центральных частей зерен от темных в BSE краевых зон и участков перекристаллизации циркона. Для неизмененного циркона характерна сравнительно невысокая величина δ^{18} О от 6 до 7 ‰ (табл. 1), что немного превышает мантийное значение (около 5.3 ‰) и свидетельствует о магматическом генезисе неизмененного циркона из сиенитов данного массива. Ранее «классическим» методом по монофракции циркона из сиенитов Ястребецкого массива было получено значение δ^{18} О – 4.8 ‰ (Луговая и др., 2001), что ниже полученных ныне данных даже для неизмененного циркона (табл. 1). Стоит отметить, что в работах Дж. Велли (Valley et al., 2003, 2005) приводятся данные, свидетельствующие о том, что для магматического циркона из щелочных пород протерозойского возраста характерны несколько повышенные относительно мантийного значения 5.3 ‰ значения δ^{18} О. Эти значения колеблются в интервале 7.3-8.3 ‰.

Для темных в BSE краевых зон циркона (обр. 16 и 20), в которых наблюдается аномальное содержание Y, REE, Nb и других несовместимых элементов, установлено резко повышенное значение δ^{18} O до 13.89 ‰ (табл. 1). Рост значения δ^{18} O четко коррелируется с увеличением содержания Y, в точке с наибольшим содержанием Y – 81500 ppm установлено максимальное значение δ^{18} O – 13.89 ‰. Повышенное значение δ^{18} O, вероятно, объясняется тем, что краевые зоны циркона отображают резкое насыщение циркона тяжелым кислородом, возможно, захваченным из флюида, существовавшего на заключительном этапе формирования массива.

Установлено, что в условиях высокотемпературной магмы сдвиг δ^{18} О в закрытой системе составляет не более 2 ‰ (Hoefs, 2009). Таким образом, увеличение δ^{18} О в краевой зоне циркона на 7 ‰ по сравнению с центральной частью зерна предполагает открытость магматической системы в отношении флюида, обогащенного тяжелым кислородом. В качестве такого флюида, способного обеспечить столь значительное утяжеление

изотопного состава кислорода в цирконе, можно предполагать флюид, который ранее был равновесный с осадочными или метаосадочными породами, т.е. обогащенный супракрустальной компонентой (Valley et al., 2005). В качестве иной гипотезы можно предположить, что расплав, из которого кристаллизовался циркон с повышенной величиной δ^{18} О, имел контакт (с частичным захватом корового вещества) с близлежащими карбонатсодержащими породами (Загнитко и др., 2006). В высокотемпературных карбонатитах Черниговского массива (Приазовье) было обнаружено высочайшее увеличение δ^{18} О от 5 до 17.5 ‰ в карбонатах (Кривдик и др., 1997). Возможность эволюции расплава-флюида в отношении изотопной системы кислорода в условиях замкнутой системы также нельзя исключать.

6.2.2 Изотопный состав кислорода в цирконе из Катугинского месторождения

Исследование изотопного состава кислорода в цирконе из Катугинского массива проводилось по 6 зернам из различных типов рудных пород. Исследование установило существенно низкие значения $\delta^{18}O - 0.81$ -4.56 ‰ (табл. 18) относительно нормального мантийного значения (около 5.3 ‰). Стоит отметить, что для темных в BSE кайм цирона характерны более высокие показатели $\delta^{18}O - 3.5$ -4.6 ‰, в то время как в светлых преимущественно центральных зонах $\delta^{18}O$ составляет всего 0.8-3.1 ‰ (табл. 18). Такой различный изотопный состав кислорода может быть связан с внешним метаморфическим флюидом, обогащенным более тяжелым кислородом, который мог возникнуть на этапе метаморфизма (Левашова и др., 2014). Низкое значение $\delta^{18}O$ в ядрах циркона свидетельствует о его кристаллизации в расплаве с низким значением $\delta^{18}O$.

Природа понижения (относительно мантийного) значения δ^{18} О в магматическом расплаве остается до конца невыясненной, считается, что она может быть результатом неких процессов, возникших до-, после- или во время магматической кристаллизации (Wei et al., 2008). Принято считать, что пониженные значения δ^{18} O в породе являются результатом взаимодействия метеорных вод и гидротермальных растворов, что, в случае Катугинского массива, маловероятно. Прямые доказательства участия внешних флюидов в процессе становления Катугинского массива также не обнаружены. Ранее были опубликованы данные по циркону из гранитов А-типа Восточного Китая (Wei et al., 2008), в которых значение δ^{18} O составляет 3.1-5.4 ‰, что объясняется результатом частичного захвата магмой корового вещества. Кроме того, в цирконе из сиенитов массива Нечалачо, входящего в группу редкометалльных месторождений Тор Лейк, которое является возрастным и генетическим аналогом Катугинского массива (Котов и др., 2015), δ^{18} O составляет 2.9 ‰, что является результатом температурного фракционирования расплава
нефелиновых сиенитов (Möller, Williams-Jones, 2016). Низкое значение δ^{18} О в магматическом цирконе из Катугинского массива также может быть связано с фракционированием магматического расплава.

Обсуждение результатов исследования изотопного состава кислорода.

Исследование изотопного состава кислорода в цирконе Ястребецкого и Катугинского месторождений показало широкую вариабельность значения δ^{18} O в пределах одного зерна. Определить однозначное обоснование такому явлению на данный момент не представляется возможным, требуется продолжение исследования изотопного состава кислорода в цирконе из данных объектов.

ГЛАВА 7. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОСТАВА ЦИРКОНА ПО РЕДКИМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

7.1 Общие закономерности состава по редким элементам циркона из исследуемых массивов с редкоземельной минерализацией

При анализе обобщенных данных по составу циркона из исследуемых щелочных пород с редкоземельной минерализацией (данные для вышеописанных пяти массивов) 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).

Распределение HREE и Y в цирконе демонстрирует сильную положительную корреляцию (r=0.95). При этом корреляция практически равна единице (r=0.99) для циркона из мариуполитов Октябрьского массива. В цирконе из Катугинского месторождения положительная связь, по сравнению с остальными объектами, несколько ослабевает (r=0.91). На диаграмме соотношения HREE и Y (рис. 7.1a) фигуративные точки циркона из Азовского и Ястребецкого массивов образуют единый линейный тренд, подтверждающий генетическую близость данных объектов. Циркон из Азовского массива занимает нижнюю часть тренда, отвечающую более низким содержаниям как HREE, так и У. Медианное содержание этих элементов в цирконе отличается практически на порядок для Азовского и Ястребецкого массивов. Например, в цирконе из Ястребецкого массива медианное содержание У составляет 10303 ррт, а в цирконе из Азовского массива – 1018 ррт (табл. 29). Стоит отметить, что в цирконе из Ястребецкого массива, связанного с богатыми рудами Zr и REE, медианное значение Y и REE существенно выше, чем в цирконе из подобного всемирно известного редкозмельного месторождения Тор Лейк (Sheard et al., 2012; Möller, Williams-Jones, 2016), содержание данных элементов в котором составляет 4100 и 3600 ррт (медианное значение), соответственно.

Циркон из мариуполитов Октябрьского массива на диаграмме HREE-Y образует свой собственный тренд. В области умеренных содержаний HREE и Y этот тренд параллелен тренду точек циркона из Азовского массива, отличаясь «опережающим» ростом содержания HREE относительно Y (рис. 7.1а). В области повышенных содержаний HREE и Y фигуративные точки циркона из Октябрьского массива ложатся на тренд точек циркона из Ястребецкого массива, однако, не достигая аномально высоких содержаний этих элементов. Соответственно, среднее содержание HREE и Y в цирконе из мариуполитов занимает промежуточное положение между цирконом из Азовского и Ястребецкого массивов.







Рис. 7.1. Соотношение HREE–Y (а), HREE–LREE (б), Nb–Y (в), Hf–Y (г), Ca–Ti (д), Th– U (е), P–Y (ж) в цирконе из Ястребецкого (Я), Азовского (А), Пержанского (П), Октябрьского (О) массивов и Катугинского месторождения (К) для неизмененного циркона (неизм) и для темных краевых зон в BSE и участков перекристаллизации циркона (изм), а также для циркона из литературных источников: из массива Тор Лейк (Sheard et al., 2012; Möller, Williams-Jones, 2016), из габбро-анортозитов Коростенского плутона УЩ (Shumlyanskyy et al., 2017), из массива нефелиновых сиенитов Йонгшенг (Северный Китай) (Yuan et al., 2003), из субщелочных гранитоидов месторождения Питинга (Бразилия) (Nardi et al., 2012).

Циркон из Пержанского массива отличается чуть более низким уровнем накопления HREE и Y (медианное содержание составляет 3002 и 3500 ppm, соответственно) по сравнению с цирконом из Ястребецкого массива. Однако фигуративные точки циркона для Пержанского массива не образуют четкого линейного тренда. Для темных краевых зон в BSE и участков перекристаллизации циркона из Пержанского массива в области аномально высокого (примерно от 5000 ppm) содержания Y корреляция между HREE и Y усиливается (табл. 29). При более низком содержании Y линейная зависимость становится менее четкой и фигуративные точки циркона из Пержанского массива попадают в область, которую занимает циркон из Катугинского месторождения. Следует отметить, что, несмотря на то, что циркон из Пержанского массива уступает циркону Ястребецкого массива по содержанию HREE и Y, в нем все равно наблюдается высокое содержание этих элементов. Установленное минимальное для него содержание HREE и Y составляет 1570 и 1938 ppm, соответственно.

Пержанский и Ястребецкий массивы, включающие в себя одноименные месторождения, генетически связаны между собой, так как являются составной частью крупного Коростенского плутона. Содержание суммарных REE и Y в цирконе из габброанортозитов, входящих в комплекс анортозит-рапакиви-гранитного Коростенского плутона УЩ (Shumlyanskyy et al., 2017), в среднем невелико и составляет около 700 ppm и 1100 ppm (медианные значения), соответственно. Фигуративные точки циркона из пород Коростенского плутона четко накладываются на поле распределения фигуративных точек неизмененного циркона из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов (рис. 7.1а).

Близок к общиму тренду, в который попадает циркон из объектов УЩ, циркон из месторождения Тор Лейк (Sheard et al., 2012; Möller, Williams-Jones, 2016). Тогда как циркон из редкометалльных Катугинского месторождения и месторождения Питинга (Nardi et al., 2012) на диаграмме HREE-Y располагаются несколько обособленно.

Циркон из Катугинского месторождения демонстрирует отсутствие четкого линейного тренда (рис. 7.1а). Он образует обособленную область точек, куда попадают только некоторые точки циркона из Пержанского массива. Для него определено наименьшее среди сравниваемых групп медианное содержание Y – 585 ppm и почти самое наименьшее содержание HREE – 1086 ppm (табл. 29). Закономерно, максимальное содержание этих элементов в цирконе из Катугинского месторождения в разы меньше, чем аналогичные параметры у циркона из комплексных редкоземельных объектов Украинского щита, особенно из Ястребецкого массива.

Содержание HREE и LREE в цирконе имеет сравнительно слабую корреляцию (r=0.51). Наибольшая корреляция наблюдается в цирконе из Октябрьского и Пержанского массивов (r=0.88). На диаграмме соотношения HREE и LREE (рис. 7.16) фигуративные точки циркона из Октябрьского массива образуют линейный тренд, медианное содержание LREE в цирконе из Октябрьского массива составляет 106 ррт. В интервал расположения циркона из Октябрьского массива на диаграмме HREE–LREE также попадает неизмененный циркон из других комплексных редкоземельных объектов УЩ.

Коэффициент линейной корреляции в отношении содержания HREE и LREE в цирконе из других объектов значительно ниже. Так, в цирконе из Ястребецкого массива он составляет 0.59, а в цирконе из Азовского массива и Катугинского месторождения – всего 0.20 и 0.26, соответственно. На диаграмме HREE–LREE (рис. 7.16) фигуративные точки циркона из данных объектов не образуют линейный тренд. Темные краевые зоны в BSE и участки перекристаллизации циркона из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов отчетливо выделяются на диаграмме, занимая верхнюю часть поля распределения фигуративных точек (рис. 7.16), характеризуясь высоким содержанием как

HREE, так и LREE (интервал содержания LREE – 350-12000, HREE – 3500-35000 ppm). Туда же попадает циркон из массива Йонгшенг (Yongsheng) (Северный Китай), связанного с нефелиновыми сиенитами (Yuan et al., 2003). В нем содержание LREE достигает 17000 ppm (медианное значение 10000) HREE до 8000 ppm (медианное значение 6500). На этом же уровне находятся точки циркона из субщелочных гранитоидов редкометалльного месторождения Питинга (Nardi et al., 2012), медианное значение REE составляет 16100 ppm, из которых 15600 ppm принадлежат HREE.

Циркон из Катугинского месторождения выделяется от всех остальных объектов. Его фигуративные точки располагаются в области сравнительно невысокого содержания LREE и HREE (рис. 7.1б), отличаясь самым низким уровнем содержания LREE (медианное содержание составляет лишь 8 ppm) и вторым по величине уровня накопления HREE после неизмененного циркона из Азовского массива.

Распределение Nb и Y в цирконе имеет достаточно высокий коэффициент корреляции (r=0.88). В цирконе из Ястребецкого массива он достигает 0.90, близок к нему и циркон из Азовского массива (r=0.85). В цирконе из Октябрьского массива коэффициент корреляции составляет 0.76, самые низкие показатели у циркона из Катугинского месторождения и Пержанского массива (r=0.49 и 0.28, соответственно).

На диаграмме соотношения Nb и Y фигуративные точки циркона не образуют четкого линейного тренда, а имеют вид сгруппированных точек в сравнительно небольшом диапазоне значений Nb и Y, разделяясь по наличию или отсутствию зон изменения в цирконе. Так, перекристаллизованный циркон и циркон с темными в BSE краевыми зонами из комплексных редкоземельных месторождений УЩ образуют несколько обособленный кластер в диапазоне высокого уровня содержания Nb и Y (200-10000 и 6000-80000 ppm, соответственно) (рис. 7.1в). Неизмененный циркон из Ястребецкого, Азовского, Пержанского массивов, а также все разновидности циркона из Октябрьского массива и Катугинского месторождения располагаются на диаграмме Nb-Y значительно ниже, характеризуюясь сранительно небольшим содержанием данных элементов (Nb – 10-400 и Y – 100-10000 ppm).

Распределение Hf и Y в цирконе характеризуется отсутствием корреляции (r=0.01). При этом в цирконе из Азовского и Ястребецкого массива она имеет слабый положительный коэффициент (0.30 и 0.31, соответственно), а для остальных объектов – отрицательный r=(-0.27)-(-0.46). В цирконе из Катугинского месторождения корреляция положительная, но не высокая (r=0.38).

На диаграмме Hf-Y (рис. 7.1г) фигуративные точки циркона не образуют единого тренда или группы, лишь темные краевые зоны в BSE и участки перекристаллизации

циркона из Ястребецкого и Пержанского массивов образуют более или менее компактный кластер точек, расположенный в верхней части диаграммы, отвечающий повышенному уровню содержания Y. В отношении накопления Hf цирконом нет четкой тенденции, его медианное содержание почти одинаково во всех объектах (10045-12348 ppm), немного понижаясь в цирконе из Азовского и Октябрьского массивов (6200-7029 ppm) (табл. 29). Стоит отметить необычайно высокое содержание Hf в цирконе из субщелочных гранитоидов редкометалльного месторождения Питинга (Nardi et al., 2012), существенно превышающие его в цирконе из исследуемых объектов.

Неформульные для циркона элементы Са и Ті положительно коррелируют, наибольшая корреляция наблюдается в цирконе из сиенитов Азовского массива (r=0.75), а также в цирконе из мариуполитов Октябрьского массива (r=0.64). Для остальных объектов характерно невысокое значение коэффициента корреляции (r=0.54-0.25).

Распределение фигуративных точек неизмененного циркона из объектов УЩ на диаграмме Са-Ті демонстрируют несколько вытянутый довольно компактный кластер с относительно невысоким содержанием Са и, главным образом, Ті. Циркон из Катугинского месторождения (рис. 7.1д) образует область точек, несколько вытянутую вдоль оси Ті. Закономерно, для него определено наименьшее среди сравниваемых групп медианное содержание Са – 14 ррт и почти наименьшее (после циркона из Октябрьского массива) медианное содержание Ti – 2.6 ррт (табл. 29). Также закономерным является то, что максимальное из рассматриваемых объектов медианное содержание данных элементов наблюдается в темных краевых зонах в BSE и участках перекристаллизации циркона из Ястребецкого массива, а также Азовского и Пержанского. На диаграмме (рис. 7.1д) фигуративные точки данного циркона характеризуются существенным повышением содержания Са и Ті, что характерно для циркона, кристализовавшегося в насыщенной несовместимыми элементами среде или в случае метамиктной структуры минерала.

Распределение Th и U в цирконе положительно коррелировано (r=0.64). В цирконе из Азовского массива связь близка к идеальной и составляет 0.97, в цирконе из Ястребецкого массива – 0.80. Для других объектов коэффициент корреляции невысок и варьирует от 0.30 до 0.51.

На диаграмме Th-U фигуративные точки циркона из Азовского и Ястребецкого массивов образуют единый линейный тренд, подтверждая близкие условия его кристаллизации и, вероятно, состав материнского расплава. К данному тренду присоединяется циркон из пород Коростенского плутона (рис. 7.1е). Циркон из Азовского массива занимает нижнюю часть тренда, отвечающую чуть более низким содержанием

как Th, так и U, по сравнению с цирконом из Ястребецкого массива. Медианное содержание U в цирконе из Ястребецкого массива составляет 1909 ppm, а в цирконе из Азовского массива всего лишь 86 ppm (табл. 29).

Циркон из Пержанского массива на диаграмме образует относительно компактное поле в верхней части диаграммы, отвечающей повышенным уровнем содержания Th и U. В данном объекте наблюдаются наивысшие средние значения содержания данных элементов из ряда исследуемых объектов (2467 ppm – U и 961 ppm – Th). Более высоким содержанием Th и U обладает циркон из месторождения Питинга (Nardi et al., 2012).

Циркон из Катугинского месторождения на диаграмме образует свой собственный тренд, в области умеренных содержаний Th и U, который почти параллелен тренду точек циркона из Азовского массива. В области диаграммы приблизительно выше 100 ppm U корреляция между этими элементами снижается (рис. 7.1е).

Существенно отличается от всех предыдущих групп кластер точек циркона из Октябрьского массива, он совместно с цирконом из месторождения Тор Лейк, имеет слабую линейную направленность и находится в области пониженного уровня содержания U при одинаковом с остальными объектами уровнем содержания Th. Tak, при медианном содержании Th в цирконе из Октябрьского массива в 262 ppm, содержание U составляет всего 15 ppm (табл. 29).

Распределение Р и Y в цирконе из Ястребецкого и Пержанского массивов демонстрирует сильную положительную связь (r=0.91-0.97), в цирконе из Октябрьского массива и Катугинского месторождения она немного ниже (r=0.82-0.83), меньше всего она в цирконе из Азовского массива. Сильная положительная корреляция между данными элементами чаще всего обусловлена ксенотимовой схемой изоморфизма в цирконе, при которой (Y+REE)³⁺ и P⁵⁺ замещают (Zr+Si)⁴⁺ (Finch et al., 2001; Harley, Kelly, 2007; Федотова и др., 2008). В то же время исследование природного циркона показывает, что компенсация заряда суммы REE и Y ионом P не всегда соблюдается (Rayner et al., 2005). Так, в аномально обогащенном Y и REE цирконе из зон интенсивного флюидного воздействия на Фенноскандинавском щите (содержание REE доходит до 96800 ppm, Y – до 84800 ppm) было установлено увеличение содержания P всего лишь до 500-800 ppm (Скублов и др., 2011а), что свидетельствует об иной схеме вхождении Y в структуру циркона.

На диаграмме P-Y точки циркона группируютя в несколько вытянутое поле, демонстрируя линейную зависимость между данными элементами, лишь единичные точки выходят за пределы этого облака (рис. 7.1ж). При этом наблюдается резкое различие в соотношении уровня содержания P и Y для циркона из пород УЩ. Например, в

цирконе из Ястребецкого массива медианное содержание Y составляет 10303 ppm (табл. 29), а P – всего лишь 265 ppm, для циркона из Азовского массива – 1018 и 56 ppm, соответственно. В этом отношении циркон из Катугинского месторождения отличается от групп циркона из пород УЩ незначительной дифференциацией в отношении содержания этих элементов (всего лишь в 5 раз) (табл. 29).

На диаграмме P-Y, как и на всех ранее приведенных диаграммах, темные краевые зоны в BSE и участки перекристаллизации циркона из объектов УЩ обособляются от группы неизмененного циркона, отличаясь значительно превышенным содержанием редких и редкоземельных элементов.

Ha дискриминационных диаграммах (рис. 7.1ж) с выделенными полями «гидротермально-метасоматического» И магматического циркона, предложенные 2005), и выделенными границами зон магматического, (Hoskin. П. Хоскиным гидротермального циркона и гидротермально измененного циркона, предложенные К. Киркландом (Kirkland et al., 2009), предполагается выявить геохимические особенности, указывающиена на генезис циркона.

На диаграмме LaN-SmN/LaN (рис. 7.2a) почти все точки циркона попадают в магматическое промежуточную область поле И В между магматическим И гидротермальным полями, отмеченых по данным П. Хоскина (Hoskin, 2005). Примечательно, что циркон из Ястребецкого массива в своем большинстве тяготеет к области гидротермального циркона, однако не входит в выделенное поле за исключением двух точек. Стоит отметить, что такие точки отвечают аномально обогащенным REE темным в BSE краевым зонам. Остальная часть точек циркона находится вблизи поля гидротермального циркона, а также частично в магматическом поле. Таким точкам свойственно умеренное обогащение REE и другими элементами-примесями. К такому циркону, как правило, относятся центральные неизмененные области зерна.

Такое же распределение фигуративных точек на дискриминационной диаграмме имеет циркон из Азовского массива. Циркон из Азовского массива также располагается в поле магматического циркона или вблизи него и вблизи поля гидротермального циркона. Точки, тяготеющие к области гидротермального циркона, характеризуются аномально обогащенными REE темными в BSE зонами.

Циркон из Октябрьского массива и Катугинского месторождения на диаграмме LaN–SmN/LaN находится в области магматического поля или в промежуточной зоне (рис. 7.2а), в поле гидротермально-метасоматического циркона попадают лишь единичные точки. Точки циркона из Пержанского массива тяготеют к гидротермальному полю, однако непосредственно в него не входят.

На диаграмме LaN–SmN/LaN также нанесены границы зон для магматического и гидротермального циркона, а также для гидротермально измененного циркона по данным К. Киркланда (Kirkland et al., 2009). В область гидротермально измененного циркона попадают зерна циркона с высоким и даже аномальным содержанием REE, Y и таких неформульных элементов как Ca, Nb, P и др. из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов, характеризующиеся темными краевыми зонами в BSE и участками перекристаллизации циркона.

Циркон из Катугинского месторождения и циркон из Октябрьского массива занимают область гидротермального циркона. Неизмененные, светлые в BSE зерна циркона из массивов УЩ располагаются в области магматического циркона (рис. 7.2а).

На дискриминационной диаграмме SmN/LaN–Ce/Ce* (рис. 7.26) в отношении циркона из Ястребецкого и Азовского массивов прослеживается аналогичная по сравнению с предыдущей диаграммой (LaN–SmN/LaN) тенденция к его распределению. Так, точки циркона из данных объектов имеют постепенный переход от поля магматического циркона к полю «гидротермально-метасоматического» циркона. Точки циркона, находящиеся в гидротермальном поле, относятся к аномально обогащенным REE областям кристаллов. Данные точки циркона на спектре распределения REE характеризуются редуцированной или вовсе отсутствующей Се-аномалией.

Точки циркона из Катугинского месторождения имеют неоднозначное положение, находясь во всех областях диаграммы (рис. 7.26). Стоит отметить, что для циркона из Катугинского месторождения, имеющего все характеристики магматического циркона, свойственны невысокие значения Се-аномалии, медианное значение составляет 3.3 (табл. 29), что и обосновывает расположение точек в поле гидротермального циркона.

Циркон из Октябрьского массива по-прежнему располагается преимущественно вокруг поля магматического циркона. Однако некоторая малая группа точек находится вблизи поля гидротермального циркона (рис. 7.2б), что объясняется наличием различных генераций циркона из Октябрьского массива в выборке: первый тип характеризуется дифференцированным спектром распределения REE с четкими Се- и Eu-аномалиями с переменным количеством примесей, а второй тип имеет иное, частично растворенное и перекристаллизаванное внутреннее строение и характеризуется некоторым выполаживанием спектра REE с уменьшением вплоть до редуцирования Се-аномалии. Циркон последнего типа отвечает полю гидротермально-метасоматического циркона.



Рис. 7.2. Соотношение La–SmN/LaN (a), SmN/LaN–Ce/Ce* (б), Ce/Ce*–Eu/Eu* (в) в цирконе из Ястребецкого (Я), Азовского (А), Пержанского (П), Октябрьского (О)

массивов и Катугинского месторождения (К) для неизмененного циркона (неизм) и для темных краевых зонах в BSE и участков перекристаллизации циркона (изм). На диаграммы нанесены поля составов гидротермально-метасоматического (1) и магматического (2) циркона по данным (Hoskin, 2005) и для диаграммы La–SmN/LaN – границы (пунктирные линии) зон магматического, гидротермального циркона и гидротермально измененного циркона по данным (Kirkland et al., 2009).

Циркон из Пержанского массива, аналогично распределению на предыдущей диаграмме, занимает переходную область, приближаясь к полю гидротермальнометасоматического циркона (рис. 7.2б).

На диаграмме Ce/Ce*–Eu/Eu* (рис. 7.2в) большинство точек циркона располагаются вне области выделенных полей. Циркон из мариуполитов Октябрьского массива на диаграмме образует линейный тренд, параллельный оси Ce/Ce*, свидетельствуя о стабильном значении отношения Eu/Eu* (медианное значение 0.30) и значительно изменяющемся значении отношения Ce/Ce*.

Циркон из Азовского массива в своем большинстве фигуративных точек также имеет относительно стабильное значение Eu/Eu* (медианное значение 0.17), лишь некоторые единичные точки характеризируются резко повышенным отношением Eu/Eu* (рис. 7.2в). Циркон из Катугинского месторождения аналогично в основном образует несколько вытянутое облако вдоль оси Ce/Ce* с мало изменяющейся по значению Eu-аномалией (рис. 7.2в). Циркон из Пержанского массива характеризуется крайне малыми значениями Eu-аномалии (медианное значение 0.06) и невысокими показателями Ce-аномалии (медианное значение 2.40) (табл. 29).

В поле магматического циркона попадают немногочисленные точки циркона из Азовского и Октябрьского массивов, большинство их точек находится между выделенными полями и за их пределами, как и циркон из Катугинского месторождения.

В поле гидротермального циркона попадают точки, отвечающие циркону из Ястребецкого и некоторые точки циркона из Азовского массивов и из Катугинского месторождения. Циркон из Пержанского массива практически полностью занимает место под выделенными полями, но ближе к гидротермальному полю.

Факторный анализ для циркона из исследуемых месторождений.

С целью более компактного представления данных по распределению редких и редкоземельных элементов в исследуемом цирконе из щелочных пород с редкоземельной минерализацией и последующей интерпретации факторов, определяющих основные значимые различия в их составе, первичные аналитические определения по составу циркона (табл. 1, 7, 11, 15, 18) были обработаны методом главных компонент факторного

анализа. С учетом логнормального характера распределения редких элементов в составе циркона (Скублов и др., 2012) в обобщенной выборке (120 анализов) их содержание перед обработкой в программе Statistica методом факторного было анализа прологарифмировано. Предшествующий опыт обработки геохимических данных продемонстрировал успешность этого метода многомерной статистики применительно к составу циркона и оказался полезным даже на уровне предварительной классификации аналитических данных (Алфимова и др., 2011; Скублов и др., 2011б).

На диаграмме факторных нагрузок (рис. 7.3) все определяемые редкие элементы в составе циркона делятся на три группы. Первая, самая многочисленная, состоит из всех элементов, кроме U, P, Li, Hf. Для этой группы элементов установлены максимальные отрицательные факторные нагрузки по первому фактору и положительные, варьирующие по значению, по второму фактору. Максимальные значения факторных нагрузок по второму фактору имеют почти все REE и Y. Вторая группа элементов представлена U и P, имеющие отрицательные, факторные нагрузки, как по первому, так и по второму фактору и обособленно отстоящим от первой группы элементов (рис. 7.3). По первому фактору U и P характеризуются меньшими значениями факторных нагрузок, чем первая группа элементов, а по второму фактору, напротив, их факторных нагрузки значительно ниже. Вторая группа элементов на диаграмме факторных нагрузок (рис. 7.3) занимает промежуточное положение между первой и третьей группой. Третья группа элементов представлена Li и Hf, имеющими незначащие слабо отрицательные факторные нагрузки по второму фактору и максимальные отрицательные факторные нагрузки по второму фактору и максимальные отрицательные факторные нагрузки по второму фактору и вакторных нагрузок (рис. 7.3) занимает промежуточное положение между первой и третьей группой. Третья группа элементов представлена Li и Hf, имеющими незначащие слабо отрицательные факторные нагрузки по второму фактору.

На диаграмме значений факторов (рис. 7.4) в координатах двух главных факторов с весом 68 % и 11 %, соответственно, минимальные значения (меньше -0.5) по первому фактору имеет циркон из Ястребецкого массива и, в меньшей мере, циркон из Пержанского массива. Положительные значения по первому фактору устанавливаются для циркона из Азовского, Октябрьского массивов и Катугинского месторождения. По второму фактору отрицательные значения имеют фигуративные точки циркона из объектов, связанных со щелочными гранитами – Пержанский и Катугинский массивы. Положительные значения по второму фактору имеет циркон из массивов, связанных с сиенитами – Азовского и Октябрьского. Циркон из Ястребецкого массива имеет незначительную вариацию по второму фактору при широком разбросе значений по первому фактору.



Рис. 7.3. Диаграмма факторных нагрузок в координатах фактор 1 – фактор 2 для циркона из исследуемых объектов.



Рис. 7.4. Диаграмма факторных значений в координатах фактор 1 – фактор 2 для циркона из Ястребецкого (Я), Азовского (А), Пержанского (П), Октябрьского (О) массивов и Катугинского месторождения (К) для неизмененного циркона и для темных краевых зон в ВSE и участков перекристаллизации циркона.

Ранее было установлено, что элементы Li и Hf в составе циркона отличаются инертным поведением при значительных процессах изменения циркона в корах выветривания (Алфимова и др., 2011). Соответственно, три группы элементов на рис. 7.3 отвечают изменению состава циркона при образовании редкоземельных месторождений. Минимальная степень изменения состава циркона для рассматриваемых объектов отвечает нижней правой части графика значений факторов (максимальные значения по первому фактору), этой области соответствует ассоциация Li и Hf.

Максимальная степень изменения состава циркона – левая часть графика значений факторов с отрицательными значениями по первому фактору (рис. 7.4). Ей соответствует широкий набор несовместимых для циркона элементов (за исключением U и P), с минимальными значениями по первому фактору для ассоциации REE и Y. Максимальную обогащенность редкими элементами демонстрирует по данным BSE темные краевые зоны циркона из Ястребецкого массива, Азовского и Пержанского массивов (рис. 7.4). Наименьшая степень изменения состава, в сравнении с другими группами, устанавливается для циркона из Катугинского и светлого неизмененного по данным BSE циркона из Азовского, Пержанского и Октябрьского массивов.

Таким образом, состав циркона из щелочных пород с редкоземельной минерализацией определяется, прежде всего, интенсивностью процессов рудообразования (первый главный фактор). Наибольшую обогащенность широким спектром редких элементов (особенно REE и Y) демонстрирует циркон из Ястребецкого массива, кристаллизовавшийся на заключительных стадиях эволюции магматического расплава. U и P в составе циркона не являются индикаторами редкоземельной минерализации. Повышенное содержание в цирконе Li и Hf, напротив, свидетельствует о незначительной степени редкоземельной минерализации в породах. По второму фактору происходит разделение циркона на две группы в зависимости от типа пород, связанных с редкоземельной минерализацией, – щелочных гранитов (Катугинский и Пержанский массивы) и сиенитов (комплексы Украинского щита).

7.2 Общие закономерности состава по редким элементам циркона из различных типов пород

Обобщенные данные по составу циркона из различных типов пород часто приводятся исследователями для выявления геохимических критериев, которые позволяют делать выводы о петрогенетических данных исследуемых объектов, а также использовать циркон как индикаторный минерал в поисках и разведке полезных ископаемых. Например, Е.А. Белоусова и др. (Belousova et al., 2002) выделяют общую тенденцию увеличения редких и редкоземельных элементов в составе циркона: от

циркона из ультраосновной породы к основной породе, затем к кислой породе. Кроме того, Е.А. Белоусовой и др. (2002) были выделены характерные особенности спектров распределения REE в цирконе из кимберлитов и карбонатитов (плоские спектры) и определено, что для некоторых карбонатитов и нефелиновых сиенит-пегматитов отношение Th/U может достигать нехарактерного для циркона значения – 100-1000.

С.Г. Скубловым и др. (2012) были выделены общие закономерности в распределении редких элементов в цирконе из различных эклогитовых комплексов, заключающиеся в аномально пониженном содержании Th и всего спектра REE в цирконе и повышенном содержании Hf и в пологом спектре распределения REE в цирконе с «корытообразным» провалом в области LREE.

Кроме того, К. Граймсом и др. (Grimes et al., 2007) были определены геохимические характеристики циркона из океанической и континентальной коры, критерии для дискриминации циркона из океанических обстановок (Grimes et al., 2009, 2015); были выделены особенности состава циркона из Си-Мо порфировых месторождений (Lu et al., 2016).

Для выявления обобщенных характеристик циркона были подобраны преимущественно опубликованные литературные данные (общее количество около 700 анализов) по содержанию редких и редкоземельных элементов в цирконе из различных типов пород. Литературные данные по циркону, аналогичному циркону из исследуемых в данной работе объектов, получены в одной и той же лаборатории и приборе (ионный микрозонд Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) и выполнены согласно единой методике (SIMS по стандартной методике (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008).

На диаграмме соотношения Nb и Y (рис. 7.5а) фигуративные точки циркона преимущественно занимают центральную область диаграммы, ограниченную содержанием Y – 300-7000 ppm и Nb – 20-200 ppm. При этом в целом наблюдается положительная корреляция в отношении содержания Y и Nb, образуя несколько вытянутое овальное поле точек.

Циркон из Ястребецкого массива отвечает наивысшим содержанием как Y, так и Nb. Циркон из Пержанского массива также находится в верхней части диаграммы, характеризуясь высоким содержанием данных элементов, тогда как циркон из Азовского массива образует равномерно расположенные точки в пределах единого облака точек. Аналогичную позицию занимают фигуративные точки циркона из Катугинского месторождения, но в них содержание данных элементов несколько ниже. Циркон из Октябрьского массива, как и большинство точек диаграммы, почти полностью лежит в центральной области сгущения.

Наименьшими концентрациями Nb и Y характеризуется циркон из коровых эклогитов и кимберлитов, образующих компактные кластеры в нижней части единого поля точек (рис. 7.5а), кроме того сравнительно низким содержанием данных элементов обладает и циркон из амфиболита.





Рис. 7.5. Соотношение Nb-Y (а), HREE-LREE (б), HREE-Y (в), Hf-Y (г), Th-U (д) в цирконе из Ястребецкого (1), Азовского (2), Пержанского (3), Октябрьского (4) массивов,

Катугинского месторождения (5); 6 – из литий-фтористых гранитов Дальнего Востока (Алексеев и др., 2011), (Алексеев и др., 2013); 7 – из карбонатитов Тикшеозерского массива (Северная Карелия) (Франц и др., 2013); 8 – из карбонатитов Ковдорского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 9 – из щелочных пегматитов Ильменогорского массива (Скублов и др., 2016а); 10 – из щелочных пегматитов Ловозерского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 11 – из сиенитов массива Сахарйок (Ветрин, Скублов, 2015); 12 – из лампроитов Панозерского комплекса (Скублов и др., 2009б); 13 – из сиенитов массива Карасуг (Южная Сибирь) (неопубликованные данные С.Г. Скублова и Н.И. Гусева (ВСЕГЕИ); 14 – из сиенитов Алданского плутонического комплекса (Шатова и др., 2017); 15 – из гумбеитов Алданского плутонического комплекса (Шатова и др., 2017); 16 – из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) (Макеев, Скублов, 2016); 17 – из пегматитовой жилы флюидонасыщенных пород Беломорского подвижного пояса (Скублов и др., 2011а); 18 – из габбро и габбро-норитов (Скублов и др., 2013; Сироткин, Скублов, 2015; Скублов и др., 2016б); 19 – из гранитов (Скублов и др., 2016б и неопубликованные данные С.Г. Скублова); 20 – из кимберлитов (неопубликованные данные С.Г. Скублова и А.В. Антонова (ВСЕГЕИ); 21 – из гранулитов (Глебовицкий и др., 2014); 22 – из эклогитов (Березин и др., 2012; Скублов и др., 2012, 2013); 23 – из амфиболитов (Скублов и др., 2009а, 2017; Балашов, Скублов, 2011; Березин, Скублов, 2012).

На диаграмме (рис. 7.5) обособлен кластер точек циркона из карбонатитов Тикшеозерского массива (Франтц и др., 2013), вытянутый параллельно единому облаку сгущения, и характеризующийся линейным трендом с коэффициентом корреляции 0.87. Их выделяет превышение содержания Nb по сравнению с содержанием Y в составе циркона. Параллельно кластеру циркона из карбонатитов Тикшеозерского массива выделяется группа точек циркона, имеющих четкий линейный тренд, из пегматитов щелочных пород Ильменогорского массива (Скублов и др., 2016а), характеризуясь несколько повышенным содержанием Y. Тогда как фигуративные точки циркона из других объектов, связанных со щелочными породами, залегают в центральной области сгущения и по сравнению с цирконом из сиенитов Азовского и Ястребецкого массива отвечают меньшим содержанием Nb и особенно Y.

Из единого кластера точек выделяются еще две группы циркона: иттриеворедкоземельный циркон из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) (Макеев, Скублов, 2016) и из пегматитовой жилы флюидонасыщенных пород Беломорского подвижного пояса (Скублов и др., 2011а). В них наблюдается крайне высокое содержание Y (до 120000 ppm) при повышенном содержании Nb.

На диаграмме HREE-LREE (рис. 7.5б) фигуративные точки циркона образуют вытянутое поле с довольно отчетливо коррелирующимися между собой тяжелыми и

легкими REE. Наивысшее содержание как HREE, так и LREE присуще иттриеворедкоземельному циркону из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) и из пегматитовой жилы флюидонасыщенных пород Беломорского подвижного пояса, а также характерно для измененного циркона и циркона с темными на BSEизображении краевыми зонами из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов. Тогда как наименьшим содержанием REE обладает циркон из эклогитов, амфиболитов и кимберлитов.

Циркон из сиенитов Азовского и из мариуполитов Октябрьского массивов также как и циркон из других щелочных пород (сиениты, карбонатиты, щелочные пегматиты, лампроиты, гумбеиты) занимают центральную часть поля фигуративных точек, ограниченную содержанием HREE – 100-1000 ppm и LREE – 5-100 ppm.

Среди них выделяются лишь циркон из карбонатитов Тикшеозерского массива (Франтц и др., 2013) и из сиенитов Алданского массива (Шатова и др., 2017), в них содержание LREE несколько преобладает в соотношении LREE и HREE по сравнению с центральным полем сгущения, куда попадают большинство точек циркона из щелочных пород, а также из габбро-норитов и из гранитов (Скублов и др., 2013, 20166; Сироткин, Скублов, 2015). Циркон из карбонатитов Тикшеозерского массива имеет линейный тренд, который вытянут параллельно единому облаку сгущения точек (рис. 7.56). Кроме того отличается и циркон из Катугинского месторождения, кластер точек которого располагается ниже поля сгущения и почти параллелен ему и характеризуется невысоким содержанием LREE.

Распределение HREE и Y в цирконе из всех типов пород демонстрирует сильную положительную корреляцию (r=0.97, рис. 7.5в). Все фигуративные точки циркона образуют единый линейный тренд. Из общего тренда несколько выбиваются точки циркона из Катугинского месторождения, распределение которого характеризуется менее выраженным линейным рядом.

Наивысшая концентрация HREE и Y, как уже было отмечено выше, наблюдается в иттриево-редкоземельном цирконе из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) и из пегматитовой жилы флюидонасыщенных пород Беломорского подвижного пояса, а также для измененного циркона из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов. Наименьшее содержание данных элементов наблюдается в цирконе из кимберлитов (неопубликованные данные С.Г. Скублова и А.В. Антонова), эклогитов, частично из амфиболитов и из карбонатитов Тикшеозерского массива.

Циркон из карбонатитов и из мариуполитов Октябрьского массива образует обособленное поле, характеризующееся невысоким содержанием U (рис. 7.5в). Например,

в цирконе из карбонатитов Кодорского массива содержание U составляет менее 1 ppm, тогда как Th – 500-1500 ppm.

На диаграмме соотношения Hf и Y наблюдается сгущение подавляющего количества точек циркона, поле которых вытянуто параллельно оси Y со значением Hf около 10000 ppm (рис. 7.5г). В данном кластере находятся почти все отмеченные точки. В нижней части данного кластера расположены точки с наименьшим содержанием Y (не более 100 ppm) – циркон из кимберлитов (неопубликованные данные С.Г. Скублова и А.В. Антонова), эклогитов (Скублов и др., 2012; Березин и др., 2012) и частично из амфиболитов (Скублов и др., 2009а, 2017; Балашов, Скублов, 2011; Березин, Скублов, 2012). Наибольшее содержание Hf характерно для циркона из редкометалльных гранитов: Пержанского, Катугинского массивов щелочных гранитов и литий-фтористых гранитов Дальнего Востока (Алексеев и др., 2011, 2013). Обособлено от всех группируются точки циркона из карбонатитов Тикшеозерского массива (Франтц и др., 2013), расположенные вдоль оси Y в интервале значения Hf 1000-3000 ppm (рис. 7.5г).

На диаграмме Th-U прослеживаются несколько трендов (рис. 7.5д). Основной тренд включает в себя большинство точек, нанесенных на диаграмму. Наименьшим содержанием Th и U в данном ряде обладает неизмененный циркон из Азовского массива и из пород массива Сахарйок (Ветрин, Скублов, 2015). Наибольшим содержанием данных элементов характеризуется иттриево-редкоземельный циркон из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) (Макеев, Скублов, 2016), из литий-фтористых гранитов (Алексеев и др., 2011, 2013) и темные на BSE краевые зоны и участки перекристаллизации циркона из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов, а также частично циркон из сиенитов Алданского массива (Шатова и др., 2017). Фигуративные точки неизмененного циркона из Ястребецкого и Пержанского массивов и циркон из Катугинского месторождения, а также из гранитов, габбро-норитов, гранулитов (Глебовицкий и др., 2014) и из некоторых щелочных пород (сиениты, лампроиты Панозерского комплекса (Скублов и др., 2009б) также находятся в пределах данного тренда.

Точки, принадлежащие циркону из эклогитов (Скублов и др., 2012), амфиболитов (Скублов и др., 2009а, 2017; Балашов, Скублов, 2011; Березин, Скублов, 2012) и кимберлитов (неопубликованные данные С.Г. Скублова и А.В. Антонова (ВСЕГЕИ)), образуют отдельный тренд, располагающийся почти параллельно предыдущему тренду и несколько выше по оси U (рис. 7.5д). Данный циркон отвечает «опережающим» ростом содержания U по сравнению с ростом содержания Th.

Циркон из мариуполитов Октябрьского массива и циркон из карбонатитов выделяются на диаграмме Th-U, образуя растянутую группу вдоль основного тренда фигуративных точек (рис. 7.5д). Данная группа циркона отвечает низким содержанием U, при таком же уровне накопления Th, как и в основной группе циркона.

На дискриминационной диаграмме LaN-SmN/LaN (рис. 7.6а) нанесены поля гидротермально-метасоматического циркона, И магматического предложенные П. Хоскиным (Hoskin, 2005), и границы зон магматического, гидротермального и гидротермально измененного циркона, предложенные К. Киркландом (Kirkland et al., 2009). В области гидротермально измененного циркона по данным К. Киркланда располагаются аномальный по составу иттриево-редкоземельный циркон из пегматитовой жилы флюидонасыщенных пород Беломорского подвижного пояса (Скублов и др., 2011а) совместно с темными на BSE краевыми зонами и участками перекристаллизации циркона из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов и частично из сиенитов Алданского массива. В зону гидротермального циркона по данным К. Киркланда (Kirkland et al., 2009) попадает иттриево-редкоземельный циркон из полиминерального рудопроявления Ичетъю (Средний Тиман), из литий-фтористых гранитов Дальнего Востока и из лампроитов Панозерского комплекса. Поле магматического циркона в первую очередь занимает циркон из пегматитов, габбро-норитов (Скублов и др., 2013, 2016б; Сироткин, Скублов, 2015), кимберлитов (неопубликованные данные С.Г. Скублова и А.В. Антонова). Циркон из многих типов пород имеет неоднозначное положение по разграниченным полям по данным К. Киркланда и, особенно, П. Хоскина.

На диаграмме SmN/LaN–Ce/Ce*(рис. 7.66), с нанесенной на ней границами полей магматического и гидротермального циркона по данным П. Хоскина (Hoskin, 2005), точки циркона образуют вытянутую группу точек. При этом в поле гидротермального циркона фигуративные точки циркона практически не попадают. В поле магматического циркона входят только точки циркона из пегматитов щелочных пород, а также частично циркон из гранулитов (Глебовицкий и др., 2014) и габбро-норитов (Скублов и др., 2013, 2016б; Сироткин, Скублов, 2015). В большей своей массе фигуративные точки циркона располагаются в промежуточной зоне между нанесенными полями.

Расположение точек циркона на диаграмме Ce/Ce*–Eu/Eu* демонстрирует широкую вариабельность значений Ce- и Eu-аномалий как в целом по всей выборке, так и в пределах отдельной группы циркона из одного типа породы (рис. 7.6в). В связи с этим приведенные поля магматического и гидротермального циркона по данным П. Хоскина (Hoskin, 2005) теряют свою значимость на полученной обобщенной диаграмме по составу циркона.



Рис. 7.6. Соотношение La–SmN/LaN (a), SmN/LaN–Ce/Ce* (б), Ce/Ce*–Eu/Eu* (в) в цирконе (номера групп в данной легенде соответствуют номерам, приведенным в легенде

на рис. 7.5). На диаграммы нанесены поля составов гидротермально-метасоматического (1) и магматического (2) циркона по (Hoskin, 2005), а для диаграммы La–SmN/LaN дополнительно границы зон (пунктирные линии) магматического, гидротермального циркона и гидротермально измененного циркона по (Kirkland et al., 2009).

Почти все точки циркона занимают область диаграммы, ограниченную значением Ce/Ce* – 1-100 и Eu/Eu* – 0-1, при этом наименьшее значение Eu-аномалии (менее 0.1) характерно для циркона из литий-фтористых гранитов Дальнего Востока и из габброноритов. Выделяются лишь часть точек циркона из эклогитов, амфиболитов и карбонатитов Тикшеозерского массива, которые характеризуются резко повышенным значением отношения Eu/Eu* до 5.6. Кроме того отличается от всех и циркон из мариуполитов Мазуровского месторождения повышенным значением отношения Ce/Ce* до 1000.

Для выявления наиболее конкретных отличительных черт для циркона из комплексных редкоземельных месторождений УЩ целесообразно рассмотреть приведенные выше диаграммы для циркона только из щелочных пород – всего 277 анализов из 13 объектов (рис. 7.7).

На всех приведенных диаграммах (рис. 7.7) циркон, отвечающий темным на BSEизображении краевым участкам и зонам перекристаллизации, из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массива, выделяется в отдельную группу по диапазону содержания всех редких элементов, главным образом Y, REE, Nb (табл. 30). Неизменный циркон из данных объектов по диапазону содержаний примесей соответствует составу циркона из щелочных пород других объектов, а именно: щелочные пегматиты Ильменогорского (Скублов и др., 2016а) и Ловозерского массивов (неопубликованные данные С.Г. Скублова), сиениты 2015) массивов Сахарйок (Ветрин, Скублов, И Карасуг (Южная Сибирь) (неопубликованные данные С.Г. Скублова и Н.И. Гусева), а также сиениты и гумбеиты Алданского массива (Шатова и др., 2017). В эту же основную группу попадает циркон из мариуполитов Октябрьского массива и Катугинского месторождения, выбиваясь из общей группы лишь на диаграмме Th-U (для циркона из Октябрьского массива) и HREE-LREE (для циркона из Катугинского месторождения).

В следующую отдельную группу, по-прежнему, входит циркон из карбонатитов Тикшеозерского (Франц и др., 2013) и Ковдорского массивов (неопубликованные данные С.Г. Скублова), имеющий принципиально иные закономерности в распределении примесей редких элементов (рис. 7.7).





Рис. 7.7. Соотношение HREE–LREE (а), Y–Nb (б), Th–U (в), Ca–Ti (г), Hf–Y (д) в неизменном цирконе (неизм) и в темных в BSE караевых 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 (Северная Карелия) (Франц и др., 2013); 8 – из карбонатитов Ковдорского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 9 – из щелочных пегматитов Ильменогорского массива (Скублов и др., 2016а); 10 – из щелочных пегматитов Ловозерского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 11 – из сиенитов массива Сахарйок (Ветрин, Скублов, 2015); 12 – из лампроитов Панозерского комплекса (Скублов и др., 2009б); 13 – из сиенитов массива Карасуг (Южная Сибирь) (неопубликованные данные С.Г. Скублова и н.И. Гусева (ВСЕГЕИ); 14 – из сиенитов Алданского плутонического комплекса (Шатова и др., 2017).

Таблица 30. Медианное значение и диапазон содержания редких элементов в цирконе из щелочных пород исследуемых массивов и иных объектов из литературных источников (список подробно представлен в легенде к рис. 7.7)

	Темные краевые зоны	Темные краевые			
	и участки	зоны и участки	Неизменен-	Циркон из	Циркон из
Dam	перекристаллизации	перекристалли-	ный циркон	безрудных	рудных
	циркона из Азовского	зации циркона	из объетов	щелочных	шелочных
Ppm	и Пержанского	из Ястребецкого	УШ	пород	пород
	массивов	массива	- 1		
			(n=50)	(n=140)	(n=55)
	(n=16)	(n=16)			
-				_	
IRFF	1700	4000	50	50	15
	(450-29300)	(3/0-11000)	(1-1800)	(1-3800)	(0.7-270)
	(430-29300)	(0+0-11300)	(+=1000)	(1-3000)	(0.7-270)
HREE	6000	11000	1400	600	1050
	(440-17600)	(3500-35000)	(130-8400)	(95-5300)	(150-6600)
v	10500	18700	1600	860	650
Y					
	(780-35600)	(6700-81500)	(100-25500)	(81-6400)	(80-6000)
Nb	500	1500	50	60	50
		(170, 10, 100)	(0.000)	(0, 4000)	(0.500)
	(35-2560)	(170-10400)	(6-900)	(6-1300)	(6-530)
ть	1300	1200	120	250	70
	(20, 2200)		(5.2200)	(44.0700)	(5.4000)
	(30-3300)	(200-8200)	(5-3200)	(11-6700)	(5-1200)
- u	2700	3200	60	180	150
Ŭ	(70,7250)	(600 7400)	(2,4200)	(11.0600)	(7.2100)
	(70-7250)	(000-7400)	(2-4200)	(11-9600)	(7-2100)
Са	3600	7400	35	25	10
•••	(14-17100)	(680-15600)	(4-1500)	(0.3-1800)	(0 1-380)
	140	140	(1.1000)	(0.0 1000)	(011 000)
Ti	140	140	4	1	2
	(1-1250)	(17-590)	(0.6-160)	(1-6000)	(0.1-90)
	900	400	60	80	100
Р	500	400			100
	(5-3200)	(60-1250)	(0.2-500)	(1-3000)	(5-750)
<u> </u>	11500	10500	7300	7100	7800
Hf					
	(6100-23600)	(8000-16300)	(5700-30100)	(3000-11500)	(4300-20100)

Неизмененный циркон из объектов УЩ с редкоземельной минерализацией по составу редких элементов в целом аналогичен составу циркону из подобных рудных пород других объектов (Катугинское месторождение, рудопроявление Сахарйок), выделяясь лишь существенно большим содержанием Y (табл. 30), содержание в нем других редких элементов сопоставимо. По сравнению с цирконом из безрудных пород (по литературным данным) неизмененный циркон из массивов УЩ, связанных с редкоземельной минерализацией, также незначительно превышает по количеству Y и HREE при почти одинаковых показателях среднего содержания других элементов

(табл. 30). Исключение составляют U и Th, которых в цирконе из объектов УЩ вдвое меньше, чем в цирконе из безрудных пород.

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 редких элементов относительно неизмененного циркона. Среди темных на BSE-изображении краевых зон циркона из объектов УЩ контрастно выделяется циркон из Ястребецкого массива. Диапазон и медианное значение содержания элементов-примесей для него значительно превышает таковые в цирконе из других исследуемых объектов, связанных с REE месторождением. Так, например, в цирконе из Ястребецкого массива, по сравнению с цирконом из других объектов, наблюдается большее содержание Y, U, в два раза выше содержание REE, Ca, в три раза – Nb. Столь высокое содержание редких элементов в цирконе из Ястребецкого массива (Кривдик, 2002; Дубина, Кривдік, 2012, 2013; Шеремет и др., 20126; Дубина и др., 2014) и существенно большей степенью водонасыщенноги остаточного расплава, обогащенного редкими элементами.

Факторный анализ для циркона из различных типов пород

Методом факторного анализа обрабатывался массив данных по составу циркона из различных типов пород, выполненных по единой методике в одной и той же лаборатории ЯФ ФТИАН. При статистической обработке методом факторного анализа в программе Statistica часть анализов не попадала в обработку по причине отсутствия определения ряда элементов в разные годы работы лаборатории. Особенно это относится к Li и P, определение которых не проводилось для более чем в 100 анализов циркона. Поэтому факторный анализ сначала был проведен для анализов с максимальным набором элементов, а потом – для максимального количества анализов за счет сокращения количества элементов, обрабатываемых программой Statistica. При этом результаты анализа для разных выборок (факторные нагрузки для элементов и значения факторов для анализов циркона) постоянно сравнивались.

Для массива данных с максимальным набором элементов, включающих 569 анализов циркона из различных типов пород, на диаграмме факторных нагрузок наблюдается, что все редкие элементы имеют отрицательные нагрузки по первому фактору с весом 62 % (рис. 7.8). Минимальные значения устанавливаются для Hf, следующие по значимости значения имеют Li, P и Nb. Остальные элементы можно разделить на три ассоциации (группы). Первая и вторая группы имеют сходные отрицательные нагрузки по первому фактору, но отличаются по знаку нагрузки по

второму фактору с весом 10 %. К первой группе элементов можно отнести Y, тяжелые REE, а также Th и тяготеющий к нему U. Вторая группа элементов, характеризующаяся минимальными нагрузками по первому фактору и положительными – по второму фактору, состоит из легких и средних REE (за исключением La и Eu). Третья группа элементов, имеющая максимальные положительные нагрузки по второму фактору, помимо La и Eu, включает в себя неформульные для циркона элементы – Ca, Sr, Ba и Ti.

На диаграмме значений 1 и 2 факторов (рис. 7.9) 569 фигуративных точек циркона образуют широкое поле, в пределах которого возможно выделить область сгущения в интервале от -1.5 до 1.5 для обоих факторов. За пределами области сгущения, в которой фигуративные точки буквально сливаются друг с другом, обособляются поля составов циркона из ряда пород. Максимальные значения первого фактора и, соответственно, наиболее бедный по всем редким элементам (кроме Hf, Li, P и Nb) состав имеет циркон из кимберлитов и метаморфический циркон эклогитовой и амфиболитовой фации. Минимальные значения первого фактора и наибольшая степень обогащения REE и Y ожидаемо отвечают иттриево-редкоземельному циркону ИЗ полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) (Макеев, Скублов, 2016) и из пегматитовой жилы флюидонасыщенных пород Беломорского подвижного пояса (Скублов и др., 2011а). Здесь же расположены точки измененного по данным BSE и циркона с темными краевыми зонами из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов УЩ.

По второму фактору заметно обособляются фигуративные точки циркона из карбонатитов Тикшеозерского массива (Франтц и др., 2013). Следует подчеркнуть, что исключение из расчета всех анализов циркона из карбонатитов Тикшеозерского массива принципиально не меняет как положения фигуративных точек редких элементов на диаграмме факторных нагрузок, так и конфигурации точек анализов на диаграмме значений факторов.

Исключение из статистической обработки элементов Li и P, не определяющих главные факторы, позволило расширить массив данных до 664 анализов циркона. На диаграмме факторных нагрузок (рис. 7.10) принципиально не изменилось соотношение ранее выделенных групп элементов, они даже стали более компактными. Веса факторов изменились незначительно – 67 % и 11 %, соответственно. Заметных изменений в расположении фигуративных точек анализа на диаграмме значений факторов (рис. 7.11) не обнаружено.

Целесообразно рассмотреть диаграмму значений в координатах главных факторов, показав только циркон из щелочных и щелочно-ультраосновных пород – всего 356 анализов из 14 объектов (рис. 7.12).



Рис. 7.8. Диаграмма факторных нагрузок в координатах фактор 1 – фактор 2 для 569 анализов циркона из различных типов пород.



Рис. 7.9. Диаграмма факторных значений в координатах фактор 1 – фактор 2 для 569 анализов циркона из Ястребецкого (1), Азовского (2), Пержанского (3), Октябрьского (4) массивов, Катугинского месторождения (5); 6 – из литий-фтористых гранитов Дальнего Востока (Алексеев и др., 2011, 2013); 7 – из карбонатитов Тикшеозерского массива (Северная Карелия) (Франц и др., 2013); 8 – из карбонатитов Ковдорского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 9 – из щелочных пегматитов

Ильменогорского массива (Скублов и др., 2016а); 10 – из щелочных пегматитов Ловозерского массива (неопубликованные данные С.Г. Скублова); 11 – из сиенитов массива Сахарйок (Ветрин, Скублов, 2015); 12 – из лампроитов Панозерского комплекса (Скублов и др., 2009б); 13 – из сиенитов массива Карасуг (Южная Сибирь) (неопубликованные данные С.Г. Скублова и Н.И. Гусева (ВСЕГЕИ); 14 – из сиенитов Алданского плутонического комплекса (Шатова и др., 2017); 15 – из гумбеитов Алданского плутонического комплекса (Шатова и др., 2017); 16 – из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) (Макеев, Скублов, 2016); 17 – из пегматитовой жилы флюидонасыщенных пород Беломорского подвижного пояса (Скублов и др., 2011а); 18 – из габбро и габбро-норитов (Скублов и др., 2013, 2016б; Сироткин, Скублов, 2015); 19 – из гранитов (Скублов и др., 2016б и неопубликованные данные С.Г. Скублова); 20 – из кимберлитов (неопубликованные данные С.Г. Скублова и А.В. Антонова (ВСЕГЕИ); 21 – из гранулитов (Глебовицкий и др., 2014); 22 – из эклогитов (Скублов и др., 2012, 2013; Березин и др., 2012); 23 – из амфиболитов (Скублов и др., 2009а, 2017; Балашов, Скублов, 2011; Березин, Скублов, 2012).

Как рассматривалось выше, точки циркона из карбонатитов Тикшеозерского массива и кимберлитов отстоят от области сгущения составов циркона. Циркон из кимберлитов наиболее беден по содержанию редких элементов. Циркон из карбонатитов Тикшеозерского массива отличается повышенным содержанием Ca, Sr, Ba и других неформульных элементов. Циркон, попадающий в область сгущения точек, в значительной степени варьирует по содержанию редких элементов. Так, циркон из сиенитов Алданского массива, не связанный с редкоземельной минерализацией, занимает как центральную часть поля, так и верхнюю левую часть, отвечающую относительно богатым редкими элементами, в первую очередь REE и Y, составам. Циркон из массива Сахарйок, в котором проявлена промышленная редкоземельная минерализация, расположен в основном в нижней правой части поля. По сравнению с другими объектами циркон из сиенитов Сахарйока относительно беден редкими элементами. Циркон из Октябрьского массива и Катугинского месторождения также не выходит за пределы области сгущения точек. Максимально высокое содержание редких элементов, в первую очередь REE и Y, по сравнению с другими группами циркона из щелочных пород, имеют темные на BSE краевые зоны и участки перекристаллизации циркона из Ястребецкого массива, а также из Азовского и Пержанского массивов УЩ. Сам по себе факт наличия редкоземельной минерализации в массивах щелочных пород не означает закономерно повышенного содержания этих элементов в цирконе. Циркон, кристаллизовавшийся из щелочных расплавов, имеет такой же диапазон содержания редких элементов, как и циркон из других магматических пород.



Рис. 7.10. Диаграмма факторных нагрузок в координатах фактор 1 – фактор 2 (после исключения Li и P) для 664 анализов циркона из различных типов пород.



Рис. 7.11. Диаграмма факторных значений в координатах фактор 1 – фактор 2 для 664 анализов циркона из различных типов пород (номера групп в данной легенде соответствуют номерам в представленной легенде на рис. 7.9).



Рис. 7.12. Диаграмма факторных значений в координатах фактор 1 – фактор 2 для циркона из щелочных и щелочно-ультраосновных пород (356 анализов из 14 объектов, номера групп в данной легенде соответствуют номерам в представленной легенде на рис. 7.9).

выводы

1. Циркон с темными на BSE-изображении краевыми зонами и участками перекристаллизации из Ястребецкого, Азовского и Пержанского массивов отличается от неизмененного циркона из данных объектов существенно повышенным содержанием почти всех определяемых элементов-примесей.

2. Циркон из Ястребецкого массива имеет наивысшее содержание Y и REE среди всех сравниваемых объектов, в том числе в сравнении с крупнейшим комплексным редкоземельным месторождением Тор Лейк (Sheard et al., 2012; Möller, Williams-Jones, 2016). Кроме того, в цирконе из Ястребецкого массива наблюдается высокое содержание ряда элементов-примесей (Nb, Ti, Ca и др.).

3. Циркон из Пержанского массива на приведенных диаграммах, как правило, соответствует составу циркона из Ястребецкого массива, что еще раз подчеркивает их генетическую связь.

4. Неизмененный циркон из массивов УЩ в целом по содержанию редких и редкоземельных элементов соответствует циркону из других типов магматических пород (сиениты, граниты, габбро и др.).

5. Циркон из Катугинского месторождения имеет несколько иной состав и характер распределения в нем редких элементов. По сравнению со всеми приведенными для сравнения объектами в цирконе из Катугинского месторождения наблюдается тенденция к преимущественному накоплению HREE по сравнению с Y, возможно, Y преимущественно накапливался в других рудных минералах месторождения. Кроме того, в цирконе данного месторождения наблюдается пониженное содержание LREE.

6. Наличие редкоземельной минерализации в массивах щелочных пород не обязательно приводит к высокому содержанию этих элементов в цирконе. Циркон, кристаллизовавшийся из щелочных расплавов, как правило, имеет такой же диапазон содержания редких элементов, как и циркон из других магматических пород.

Таким образом, проведенный статистический анализ состава циркона из щелочных пород с редкоземельной минерализацией в сравнении с цирконом из различных типов пород, в том числе и щелочных, позволяет сформулировать третье 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Циркон из щелочных пород УЩ с редкоземельной минерализацией (Ястребецкий, Азовский массивы) характеризуется высоким и зачастую аномальным содержанием REE, У 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., 20126; 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, соответствующих заключительному этапу формирования массивов. Краевые зоны циркона из Ястребецкого массива выделяются своим аномальным составом, содержание редких и редкоземельных элементов в нем существенно выше, чем в краевых частях циркона из схожего по петрологическим характеристикам Азовского массива, что можно объяснить более высокой степенью дифференциации пород Ястребецкого массива (Кривдик, 2002; Дубина, Кривдік, 2012, 2013; Шеремет и др., 20126; 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.

Впервые проведенное сравнение содержания редких элементов в цирконе из массивов щелочных пород 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. 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.
Перспективность продолжения исследования циркона из массивов щелочных пород с редкоземельной минерализацией заключается в расширении арсенала локальных геохимических (папоSIMS), изотопно-геохимических (изотопный состав кислорода, гафния, лития) и структурных (EBSD) методов, параллельного исследования микровключений в цирконе и сосуществующих с ним рудных и породообразующих минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Редкометальные оболочки циркона в литий-фтористых гранитах Дальнего Востока // Доклады АН. 2013. Т. 451. № 3. С. 314-317.

2. Алексеев В.И., Марин Ю.Б., Скублов С.Г., Гембицкая И.М. Первые данные о составе циркона из литий-фтористых гранитов Северного плутона, Чукотка // Записки РМО. 2011. № 3. С. 87-93.

3. Алексеев В.И., Полякова Е.В., Мачевариани М.М., Марин Ю.Б. Эволюция циркона в посторогенных интрузивных сериях с литий-фтористыми гранитами Дальнего Востока // Записки РМО. 2013. № 3. С. 1-27.

4. Алфимова Н.А., Матреничев В.А., Зингер Т.Ф., Скублов С.Г. Геохимия цирконов из протерозойской коры выветривания гранитоидов Северной Карелии // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие" Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр" Наука", 2011. Т. 438. №. 1. С. 101-104.

5. Аранович Л.Я., Прокофьев В.Ю., Перцев А.Н., Бортников Н.С., Агеева О.А., Бельтенев В.Е., Борисовский С.Е., Симакин С.Г. Гранитный расплав, обогащенный К₂О, в Срединно-Атлантическом хребте на 13°34′ с.ш.: состав и происхождение по данным анализа расплавных включений и минералов габбро-плагиогранитной ассоциации // Доклады АН. 2015. Т. 460. № 6. С. 691-696.

6. Архангельская В.В., Казанский В.И., Прохоров К.В., Собаченко В.Н. Геологическое строение, зональность и условия образования Катугинского Ta-Nb-Zrместорождения (Чаро-Удоканский район, Восточная Сибирь) // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 35. № 2. С. 115-131.

7. Бакуменко И.Т. Расплавленные включения, их типы и термометрические методы исследования. В кн.: Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.П. и др. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплава. – Новосибирск: Наука, 1975. С. 33-54.

8. Балашов Ю.А., Скублов С.Г. Контрастность геохимии магматических и вторичных цирконов // Геохимия. 2011. № 6. С. 622-633.

9. Балашов Ю.А., Скублов С.Г. Контрастность геохимии магматических и вторичных цирконов // Геохимия. 2011. № 6. С. 622-633.

 Безпалько Н.А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північноі Волині. – Киів: Наукова думка, 1970. 162 с. (на украинском)

11. Березин А.В., Скублов С.Г. U-Pb возраст и геохимия цирконов из Кемского массива габбро-анортозитов (западное Беломорье) // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2012. №. 1. С. 26-32.

12. Березин А.В., Травин В.В., Марин Ю.Б., Скублов С.Г., Богомолов Е.С. Новые данные о воздасте (U Pb, Sm Nd) и P–Т-параметрах эклогитизации даек Fe-габбро района с. гридино (Беломорский подвижный пояс) // Доклады Академии наук. 2012. Т. 444. №. 6. С. 644-644.

13. Бескин С.М., Марин Ю.Б. О полигенности редкометальной минерализации в гранитовых рудномагматических системах // Записки РМО. 1998. № 2. С. 41-54.

14. Быков Ю.В., Архангельская В.В. Катугинское редкометальное месторождение // В кн. Месторождения Забайкалья. Т. 1. Кн. 2. Чита-Москва: Геоинформмарк, 1995. С. 76-86.

15. Ветрин В.Р., Скублов С.Г. Состав редких элементов в цирконе различных генетических типов сиенитов массива Сахарйок, Кольский полуостров // Записки РМО. 2015. №. 3. С. 1-13

16. Возняк Д., Кульчицька Г., Бельський В. Оцінка рідкісноземельної рудоносності Яструбецького цирконієвого рудопрояву за первинними флюїдними включеннями в кристалах циркону (Український щит) // Мінералогія: сьогодення і майбуття. Матеріали VIII наукових читань імені Євгена Лазаренка. Львів, 2014. С. 31-34 (на украинском).

17. Возняк Д.К. Мікровключення і реконструкція умов ендогенного мінералоутворення. – Київ: Наукова думка, 2007. 280 с. (на украинском)

18. Возняк Д.К., Соболєв В.Б., Кульчицька Г.О., Бельський В.М., Галабурда Ю.А. Вміст цирконію і рідкісних земель у природно й експериментально загартованих стеклах первинних магматичних включень у цирконі рудної зони Азовського Zr-REE родовища (Приазовський мегаблок Українського щита) // Доповіді Національної академії наук України. 2012. № 3. С. 111-117. (на украинском)

19. Волкова Т.П. Сборник научных трудов НГА. 2000. № 4. С. 9-10.

20. Волкова Т.П. Критерии продуктивности редкометальных месторождений и рудопроявлений Октябрьского массива // Наукові праці ДонДТУ. 2001. В.36. С. 63-69.

21. Волкова Т.П., Стрекозов С.Н., Васильченко В.В., Багрий И.Д. Геохимические особенности Азовского редкометального месторождения // Геологічний журнал. 2001. № 4. С. 102-109.

22. Галецький Л.С., Романюк Л.С. Відкриття Пержанського родовища берилію за допомогою комплексних геохімічних методів пошуків // Київський національний університет імені Тараса Шевченка. 2011. № 52. С. 39-41 (на украинском).

23. Глебовицкий В.А., Седова И.С., Бережная Н.Г., Скублов С.Г., Саморукова Л.М. Циркон чарнокитогнейсов, чарнокитов и лейкосом мигматитов Нимнырского блока Алданского щита // Записки Российского минералогического общества. 2014. Т. 143. №. 3. С. 23-45.

24. Глебовицкий В.А. Котов А.Б., Сальникова. Е.Б. и др. Гранулитовые комплексы Джугджуро-Становой складчатой области и Пристанового пояса: возраст, условия и геодинамические обстановки проявления метаморфизма // Геотектоника. 2009. №. 4. С. 3-15.

25. Даниленко В.Н., Миронов С.Ю., Беляков А.Н., Жиляев А.П. Применение EBSDанализа в физическом материаловедении (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 2. С. 28-46.

26. Донской А.Н. Нефелиновый комплекс Октябрьского щелочного массива. – К.: Наукова думка, 1982. 151 с.

27. Дубина А.В., Кривдик С.Г., Шарыгин В.В. Геохимия нефелиновых и щелочных сиенитов Украинского щита (по данным ICP MS) // Геохимия. 2014. № 10. С. 907-923.

28. Дубина О., Кривдік С. Типохімізм циркону з лужних порід Українського щита // Мінералогічний збірник. 2012. № 62. Вип. 1. С. 176-182 (на украинском).

29. Дубина О.В., Кривдік С.Г. Геохимия рідкіснометалевих сієнітів Українського щита // Мінералогічний журнал (України). 2013. Т. 35. № 3. С. 61-72 (на украинском).

Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. Протерозойский интрузивный комплекс Приазовья. – М.-Л.: Наука, 1965. 204 с.

Есипчук К.Е. Петрология, геохимия и рудоносность интрузивных гранитоидов
 Украинского Щита. – К: Наукова думка, 1990. 236 с.

32. Еськова Е.М. К геохимии Nb и Ta в массивах нефелиновых сиенитов Вишневых гор // Геохимия. 1959. № 2. С. 130-139.

33. Загнитко В.Н., Кривдик С.Г., Дубин А.В. Изотопно-геохимические доказательства участия корового материала в образовании некоторых пород щелочно-ультраосновной формации Украинского щита [Электронный ресурс] // http://geo.web.ru/conf/alkaline/2006/index12.html

34. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Структурное моделирование кислородно-вакансионных дефектов в цирконе // Материалы междунар. науч. конф. «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007. С. 42-44.

Калюжный В.А. Основы учения о минералообразующих флюидах. – Киев: Наукова думка, 1982. 239 с.

36. Каулина Т.В. Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах. – Апатиты: КНЦ РАН, 2010. 144 с.

 Когарко Л.Н. Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. – М.: Наука, 1988. С. 121.

38. Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Летучие компоненты в магматических процессах // Геохимия. 1978. № 9. С. 1293-1321.

39. Когарко Л.Н. фракционирования Zr Закономерности И Hf в процессах карбонатитовых расплавов дифференциации щелочных И || Труды XXXIII Международной конференции «Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов». - М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 64.

40. Кондратенко П.А., Костенко М.М. Перспективи сріблоносності Пержанського рудного поля // Мінеральні ресурси України. 2015. №. 2. С. 7-11.

41. Кориковский С.П., Федоровский В.С. Ранний докембрий Патомского нагорья. – М.: Наука, 1980. 298 с.

42. Котов А.Б., Владыкин Н.В., Ларин А.М., Гладкочуб Д.П., Сальникова Е.Б., Скляров Е.В., Толмачева Е.В., Донская Т.В., Великославинский С.Д., Яковлева С.З. Новые данные о возрасте оруденения уникального Катугинского редкометального месторождения (Алданский щит) // Доклады академии наук. 2015а. Т. 463. №. 2. С. 187-187.

43. Котов А.Б., Толмачева Е.В., Сальникова Е.Б., Великославинский С.Д., Гладкочуб Д.П., Скляров Е.В., Донская Т.В., Прокопов Н.С. Новые данные об условиях формирования и преобразования редкометалльных щелочных гранитов Катугинского массива // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Вып. 13. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2015б. С. 125-126.

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

45. Краснобаев А.А., Дымкин А.М. Циркон как индикатор геологических процессов. –
М.: Наука, 1986. 189 с.

46. Краснобаев А.А., Вализер П.М., Бушарина С.В., Медведева Е.В., Бережная Н.Г.Замещение-причина: минералогическая, геохимическая, возрастная гетерогенности цирконов миаскитов – следствие (Ильменские Горы, Юный Урал) // Доклады Академии наук. 2013. Т. 452. №. 4. С. 424-430.

47. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. – СПб.: Невский курьер, 1997. 228 с.

48. Кривдик С.Г. Редкометальные сиениты Украинского щита // Геохимия. 2002. № 7.
С. 707-716.

Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. – Киев:
 Наукова думка, 1990. 408 с.

50. Кривдик С.Г. Нечаев С.В., Оставненко А.И., Козак С.А. Акцессорный бритолит из Ястребецких сиенитов (северо-западная часть Украинского щита) // Доклады АН УССР. Сер. Б. 1982. № 12. С. 22-26.

51. Кривдик С.Г. Особливості лужного магматизму Українського щита // Мінералогічний журнал (України). 2005. № 3. С. 41-49. (на украинском).

52. Кривдик С.Г., Загнитко В.Н., Луговая И.П. Изотопный состав минералов в карбонатитах Черниговского массива (Приазовье) как индикатор условий их кристаллизации // Минералогический журнал. 1997. Т. 19. № 6. С. 28-42.

53. Кривдик С.Г., Загнітко В.М., Стрекозов С.М., Гурський Д.С., Васильченко В.В., Матвійчук М.В. Рідкіснометалеві сієніти Українського щита: перспективи пошуків багатих руд цирконію та лантаноїдів // Мінералогічний журнал (України). 2000. №1. С. 62-72. (на украинском).

Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России. – М.: ГЕОС,
 2011. 353 с.

55. Лазарева И.И. Возможности использования данных о составе сквозных акцессорных минералов для решения некоторых прикладных задачисследования метасоматитов //Modern Science Moderni veda. 2015. Т. 2. № 4. С. 167-173.

56. Ларин А.М. Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. Новые данные о возрасте гранитов Кодарского и Тукурингрского комплексов, Восточная Сибирь: геодинамические следствия // Петрология. 2000. Т. 8. №. 3. С. 267-279.

57. Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. О возрасте Катугинского Та-Nbместорождения (Алдано-Становой щит): к проблеме выделения новой глобальной редкометальной металлогенической эпохи // Доклады АН. 2002. Т. 383. С. 807-811.

58. Ларин, А.М., Котов, А.Б., Владыкин, Н.В., Гладкочуб, Д.П., Ковач, В.П., Скляров, Е.В. и др. Источники и геодинамическая обстановка формирования редкометалльных гранитов Катугинского комплекса (Алданский щит) // Доклады АН. 2015. Т. 464. №. 1. С. 75-79.

59. 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.

60. Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А. Редкие элементы в цирконе из пород Катугинского редкометалльного месторождения // Записки РМО. 2014. № 5. С. 17-31.

61. Луговая И.П., Кривдик С.Г., Пономаренко А.Н. Изотопный состав кислорода цирконов в гранитоидах и щелочных породах Украинского щита // Минералогический журнал. 2001. Т. 23. № 1. С. 38-41.

62. Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Кривдик С.Г., Левашова Е.В., Скублов С.Г. Особенности кристаллохимии циркона Азовского, Ястребецкого (Украина) и Катугинского (Россия) редкометальных месторождений // Минералогический журнал. 2014. Т. 36. № 4. С. 20-38.

63. Лупашко Т.Н., Ільченко К.О., Гречановська О.Є. та інш. Кристалохімічні особливості циркону з сієнітів розшарованих інтрузій Азовського і Яструбецького Zr, REE та Y родовищ // Мінералогічний збірник. 2012. № 62, В. 2, с. 158-172. (на украинском).

64. Макеев А.Б., Скублов С.Г. Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимияи промышленное значение // Геохимия. 2016. №. 9. С.821-828.

65. Марченко Е.Я., Кривонос В.П., Раздорожный В.Ф., Которгин Н.В. Первые находки иттрийсодержащего бритолита, бастнезита и иттробастнезита в сиенит-пегматитах, гранитах и метасоматитах Украинского щита // Докл. АН УССР. 1991. № 9. С. 129-132.

66. Мельников В.С., Возняк Д.К. Ликвация силикатного расплава на Азовском цирконий-редкоземельном месторождении (Восточное Приазовье, Украина) // Всероссийский семинар «Геохимия магматических пород». Школа «Щелочной магматизм Земли». – СПб.: СПбГУ, 2008. С. 2

67. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е., Гурский Д.С., Кульчицкая А.А., Стрекозов С.Н. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минералогический журнал. 2000. Т.22. №1. С. 42-61.

68. Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Псевдоморфное замещение бритолита Азовского цирконий-редкоземельного месторождения: роль метамиктности и метасоматоза // Мінералогический журнал. 2010. Т. 32. № 3. С. 11-21.

69. Мельников В.С., Козарь Н.А., Стрекозов С.Н. Генетическая модель Азовского месторождения (петрологический и геохимический аспекты) // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность. Киев. 2007. С. 177-182.

 Металиди С.В., Нечаев С.В. Сущано-Пержанская зона: геология, минералогия и руды. – Киев: Наукова Думка. 1983. 136 с.

71. Нечав С.В., Кривдик С.Г., Крочук В.М. и др. Циркон из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) – индикатор условий их кристаллизации // Минералогический журнал. 1986. Т. 8. № 2. С. 45-57.

72. Панов Б.С., Панов Ю.Б. Рудные формации Приазовской редкоземельноредкометалльной области Украинского щита // Минералогический журнал. 2000. Т. 22. № 1. С. 81-86.

Плечов П.Ю. Методы изучения флюидных и расплавных включений. Учебное пособие. – М.: КДУ, 2014. 268 с.

74. Плоткина Ю.В., Сальникова Е.Б., Котов А.Б. и др. Компьютерная микротомография циркона – новый подход к выбору объектов для U-Pb геохронологических исследований // Петрология. 2006. Т. 14. №2. С. 217-224.

 Реддер Э. Ликвация силикатных магм. В кн.: Эволюция изверженных пород. – М.: Мир, 1983. С. 24-66.

76. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии (1996); пер. с англ. – М.: Техносфера, 2008. 232 с.

77. Сироткин А.Н., Скублов С.Г. U-Pb возраст циркона из метабазитов кристаллического фундамента архипелага Шпицберген и история его формирования // Региональная геология и металлогения. 2015. №. 63. С. 47-58.

78. Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б., Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Великославинский С.Д., Хромова Е.А Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. №. 3. С. 9-22.

79. 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. 2009б. №. 9. С. 958-971.

 Скублов С.Г., Золотарева Г.С. Геохимия циркона из коры выветривания гранитов Павловского выступа, Воронежский кристаллический щит // Записки РМО. 2012. № 1. С. 115-121.

 Скублов С.Г., Попов В.А, Мельник А.Е. Секториальная и ростовая зональность (REE, TE) циркона из полевошпатовых пегматитов (Ильменские горы, Южный Урал) // 2016а. С.86-88.

82. Скублов С.Г., Седова И.С., Глебовицкий В.А., Гембицкая И.М., Саморукова Л.М. Особенности геохимии цирконов из мигматитов Нимнырского блока Алданского щита // Геохимия. 2010. № 12. С. 1320-1329. 83. Скублов С.Г., Симакин С.Г. Первый опыт элементного картирования кристалла циркона на времяпролетном масс-спектрометре TOF-SIMS5 // Материалы Годичного собрания Российского минералогического общества. СПб, 2009. С. 263-265.

84. Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 2005. 147 с.

85. Скублов С.Г., Азимов П.Я., Ли С.Х., Глебовицкий В.А., Мельник А.Е. Полиметаморфизм чупинской толщи Беломорского подвижного пояса (фенноскандия) по данным изотопно-геохимического (U-Pb, REE, O) исследования циркона //Геохимия. 2017. №. 1. С. 3-16.

86. 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. 470-470.

87. Скублов С.Г., Березин А.В., Мельник А.Е., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А., Алексеев В.И. Возраст протолита эклогитов южной части Пежострова, Беломорский пояс: протолит метабазитов как индикатор времени эклогитизации // Петрология. 2016б. Т. 24. №. 6. С. 640-653.

 Скублов С.Г., Левский Л.К., Марин Ю.Б., Гембицкая И.М., Азимов П.Я., Ларионов А.Н. Возраст, геохимия минералов и условия образования Шуерецкого месторождения гранатов (Беломорский пояс) // Доклады Академии наук. 2009а. Т. 429. №.
 С. 661-667.

89. Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л. и др. Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита // Доклады АН. 2011а. Т. 441. № 6. С. 792-799.

90. Скублов С.Г., Мельник А.Е., Марин Ю.Б., Березин А.В., Богомолов Е.С., Ишмурзин Ф.И. и др. Новые данные о возрасте (U Pb, Sm Nd) метаморфизма и протолита эклогитоподобных пород района Красной губы, Беломорский пояс // Доклады Академии наук. 2013. Т. 453. №. 3. С. 319-319.

91. Скублов С.Г., Мыскова Т.А., Марин Ю.Б., Астафьев Б.Ю., Богомолов Е.С., Львов П.А. Геохимия разновозрастных кайм циркона в гнейсах кольской серии (SIMS, SHRIMP-II) и проблема раннекаледонской термальной активизации Кольского кратона // Доклады АН. 2013. Т. 453. № 5. С. 544-550.

92. Скублов С.Г., Щукина Е.В., Гусева Н.С., Мальковец В.Г., Головин Н.Н Особенности геохимии цирконов из ксенолитов кимберлитовой трубки им В. Гриба Архангельской алмазоносной провинции // Геохимия. 2011б. №. 4. С. 435-441.

93. Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В. Радикалы SiO²⁻, SiO³⁻ в структуре ZrSiO₄ по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖСХ. 1974. Т. 15, №2. С. 216-221.

94. Солодов Н.А. Минерагения редкометальных формаций. – М.: Недра, 1985. 225 с.

95. Стрекозов С.Н., Васильченко В.В., Гурский Д.С., Пожарицкая Л.К. и др. Геологическое строение и характер оруденения Азовского месторождения // Мінеральні ресурси України. 1998. №3. С. 6-9.

96. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент) // Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156-165.

97. Тихоненкова Р.И., Осокин Е.Д., Гонзеев А.А. и др. Редкометальные метасоматиты щелочных массивов. – М: Наука, 1967. 196 с.

98. Ткачук В.И. О генезисе сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) // Геологический журнал. 1987. Т. 47. № 2. С. 106-111.

99. Уэджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. – М.: Мир, 1970. 552 с.

100. 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.

101. Франтц Н.А., Скублов С.Г., Родионов Н.В., Лохов К.И. Минералы циркония в карбонатитах Тикшеозерского массива (Северная Карелия) // ХХХ Международная конференция «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма» Школа «Щелочной магматизм Земли». Москва, 16-17 сентября 2013. М.: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 25.

102. Царовский И.Д., Кравченко Г.Л. Строение Южно-Кальчикского сиенитового массива (Восточное Приазовье) // Доклады АН УССР. 1962. № 2. С. 241-245.

103. Цельмович В.А. Новые и перспективные возможности микрозондового анализа в геофизической обсерватории «Борок» // Вестник ОНЗ РАН. 2010. Т.2. NZ6030. С. 228-237. 104. Чупин В.П., Ветрин В.Р., Родионов Н.В., Матуков Д.И., Бережная Н.Г., Сергеев С.А., Митрофанов Ф.П., Смирнов Ю.П. Состав расплавных включений и возраст цирконов из плагиогнейсов архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины (Балтийский щит) // Доклады АН. 2006. Т. 406. № 4. С. 533-537

105. Шатова Н.В., Скублов С.Г., Мельник А.Е., Шатов В.В., Молчанов А.В., Терехов А.В., Сергеев С.А. Геохронология щелочных магматических пород и метасоматитов Рябинового массива (Южная Якутия) на основе изотопно-геохимического

(U-Pb, REE) исследования циркона // Региональная геология и металлогения. 2017. №. 69. С. 33-48.

106. Шеремет Е.М., Исаев В.А., Стрекозов С.Н. Вертикальная геохимическая зональность Азовского цирконий-редкоземельного месторождения (Украина) // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. 2007. № 1. С. 135-145.

107. Шеремет Е.М., Кривдик С.Г., Седова Е.В. Редкометальные граниты и редкоземельные сиениты в связи с анортозит-рапакивигранитной формацией Украинского щита // Тезисы международной конференции «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма». Судак, Москва, 2012а. С. 162-164.

Стрекозов С.Н., 108. Шеремет Е.М., Мельников В.С., Козар Н.А., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Кривдик С.Г., Волкова Т.П., Седова Е.В., Бородыня Б.В., Николаев Ю.И., Агаркова Н.Г., Омельченко А.А., Николаев И.Ю., Сетая Л.Д., Гречановская Е.Е., Фощий Н.В., Екатериненко В.Н. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, проблемы эксплуатации). – Донецк: «Ноулидж», 2012б. 374 с.

Шербак М.П., Артеменко Г.В., Лісна І.М., Пономаренко О.М., Шумлянський Л.В.
 Геохронологія раннього докебрію Українського щита. Протерозой. – К: Наукова думка,
 2008. 240 с.

110. Щербаков І.Б. Петрологія Українського щита. – Львів: ЗУКЦ, 2005. 336 с. (на украинском).

111. Adams B.L., Wright S.I., Kunze K. Orientation imaging: the emergence of a new microscopy // Metallurgical Transactions. A-Physical Metallurgy and Materials Science. 1993.V. 24. P. 819-831.

112. Aines R.D., Rossman G.R., Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res.1984. V. 89. P. 4059-4071.

 Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.U. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type // Contributions to Mineralogy and Petrology.
 2002. V. 143. P. 602-622.

114. Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K. et al. Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in ¹⁸O Paleoproterozoic "Slushball Earth" rocks from Karelia, Russia // Geosphere. 2014. V. 10. P. 308-339.

115. Bingen B., Austrheim H., Whitehouse M.J., Davis W.J. Trace element signature and U-Pb geochronology of eclogite-facies zircon, Bergen Arcs, Caledonides of W Norway // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2004. V. 147. P. 671-683.

116. Caruba R., Baumer A., Ganteaume M., Iacconi P. An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: a model of metamict state // American Mineralogist. 1985. V. 70. P.1224-1231.

117. Cherniak D.J., Watson E.B. Diffusion in zircon. // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. №. 1. P. 113-143.

118. Chupin S.V., Chupin V.P., Barton J.M., Barton E.S. Archean melt inclusions in zircon from quartzite and granitic orthogneiss from South Africa: magma compositions and probable sources of protoliths // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 1241-1251.

119. Cizek P. Electron Backscatter Diffraction (EBSD) – the method and its applications in materials science and engineering // Metal. 2001. P. 1-9.

120. Claiborne L.L., Miller C.F., Gualda G.A., Carley T.L., Covey A.K., Wooden J.L., Fleming M.A. Zircon as magma monitor: robust, temperaturedependent partition coefficients from glass and zircon surface and rim measurements from natural systems. In: Microstructural Geochronology: Planetary Records Down to Atom Scale. Geophysical Monograph 232. 2017. P. 3-33.

121. Coleman R.G., Erd R.C. Hydrozircon from the Wind River formation, Wyoming // Journal of Research of the US Geological Survey. 1961. T. 256. P. 297-300.

122. Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. Atlas of zircon textures // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. №. 1. P. 469-500.

123. Davis D.W., Williams I.S., Krogh T.E. Historical Development of Zircon Geochronology// // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. P. 145-181.

124. De Hoog J.C.M., Lissenberg C.J., Brooker R.A., Hinton R., Trail D., Hellebrand E. Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2014. T. 141. P. 472-486.

125. Dumańska-Słowik M., Baranov P., Heflik W., Natkaniec-Nowak L., Shevchenko S., Tsotsko L.I. Mariupolites of the oktyabrsky Massif (SE Ukraine) – a less known rocks in the gemstone trade // Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft. 2011. V. 60. P. 37-48.

126. Dumańska-Słowik M., Heflik W., Kromska A., Sikorska M. Sodic fenites of the Oktiabrski complex exposed in the Khlibodarivka quarry (East Azov, SE Ukraine): reconstruction of their growth history // Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-Abhandlungen. 2015. V. 275. №. 3. P. 269-283.

127. Dumanska-Slowik M., Sikorska M., Heflik W. Dissolved-recrystallized zircon from mariupolite in the Mariupol Massif, Priazovje (SE Ukraine) //Acta Geologica Polonica. 2011. V.
61. №. 3. P. 277-288.

128. Finch R. J., Hanchar J. M., Hoskin P. W. O., Burns P. C. Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A singlecrystal X-ray study of substitution // American Mineralogist. 2001. V. 86. P. 681-689.

129. Frezzotti M.L. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology // Lithos. 2001. T. 55. №. 1. P. 273-299.

130. Gao Y.-Y., Li X.-H., Griffin W.L. et al. 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 // Lithos. 2014. V. 192-195. P. 180-191.

131. Geisler T., Pidgeon R.T., Kurtz R. et al. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon // American Mineralogist. 2003. V. 88. P. 1496-1513.

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

133. Grimes C.B., John B.E., Kelemen P.B. et al. Trace element chemistry of zircons from oceanic crust: A method for distinguishing detrital zircon provenance // Geology. 2007. V. 35.
№. 7. P. 643-646.

134. Grimes C.B., Wooden J.L., Cheadle M.J., John B.E. "Fingerprinting" tectono-magmatic provenance using trace elements in igneous zircon //Contributions to Mineralogy and Petrology.
2015. V. 170. №. 5-6. P. 46.

135. Grimes C.B., John B.E., Cheadle M.J. et al. On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2009. V. 158. №. 6. P. 757.

136. Halden N.M., Hawthorne F.C., Campbell JL et al. Chemical characterization of oscillatory zoning and overgrowths in zircon using 3 MeV u-PLXE // Canadian Mineralogist. 1993. V. 31. P. 637-647.

Hanchar J.M. Zircon. In: Encyclopedia of Scientific Dating Methods. Springer, 2015. P.
 959-961.

138. Hanchar J.M., Van Westrenen W. Rare earth element behavior in zircon-melt systems // Elements. 2007. V. 3. №. 1. P. 37-42.

139. Harley S.L., Kelly N.M. // Elements. 2007. V. 3. № 1.P. 13-18

140. Hay D.C., Dempster T.J. // J. Petrol. 2009. V. 50. P. 571–589.

141. Hinton R.W., Upton B.G.J. The chemistry of zircon: Variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. V. 55. P. 3287-3302.

142. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. 6th edition. – Springer, 2009. 293 p.

143. 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 // Resource Geology. 2012. V. 63. № 1. P. 1-26.

144. Hoskin P.W.O. Patterns of chaos: Fractal statistics and the oscillatory chemistry of zircon // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 1905-1923.

145. Hoskin P.W.O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V. 69.P. 637-648.

146. Hoskin P.W.O., Black L.P. Metamorphic zircon formation by solid-state recrystallization of protolith igneous zircon // J. Metam. Geol. 2000. V. 18. P. 423-439.

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

148. Kirkland C. L., Smithies R. H., Taylor R. J. M., Evans N., McDonald B. Zircon Th/U ratios in magmatic environs. Lithos. 2015. V. 212. P. 397-414.

149. Kirkland C.L., Whitehouse M.J., Slagstad T. Fluid-assisted zircon and monazite growth within a shear zone: a case study from Finnmark, Arctic Norway // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2009. T. 158. №. 5. P. 637-657.

150. Lee J.K.W., Williams I.S., Ellis D.J. Pb, U and Th diffusion in natural zircon // Nature. 1997. V. 390. P. 159-162.

151. Linnen R.L., Samson I.M., Williams-Jones A.E., Chakhmouradian A.R. Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits // Treatise on Geochemistry 2nd Edition. 2014. P. 543-568.

152. Lopez-Sanchez M.A., Aleinikoff J.N., Marcos A., Martínez F.J., Llana-Fúnez S. An example of low-Th/U zircon overgrowths of magmatic origin in a late orogenic Variscan intrusion: the San Ciprián massif (NW Spain) // Journal of the Geological Society. 2016. T. 173. No. 2. P. 282-291.

153. Lu Y.J., Loucks R.R., Fiorentini M. et al. Zircon compositions as a pathfinder for porphyry Cu±Mo±Au deposits // Economic Geology Special Publication. 2016. T. 19. P. 329-347.

154. Ludwig K.R. Using Isoplot /Ex, Version 2.01: a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication. 1999. № 1a. 47 p.

155. Luo Y., Ayers J.C. Experimental measurements of zircon/melt trace-element partition coefficients // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. V. 73. 3656-3679.

156. Möller V., Williams-Jones A.E. Stable and radiogenic isotope constraints on the magmatic and hydrothermal evolution of the Nechalacho Layered Suite, northwest Canada // Chemical Geology. 2016. V. 440. P. 248-274.

157. Nardi L.V.S., Formoso M.L., Jarvis K., Oliveira L., Neto A.C.B., Fontana E. REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metal–cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil // Journal of South American Earth Sciences. 2012. T. 33. №. 1. P. 34-42.

158. Nardi L.V.S., Formoso M.L.L., Müller I.F., Fontana E., Jarvis K., Lamarão C. Zircon/rock partition coefficients of REEs, Y, Th, U, Nb, and Ta in granitic rocks: Uses for provenance and mineral exploration purposes // Chem. Geol. 2013. V. 335. P. 1-7.

159. Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO4) // American Journal of Science. 2001. T. 301. №. 10.
P. 831-857.

160. Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B. Metamictization of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2001. V. 141. P. 125-144.

161. Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al. Spectroscopic methods applied to zircon // Zircon.
Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. № 5. P. 427-467

162. Pelleter E., Cheilletz A., Gasquet D. et al. Hydrothermal zircons: a tool for ion microprobe U-Pb dating of gold mineralization (Tamlalt–Menhouhou gold deposit – Morocco) // Chemical Geology. 2007. V. 245. №. 3. P. 135-161

163. Pidgeon R.T. Recrystallisation of oscillatory zoned zircon: some geochronological and petrological implications // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1992. V. 110. № 4. P. 463-472.

164. Ponomarenko A.N., Krivdik S.G., Grinchenko A.V. Alkaline rocks of the Ukrainian Shield: some mineralogical, petrological and geochemical features // Mineralogia. 2013. V. 44. № 3-4. P. 115-124.

Prior D.J., Trimby P.W., Weber U.D. Orientation contrast imaging of microstructures in rocks using forescatter detectors in the scanning electron microscope // Mineralogical Magazine.
1996. V. 60. P. 859-869.

166. Ramakrishnan S.S., Gokhale K.V.G.K., Subbarao E.C. Solid solubility in the system zircon-hafnon. Materials Research Bulletin. 1969. V. 4. P. 323-327.

167. Rayner N., Stern R.A., Carr S.D. Grain-scale variations in trace element composition of fluid-altered zircon, Acasta Gneiss Complex, northwestern Canada // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2005. V. 148. P. 721-734.

168. Rubatto D. Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism // Chemical geology. 2002. V. 184. №. 1. P. 123-138.

169. Rubatto D. Zircon: the metamorphic mineral // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2017. V. 83. P. 261-295.

170. Schulz B., Klemd R., Brätz H. Host rock compositional controls on zircon trace element signatures in metabasites from the Austroalpine basement // Geochimica et Cosmochimica Acta 2006. P. 697-710.

171. Sheard E.R., Williams-Jones A.E., Heiligmann M., Pederson C., Trueman D.L. Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth elements in the Thor Lake rare metal deposit, Northwest Territories, Canada // Economic Geology. 2012. T. 107. №. 1. P. 81-104. Shumlyanskyy L., Belousova E., Petrenko O. Geochemistry of zircons from basic rocks of the Korosten anorthosite-mangerite-charnockite-granite complex, north-western region of the Ukrainian Shield // Mineralogy and Petrology. 2017. C. 1-8.

172. Smythe D. Cerium Oxidation State in Silicate Melts and the Application to Ce-in-Zircon Oxygen Barometry: Doctoral dissertation. – 2013.

173. Spandler C., Rubatto D., Hermann J. Late Cretaceous–Tertiary tectonics of the southern Pacific; insight from U–Pb SHRIMP dating of eclogite-facies rocks from New Caledonia // Tectonics. 2005. 24:TC3003.

174. Speer J.A. Zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 1980. V. 5. №. 1.
P. 67-112.

175. Thomas J.B., Bodnar R.J., Shimizu N., Chesner C.A. Melt inclusions in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. №. 1. P. 63-87.

176. Thomas J.B., Bodnar R.J., Shimizu N., Sinha A.K. Determination of zircon/melt trace element partition coefficients from SIMS analysis of melt inclusions in zircon // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66. P. 2887-2901.

177. Trail D., Thomas J.B., Watson E.B. The incorporation of hydroxyl into zircon // American Mineralogist. 2011. V. 96. P. 60-67.

178. Valley J.W. Oxygen isotopes in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. №. 1. P. 343-385.

179. Valley J.W., Lackey J.S., Cavosie A.J. et al. (4.4 billion years of crustal maturation: oxygen isotope ratios of magmatic zircon. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2005.V. 150. P. 561-580.

180. Vonlanthen P., Fitz Gerald J.D., Rubatto D., Hermann J. Recrystallization rims in zircon (Valle d'Arbedo. Switzerland): An integrated cathodoluminescence, LA-ICP-MS, SHRIMP, and TEM study // Amer. Mineral. 2012. V. 97. P. 369-377.

181. Voznyak D., Kulchytska G., Vyshnevskyi O., Ostapenko S. Sing of magma liquation in minerals of the Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shid). Alkaline rocks: petrology mineralogy, geochemistry // Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewich. Kyiv: M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine, 2010a. P. 67-68.

182. Voznyak D.K., Melnikov V.S., Chernysh D.S., Ostapenko S.S. Influence of CO₂-fluid flows on forming of Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shield) // 3rd Biennial Conf. of Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI III) and 14th Intern. Conf. on Termobarogeochemistry (TBG XIV). Novosibirsk. Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Inst. of Geology and Mineralogy: Publishing House of SB RAS, 2010b. P. 260-261.

183. Watson E.B, Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2006. V. 151. P. 413-433.

184. Wei C.S., Zhao Z.F., Spicuzza M.J. Zircon oxygen isotopic constraint on the sources of late Mesozoic A-type granites in eastern China // Chemical Geology. 2008. V. 250. №.1. P. 1-15. 185. Williams I.S. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe // Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. Reviews in Economic Geology. 1998. V. 7. P. 1-35.

186. Woodhead J., Rossman G.R., Silver L.T. The metamictisation of zircon: radiation dosedependent structural characteristics // American Mineralogist. 1991. V. 76, № 1. P. 74–82.

187. Woodhead J., Rossman G.R., Thomas A.P. Hydrous species in zircon // American Mineralogist. 1991. V. 76. № 9-10. P. 1533-1546.

188. Xia Q.X., Zheng Y.F., Hu Z. Trace elements in zircon and coexisting minerals from low-T/UHP metagranite in the Dabie orogen: implications for action of supercritical fluid during continental subduction-zone metamorphism // Lithos. 2010. V. 114. P. 385-412.

189. Yuan H., Wu F., Gao S., Liu X., Xu P., Sun D. Determination of U-Pb age and rare earth element concentrations of zircons from Cenozoic intrusions in northeastern China by laser ablation ICP-MS //Chinese Science Bulletin. 2003. T. 48. №. 22. C. 2411-2421.

190. Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C. Infrared spectra of Si–O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. V. 14. P. 3333-3352.

191. Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. №. 1. 500 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Распределение редких и редкоземельных элементов (ppm) и δ^{18} O (‰) в цирконе из Ястребецкого массива

	Мел амфиб	анократо боловый (ГРС	вый Сиенит	ый венит зерна зерна зерна зерна зерна зерна зерна кайма зерна кайма сиентр кайма к									
Компо- нент	центр зерна	центр зерна	кайма зерна	центр зерна	темная кайма	тем- ная кайма	центр зерна	измен енная центр. зона	зона измен ения в кайме	измен енная центр. зона			
	22.1	23.1	23.2	16.1	16.2	16.2d	19.1	19.2	19.3	19.1re			
La	0.12	8.28	0.06	0.08	82.3	59.5	56.9	501	1553	301			
Ce	181	129	15.5	22.2	1031	796	287	1402	4697	1211			
Pr	1.09	3.82	0.10	0.34	269	211	39.6	116	377	114			
Nd	15.9	21.5	1.11	4.35	2226	1688	188	376	1089	511			
Sm	27.8	19.4	2.06	6.50	1903	1298	96.3	121	253	266			
Eu	0.66	0.49	0.06	0.28	101	65.0	9.19	10.0	24.2	16.6			
Gd	127	90.1	12.5	33.1	3470	2146	164	248	390	536			
Dy	604	402	74.0	146 7506 319 9466 566 12927		4316	505	1049	921	1450			
Er	1283	842	195	319 9466 566 12927 86.3 1662		5710	1025	2448	2129	2850			
Yb	2029	1438	369	566	12927	9339	2259	5412	6377	5736			
Lu	294	214	58.6	86.3	1662	1279	305	728	900	724			
Р	48.1	55.9	25.5	86.3 1662 35.2 1083 24.9 5173		778	153	269	647	381			
Ca	16.8	66.0	27.5	35.2 1083 24.9 5173 11.7 551		4525	512	/612	/12/	9041			
	6.20	9.95	6.01	11.7	551	581	160	183	360	218			
Sr	1.57	1.97	0.63	11.75510.60229		239	21.2	314	300	326			
Y Nu	6820	4486	965	1594	81498	57333	7203	15466	17891	21472			
	123	98.7	31.9	79.9	8/63	6610	882	101	1040	1446			
Ба	1.58	0151	1.25	1.02	10000	109	214	191	10051	207			
⊓i Th	1213	0/1	9330 57 5	0947	000	1201	662	2006	2502	0709 9140			
U	1902	1381	210	375	999 774	615	1129	4182	4982	7386			
Li	27.7	30.0	7.12	5.98	2.71	5.25	34.3	19.2	24.8	19.1			
В	3.26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	538	n.d.	676	n.d.			
Be	0.21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	585	n.d.	719	n.d.			
H ₂ O	2014	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50697	n.d.	50849	n.d.			
F	10.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8022	n.d.	5126	n.d.			
CI	38.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2500	n.d.	1338	n.d.			
Th/U	0.99	0.68	0.27	0.38	1.29	2.10	0.59	0.48	0.50	1.10			
Eu/Eu*	0.03	0.04	0.04	0.06	0.12	0.12	0.22	0.18	0.24	0.13			
Ce/Ce*	119	5.60	46.3	31.8	1.70	1.70	1.50	1.40	1.50	1.58			
ΣREE	4564	3168	727	1184	40642	26907	4936	12411	18710	13718			
ΣLREE	198	163	16.7	27.0	3608	2754	572	2395	7716	2138			
ΣHREE	4338	2986	708	708 1151 35031		22790	4258	9885	10717	11297			
Lu _N /La _N	22760	249	8734	734 9834 195		207	52.0	14.0	6.00	23.2			
Lu_N/Gd_N	18.8	19.2	37.9	7.9 21.1 3.90		4.80	15.0	23.8	18.7	10.9			
Sm_N/La_N	358	3.80	51.0	1.0 123 37.0			2.70	0.40	0.30	1.42			
T(Ti), °C	702	743	700	757	1286	1297	1065	1087	1202	1114			
δ ¹⁸ Ο, ‰	n.d.	6.94	6.46	5.65	13.9	12.2	n.d.	n.d.	n.d.	9.31			
±, ‰	-	0.19	0.34	0.27	0.34	0.17	-	-	-	0.25			

Примечание: n.d. - измерение не проводилось. погрешность измерения δ¹⁸О приведена с доверительным интервалом 95%. Изотопный состав кислорода измерялся относительно стандарта VSMOW. Область точек кратеров 19.1, 19.2, 19.3 на зерне циркона (обр. 19) была стерта в результате переполировки в процессе дальнейшего исследования циркона

Компо-		Лейкократс	вый биотито	овый сиенит Г	PC		Риб эгири квар си центра ядра м	екит- иновый цевый енит ального иассива
нент	Изменен- ная зона ядра	зона изменения в кайме	Изменен- ная зона ядра	зона изменения в кайме	центр зерна	зона измене ния в кайме	центр зерна	темная кайма
	19.1re	19.3re	19.4	19.5	25.1	25.2	20.1	20.2
La	301	808	143	1330	0.10	7.11	0.17	334
Ce	1211	2808	549	4886	55.7	234	12.0	2915
Pr	114	221	29.2	358	0.77	15.1	0.47	517
Nd	511	745	98.6	1000	9.69	84.3	5.21	3931
Sm	266	242	43.5	343	14.5	75.4	8.64	2904
Eu	16.6	17.9	3.04	28.0	0.35	2.68	0.45	169
Gd	536	403	129	601	67.5	179	43.0	4698
Dy	1450	1015	677	1221	445	787	224	6352
Er	2850	2062	1744	2591	1174	1593	561	6508
Yb	5736	5202	3774	6040	2148	2879	1084	6736
Lu	724	659	461	763	313	379	166	903
Р	381	360	176	374	44.9	242	74.6	1242
Ca	9041	6093	8685	7612	23.7	679	45.9	10221
	218	389	44.1	404	2.49	66.6	5.95	122
Sr	326	255	333	362	1.63	38.0	1.17	764
Y	21472	16631	10303	19462	5856	9871	2881	80437
ND	1446	1557	649	1595	47.8	692	53.0	9967
ва	257	2/1	124	341	0.99	16.1	2.82	276
HI Th	8769	11478	10291	13033	7864	8036	8878	12971
	8149 7296	3920	2239	3129	230	1198	107	990
	10.1	4100	4307	4000	10.1	2000	491	2 00
	19.1	19.7	23.1	21.1	10.1	52.5	0.20	3.00
В	n.a.	n.a.	680	560	n.a.	n.a.	2.01	415
Be	n.d.	n.d.	641	616	n.d.	n.d.	8.11	1402
H ₂ O	n.d.	n.d.	52902	54455	n.d.	n.d.	87.5	53322
F	n.d.	n.d.	5572	3970	n.d.	n.d.	39.8	7459
CI	n.d.	n.d.	1677	996	n.d.	n.d.	8.02	65.2
Th/U	1.10	0.94	0.50	0.69	0.34	0.58	0.34	0.29
Eu/Eu*	0.13	0.17	0.12	0.19	0.03	0.07	0.07	0.14
Ce/Ce*	1.58	1.61	2.05	1.71	49.4	5.50	10.3	1.70
ΣREE	13718	14182	7651	19161	4228	6235	2104	35967
ΣLREE	2138	4582	821	7574	66.2	341	17.9	7697
ΣHREE	11297	9340	6784	11216	4147	5817	2077	25198
Lu _N /La _N	23.2	7.86	30.9	5.53	31087	513	9522	26.0
Lu _N /Gd _N	10.9	13.2	28.9	10.3	37.5	17.1	31.2	1.60
Sm _N /La _N	1.42	0.48	0.49	0.41	240	17.0	82.5	13.9
T(Ti) °C	1114	1217	893	1224	634	943	699	1025
5^{18} %	0.21	11.2	0.23	11 0	6 25	7 52	6 00	12 /
J J, /00	0.05	0.05	0.25	0.04	0.00	0.00	0.99	0.24
I, 700	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.23	0.20	0.31

		Рибе	кит-эгири	новый ква	рцевый си	енит центр	ального ядра	
Компонент	темная кайма	темная кайма	центр зерна	центр зерна	кайма зерна	кайма зерна	зона изменения в кайме	зона изменения в кайме
	20.3	20.4	20.5	20d.1re	20d.2 re	20d.3re	20d.4	20d.5
La	513	327	n.d.	0.09	50.8	26.5	595	448
Ce	3623	1883	n.d.	50.9	392	192	5203	3930
Pr	736	312	n.d.	0.52	71.2	34.7	815	649
Nd	5538	1787	n.d.	7.23	480	221	5296	4199
Sm	2889	477	n.d.	14.9	164	169	1990	1863
Eu	154	20.5	n.d.	0.74	7.12	10.1	98.9	101
Gd	4155	632	n.d.	71.3	274	308	3176	2832
Dy	4594	940	n.d.	469	443	804	2601	3324
Er	4090	1550	n.d.	1296	823	1374	3370	3926
Yb	4121	2677	n.d.	2947	1744	2741	5381	5537
Lu	608	378	n.d.	422	253	345	720	732
Р	640	265	n.d.	25.0	63.3	171	451	421
Ca	12815	6330	n.d.	18.7	1307	4140	15570	11607
	107	111	n.d.	2.98	22.8	166	16.6	55.4
Sr	881	262	n.d.	0.42	64.0	91.6	723	694
Y	69587	12488	n.d.	7208	6644	8617	44721	43769
ND	10368	3670	n.d.	126	165	2200	760	1151
Ва	261	73.5	n.a.	1.54	15.6	691	134	418
	1020	8192 592	n.a.	9015	10393	10045	11985	10543
10	1000 5511	202 2014	n.u.	2007	200	437	004	007
U	0.05	2014	7.00	2007	1040	1252	2091	1909
	3.95	11.6	7.39	15.4	17.8	38.4	2.31	6.31
В	495	460	0.86	0.86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Be	1755	1317	8.55	8.55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O	54387	55718	538	538	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	10688	6964	16.1	16.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CI	184	71.9	4.58	4.58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th/U	0.20	0.21	n.d.	0.26	0.24	0.35	0.41	0.46
Eu/Eu*	0.14	0.11	n.d.	0.07	0.10	0.13	0.12	0.13
Ce/Ce*	1.40	1.40	n.d.	55.8	1.58	1.53	1.81	1.76
ΣREE	31021	10983	n.d.	5280	4701	6224	29246	27541
ΣLREE	10410	4309	n.d.	58.74	994	474	11910	9226
ΣHREE	17568	6176	n.d.	5206	3536	5571	15248	16350
Lu _N /La _N	11.0	11.0	n.d.	43660	47.9	125	11.6	15.7
Lu_N/Gd_N	1.20	4.80	n.d.	47.9	7.46	9.08	1.83	2.09
Sm _N /La _N	9.00	2.30	n.d.	256.3	5.17	10.2	5.35	6.65
T(Ti). °C	1007	1012	n.d.	646	822	1071	790	921
δ ¹⁸ O ‰	11.3	10.8	5.96	6 72	6 60	7 07	nd	nd
±, %	0.23	0.19	0.24	0.20	0.20	0.30	-	-

Порода	Образец	Точка	Минерал	SiO ₂	AI_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	CI	ZrO_2	HfO ₂	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3
Меланократовый	22	29	паризит	3.76		1.45			8.38		0.54			10.63	16.63	34.03	
сиенит	23	30	алланит	31.45	7.17	21.80			8.40		0.23				7.60	15.55	
Лейкократовый биотитовый сиенит	10	8	торит	24.08		1.57			1.98			28.34	2.55	8.41			
	19	10	торит	24.80	0.31	1.58			1.75			27.55	0.99	11.81			
Рибекит- эгириновый кварцевый сиенит	20	19	бастнезит						0.38						18.03	41.71	7.98

Таблица 2. Состав включений (мас. %) в цирконе из пород Ястребецкого массива

Таблица 2. Окончание

Порода	Образ ец	Точка	Минерал	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Yb ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	Сумма
Меланократовый	00	29	паризит	22.88			1.52	0.18	100
сиенит	23	30	алланит	7.79					100
Лейкократовый	10	8	торит			2.64	30.42		100
СИЕНИТ	19	10	торит			3.14	28.06		100
Рибекит- эгириновый кварцевый сиенит	20	19	бастнезит	28.04	3.85				100

Порода	Зерно		SiO ₂	AI_2O_3	ZrO ₂	Y_2O_3	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	SrO	La_2O_3	Ce_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3
	центр зерна	20.1	32.687	-	66.040	0.110	-	0.044	0.022	0.016	0.186	0.015	0.013	0.004	-	0.061	0.041
	центр зерна	20.2	32.410	-	65.745	0.323	0.001	0.048	0.013	0.056	0.143	0.007	-	-	-	0.130	0.068
Рибекит- эгириновый	темная кайма	20.3	28.149	0.551	53.875	4.997	1.514	0.014	0.153	2.697	0.070	0.024	0.184	-	0.009	0.304	0.373
кварцевый сиенит	темная кайма	20.4	22.879	0.570	40.982	5.335	2.166	0.005	1.670	12.873	0.044	0.048	0.210	-	0.075	0.281	0.273
центральног о ядра	темная кайма	20.5	27.280	0.314	50.330	5.755	2.016	0.008	0.527	4.632	0.044	0.008	0.186	0.013	0.059	0.293	0.319
	центр зерна вблизи домена	20.6	31.891	0.086	63.967	0.788	0.260	-	0.013	0.302	0.190	0.001	0.031	0.011	-	0.163	0.094
	центр. зерна	19.1	28.706	0.044	57.440	2.023	2.166	0.101	0.491	2.052	0.146	0.003	0.020	-	0.018	0.308	0.132
Лейкократо-	изменен- ная зона ядра	19.2	29.583	0.034	56.688	0.909	1.869	0.025	0.435	1.960	0.130	0.011	0.028	-	0.011	0.305	0.165
вый биотитовый сиенит ГРС	зона изменения в кайме	19.3	32.667	0.006	65.259	0.093	0.012	-	-	0.064	0.187	-	-	0.009	0.021	0.095	0.075
	изменен- ная централь- наязона	19.4	30.306	0.830	54.899	1.131	2.134	0.045	0.450	1.794	0.106	0.220	0.267	-	-	0.269	0.130

Таблица 4. Содержание оксидов элементов (мас. %) в цирконе Ястребецкого массива

Примечание: прочерк - содержание элемента ниже порога определения.

Таблица 4. Окончание

Порода	Зерно		Lu ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Ho ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	HfO ₂	Sc ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	Total
	центр зерна	20.1	0.087	-	-	0.012	-	-	0.033	-	1.063	0.008	0.030	-	100.47
	центр зерна	20.2	-	0.030	-	-	0.046	0.061	0.052	0.034	1.157	0.004	0.019	-	100.34
Рибекит- эгириновый	темная кайма	20.3	0.167	0.103	0.192	0.103	0.511	0.372	0.126	-	1.718	-	0.053	0.174	96.43
кварцевый сиенит	темная кайма	20.4	0.030	-	0.341	0.157	0.542	0.445	0.173	-	1.114	0.003	0.046	-	90.26
центральног о ядра	темная кайма	20.5	0.089	0.015	0.252	0.123	0.547	0.360	0.045	0.018	1.425	0.004	0.090	-	94.75
Рибекит- эгириновый кварцевый сиенит центральног о ядра	центр зерна вблизи домена	20.6	0.016	-	0.001	0.031	0.131	0.051	0.044	-	1.286	0.002	0.028	-	99.39
	центр зерна	19.1	0.068	0.011	0.024	0.017	0.143	0.128	-	-	1.243	0.000	0.443	0.275	96.00
Пейкократо-	изменен- ная зона ядра	19.2	0.031	0.038	0.015	0.018	-	0.004	-	0.022	1.537	0.006	0.227	0.121	94.17
Рибекит- эгириновый кварцевый сиенит центральног о ядра	зона изменения в кайме	19.3	-	0.035	0.001	-	0.035	0.005	-	0.079	1.797	-	0.026	-	100.47
	изменен- ная централь- ная зона	19.4	0.047	0.063	0.013	-	0.091	0.112	0.015	-	1.265	0.005	0.262	0.172	94.62

Порода	Обра зец	Точка	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	NiO	Сумма
		49	33.07	65.99	0.94							100
		50	33.76	65.70	0.54							100
		51	32.56	66.78	0.66							100
	00	52	33.08	65.98	0.94							100
	22	53	32.93	66.14	0.93							100
		54	33.01	64.10	0.51		0.81	0.22	0.99	0.36		100
Мелано-		55	32.51	64.46	0.57	0.23	0.41	0.20	0.23	1.39		100
кратовый		56	32.88	66.41	0.71							100
амфиоо- ловый		20	32.31	66.60	1.09							100
сиенит		21	33.06	65.81	1.13							100
		22	32.27	66.48	1.25							100
	00	24	31.97	67.59	0.44							100
	23	25	32.82	66.20	0.98							100
		28	32.91	66.18	0.91							100
		26	32.88	66.15	0.97							100
		27	31.7	64.17	0.83	0.26	0.61		0.53	1.64		100
		73	32.56	66.83	0.61							100
		74	33.04	66.57	0.39							100
	40	75	32.66	66.32	1.02							100
	16	76	34.34	58.19	0.58	0.57	4.60		1.72			100
		77	33.58	59.21	2.16	0.26	3.74		1.05			100
		78	32.95	65.83	1.22							100
		1	33.22	65.47	1.31							100
		2	32.31	66.04	1.65							100
Лейкокра-		3	31.41	63.83	0.88		1.36	0.53	1.62	0.37		100
ТОВЫЙ		4	32.79	61.88	0.71	0.19	1.65	0.32	1.7	0.76		100
ОИОТИТО- ВЫЙ	19	5	33.68	60.18	1.59	0.65	1.31		1.58	0.85	0.16	100
сиенит		6	30.95	62.36	4.16		1.00		0.92	0.61		100
		7	32.67	61.39	1.38	0.95	1.27		1.69	0.65		100
		9	31.86	64.78	3.36							100
		11	33.19	58.08	3.57	1.07	1.26	0.3	1.34	0.69		100
		31	32.77	66.81	0.42							100
		32	33.18	66.57	0.25							100
	25	33	33.33	66.03	0.64							100
		34	32.3	66.51	1.19							100
		35	33.95	62.91	0.62	0.36	0.98		0.83	0.35		100
Рибекит-		13	32.5	66.61	0.89							100
Рибекит- эгирино- вый кварце-		14	32.4	66.70	0.90							100
	20	15	32.95	59.09	0.14	0.44	4.74	0.48	2.16			100
ВЫЙ		16	32.65	59.24	0.83	0.29	4.43	0.53	2.03			100
сиенит		18	32.19	61.52	1.83	0.72	1.81	0.12	1.29	0.52		100

Таблица 5. Состав циркона (мас. %) из пород Ястребецкого массива

Элементы	20.1	20.2	20.3	20.4	20.5	20.6	19.1	19.2	19.3	19.4
Si[+4]	0.999	0.995	0.937	0.852	0.93	0.992	0.947	0.98	1.002	0.991
Zr[+4]	0.985	0.984	0.874	0.744	0.837	0.97	0.924	0.916	0.976	0.875
AI[+3]	0	0	0.022	0.025	0.013	0.003	0.002	0.001	0	0.032
Ti[+4]	0.001	0.001	0	0	0	0	0.003	0.001	0	0.001
Fe[+2]	0	0.001	0.075	0.401	0.132	0.008	0.057	0.054	0.002	0.049
Mn[+2]	0.001	0	0.004	0.053	0.015	0	0.014	0.012	0	0.012
Ca[+2]		0	0.054	0.086	0.074	0.009	0.077	0.066	0	0.075
Sr[+2]	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002
Y[+3]	0.002	0.005	0.089	0.106	0.104	0.013	0.036	0.016	0.002	0.02
La[+3]	0	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0.003
Ce[+3]	0	0	0.002	0.003	0.002	0	0	0	0	0.003
Pr[+3]	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0	0.001
Nd[+3]	0	0	0.002	0.005	0.003	0	0	0	0	0
Sm[+3]	0	0	0.001	0.002	0.001	0	0	0	0	0
Eu[+3]	0	0		0	0	0	0	0	0	0
Gd[+3]	0	0	0.006	0.007	0.006	0.001	0.002	0	0	0.001
Tb[+3]	0	0	0	0.001	0.001		0	0	0	0
Dy[+3]	0	0.001	0.004	0.005	0.004	0.001	0.001	0	0	0.001
Ho[+3]	0	0.001	0.001	0.002	0	0	0	0	0	0
Er[+3]	0	0.001	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
Tm[+3]	0	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0
Yb[+3]	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.001	0.003
Lu[+3]	0.001		0.002	0	0.001	0	0.001	0	0	0
Hf[+4]	0.009	0.01	0.016	0.012	0.014	0.011	0.012	0.015	0.016	0.012
Th[+4]	0	0	0	0	0.001	0	0.003	0.002	0	0.002
U[+4]	0	0	0.001	0	0	0	0.002	0.001	0	0.001
Total	2.003	2.005	2.102	2.311	2.147	2.016	2.086	2.074	2.004	2.085

Таблица 6. Формульные коэффициенты для циркона из Ястребецкого массива (обр.20)

Таблица 7. Распределение редких и редкоземельных элементов (ppm) в цирконе из пород Азовского массива

Компонент		Мел	анократ	овый сие	енит		Сегрегация рудных минералов в меланократо- вом сиените	Лейкок сиенит-	ратовый пегматит
	центр зерна	кайма зерна	край зерна	центр зерна	край зерна	центр зерна	центр зерна	центр зерна	светлая кайма
	3.1	3.2	4.1	4d	6.1	6d	8.1	9.1	9.2
La	n.d.	n.d.	6.62	0.03	319	0.05	0.02	36.0	0.55
Ce	n.d.	n.d.	20.7	11.0	877	12.4	9.24	823	32.0
Pr	n.d.	n.d.	3.62	0.14	112	0.14	0.21	55.7	0.72
Nd	n.d.	n.d.	19.4	2.23	520	2.76	4.98	346	6.22
Sm	n.d.	n.d.	2.55	3.96	101	3.79	9.84	234	14.4
Eu	n.d.	n.d.	0.16	0.51	5.44	0.52	1.26	153	4.90
Gd	n.d.	n.d.	3.74	18.5	103	20.9	47.3	517	70.8
Dy Fr	n.d.	n.d.	18.7	70.9	109	82.0	167	2065	338
Eſ	n.a.	n.a.	39.5	130	163	151	298	3998	709
YD	n.d.n.d.39.5130163151n.d.n.d.69.7187236213n.d.n.d.10.230.738.534.9						410	024U	1142
Lu	n.d. n.d. 39.5 130 163 151 n.d. n.d. 69.7 187 236 213 n.d. n.d. 10.2 30.7 38.5 34.9							1204	215
г Ср	n.a.	n.a.	49.0	5.49 20.4	297		0.20	1394	310
Ti	n.u.	n.u.	30.3 ∕/ 18	6 15	207	/ 11	1.67	81.0	17.8
Sr	n.u.	n.u.	0.50	0.40	2.20	0.70	0.49	228	12.0
Ŷ	n d	n d	187	784	839	871	1527	23197	3791
Nb	n d	n d	73.3	41.8	20.2	35.4	33.6	795	261
Ba	n d	n d	2 01	0.86	5.03	0.54	0.56	959	23.2
Hf	n.d.	n.d.	8196	6669	7667	6349	7524	11560	11684
Th	n.d.	n.d.	7.66	31.5	35.7	46.1	36.4	3063	305
U	n.d.	n.d.	30.6	66.7	94.5	96.9	78.1	3725	906
Li	6.50	10.5	6.97	10.9	19.5	14.9	3.99	5.34	75.4
В	0.80	0.58	0.01	0.02	0.26	0.20	0.05	61.8	1.39
Be	0.25	0.34	0.02	0.37	0.06	0.06	0.10	249	2.50
H ₂ O	1070	682	n.d.	603	439	672	1204	31142	2102
F	303	245	n.d.	3.78	18.7	21.4	3.42	4278	456
CI	8.64	14.7	2.00	25.4	7.00	5.37	0.59	155	83.2
Th/U	n.d.	n.d.	0.25	0.47	0.38	0.48	0.47	0.82	0.34
Eu/Eu*	n.d.	n.d.	0.16	0.18	0.16	0.18	0.18	1.34	0.47
Ce/Ce*	n.d.	n.d.	1.00	40.4	1.10	35.4	34.8	4.50	12.4
ΣREE	n.d.	n.d.	195	455	2583	521	1017	15272	2485
ΣLREE	n.d.	n.d.	50.3	13.4	1827	15.3	14.5	1261	39.5
ΣHREE	n.d.	n.d.	142	437	650	501	992	13624	2427
Lu _N /La _N	n.d.	n.d.	15.0	9359	1.00	6812	31628	215	2942
Lu _N /Gd _N	n.d.	n.d.	22.1	13.4	3.00	13.5	10.9	12.6	19.1
Sm _N /La _N	n.d.	n.d.	0.60	201	0.50	123	814	10.4	42.1
T(Ti),⁰C	n.d.	n.d.	671	706	627	670	606	969	797

Примечание: b.d.l. - содержание ниже порога чувствительности. n.d. - измерение не проводилось.

Компонент	Лейкокр сиенит-г	ратовый пегматит	Полево	шпат-амфі	1боловый	сиенит-пе	гматит
	центр зерна	центр зерна	измененная центральная зона	светлая кайма	темная кайма	темная кайма	центр зерна
	9d1	9d2	12.1	12.2	12.3	12.4	13.1
La	36.7	10.3	0.43	0.11	2.56	n.d.	0.50
Ce	723	644	12.1	84.6	92.9	n.d.	40.3
Pr	48.5	20.5	0.11	0.34	1.30	n.d.	0.46
Nd	271	140	0.55	4.53	9.42	n.d.	4.09
Sm	179	126	0.66	9.80	11.7	n.d.	6.25
Eu	114	76.0	0.08	1.25	1.60	n.d.	0.82
Gd	463	377	4.76	54.4	56.3	n.d.	38.0
Dy	1914	1709	43.3	297	275	n.d.	179
Er	3771	2962	268	770	683	n.d.	391
Yb	5556	4268	1087	1777	1657	n.d.	612
Lu	730	551	216	298	276	n.d.	92.8
P 0-	1603	2397	82.3	43.6	47.2	n.a.	7.89
	2240	2794	15.1	9.32	831	n.a.	30.3
	93.9	79.7	1.11	1.27	14.0	n.a.	1.12
Sr	219	203	1.00	1.49	25.0	n.a.	0.95
Y Nib	25277	22408	969	2529	3140	n.a.	1805
	006	2007	157	94.5	10.0	n.u.	30.3
Ба Цf	10772	10500	15644	1826/	18371	n.u.	7178
ТЬ	2568	3011	261	10204	1/23	n.u.	716
11	3184	4076	753	2648	3032	n d	243
	5 73	8 47	109	123	44 1	/3.8	27.3
B	46 7	68 1	0.77	0.48	0.93	2 22	0.08
Be	202	207	0.46	0.99	1.03	0.37	0.31
H₂O	33623	29199	1898	1470	15289	3263	1155
F	4080	4217	216	49.8	764	1865	8 21
- Cl		81 7	82.7	103	32.5	81 1	24.8
 	0.81	0.74	0.35	0.46	0.47	nd	0.29
Eu/Eu*	1.20	1.06	0.13	0.16	0.19	n.d.	0.16
Ce/Ce*	4.1	10.7	13.5	104	12.3	n.d.	20.4
ΣREE	13805	10883	1633	3297	3067	n.d.	1365
ΣLREE	1078	814	13.1	89.6	106	n.d.	45.4
ΣHREE	12433	9867	1619	3197	2948	n.d.	1312
Lu _N /La _N	191	515	4853	25230	1036	n.d.	1787
Lu _N /Gd _N	12.8	11.8	368	44.4	39.6	n.d.	19.7
Sm _N /La _N	7.80	19.6	2.50	138	7.3	n.d.	20.0
T(Ti),°C	988	967	580	589	778	n.d.	581

Таблица 7. Окончание

Порода	Образец	Точка	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	AI_2O_3	Fe	FeO	MnO	MgO	Ca	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Zn	P_2O_5	Cl	F
		7	апатит	2.76								51.89				29.83		5.59
		8	паризит	1.36		0.69		1.70				14.78						
		9	паризит	0.58								11.70						
	4	10	алланит	30.56		8.91		19.88				10.10						
Меланок-		11	алланит	29.42		8.54		20.07				7.59					0.34	
ратовый		12	ферросилит	36.40				49.66	8.09			0.61					5.24	
сиенит		13	флюорит								51.73							48.27
		45	альбит	67.31		20.77						0.55	11.37					
	6	47	К-полевой шпат	63.86		19.39							0.11	16.64				
		46	сфалерит				8.11								47.35			
Лейкокра- товый		36	паризит	2.04				7.18				5.19						
	9	37	Недиагнос-	1.15	1.73	1.64		83.37										
сиенит- пегматит	Ũ	38	фаза	2.27	2.57	1.81		84.16										
		39	паризит	1.32				3.40				5.55						
		23	ферросилит	41.77		4.51		50.28	2.70	0.19		0.55						
		24	торит	26.54				0.43				0.69						
I ЮЛЕВО- ШПАТ-	12	29	иттриалит	31.13														
амфоло-		30	иттриалит	33.62				5.29	0.69			0.32						
амфоло- вый сиенит- пегматит		31	иттриалит	29.90				4.34				1.62						
		62	геденбергит	41.57	0.44	8.19		34.43	0.67			10.20	1.89	2.11			0.51	
	13	63	бритолит	19.43								15.55				6.11		
		64	бастнезит															

Таблица 8. Состав включений (мас. %) в цирконе из пород Азовского массива

Таблица 8. Окончание

Порода	Обра зец	Точка	S	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	Сум ма
		7	5.59				1.91		2.44									100
		8		3.27		8.77	26.15	4.63	34.99	3.66								100
		9				13.26	33.37	4.72	33.65	2.73								100
	4	10				2.44	11.41	2.40	12.72	1.57								100
Меланок-		11				5.10	14.00	2.38	11.00	1.57								100
ратовый		12																100
сиенит		13																100
		45																100
	6	47																100
		46	44.54															100
		36		6.33		15.88	31.61		27.78							3.98		100
Лейкокра- товый	a	37			12.11													100
СИЕНИТ-	0	38			9.19													100
пенматин		39		7.88		16.77	31.27		29.11							4.70		100
		23																100
Da a a a a a a a a a		24														55.24	17.10	100
пат-	12	29		40.31							5.03	2.32	7.31	2.00	11.89			100
амфоло-		30		26.70							1.76		6.63		24.99			100
ВЫЙ		31		28.05		0.82	2.36				2.62		6.86		23.42			100
сиенит-		62																100
	13	63				9.31	23.55	3.33	18.34	3.65						0.73		100
		64				23.21	42.92	7.54	23.33	2.99								100

Порода	Образец	Точка	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	AI_2O_3	FeO	MnO	CaO	Сумма
		1	32.99	66.07	0.94					100
		3	32.17	67.14	0.69					100
	4	4	32.79	66.86	0.35					100
		5	33.06	66.25	0.69					100
		6	33.31	66.49	0.20					100
Меланокра- товый		40	33.05	66.17	0.78					100
	6	41	33.18	66.36	0.46					100
сиенит	0	42	32.63	66.90	0.47					100
		43	33.46	65.72	0.82					100
		14	33.11	66.37	0.52					100
	o	15	32.48	66.80	0.72					100
	0	16	32.11	67.47	0.42					100
		17	32.93	66.50	0.57					100
		32	32.49	64.99	1.15		0.84		0.53	100
Лейкократо-	9	33	32.26	63.60	1.69	0.30	1.25	0.32	0.58	100
пегматит		34	32.38	65.06	1.44		0.82	0.08	0.22	100
		35	32.56	66.41	1.03					100
		19	32.59	66.37	1.04					100
	10	20	32.85	65.23	1.92					100
	12	21	32.37	66.05	1.58					100
		22	32.21	64.38	2.28		0.78	0.35		100
Полевошпат		57	32.97	66.47	0.56					100
-амфоловыи сиенит-		58	33.42	66.58	0.00					100
сиенит- пегматит		59	32.57	66.95	0.48					100
	13	60	33.20	65.18	1.62					100
		61	32.81	67.19	0.00					100
		65	33.38	65.78	0.84					100
		66	32.47	66.32	1.21					100

Таблица 10. Состав циркона (мас. %) из пород Азовского массива

Таблица 11. Распределение редких и редкоземельных элементов (ppm) в цирконе из пород Пержанского массива

			Гра	ІНИТ			Гранит-	порфир
Компонент	неодно-	светлая	неодно-	светлая	темный	темный	светлая	темная
	родный	центр.	родный	центр.	край	край	центр.	центр.
	центр	область	центр	область	зерна	зерна	область	область
	28.1	30.1	32.1	36.1	36.2	36.2d	39.1	39.2
La	8.29	2.32	2.68	0.71	133	347	2.22	474
Ce	60.7	49.8	11.9	21.1	969	2864	89.1	2874
Pr	4.55	1.80	1.43	2.20	162	513	0.98	301
Nd	19.3	7.90	7.56	14.0	761	2699	10.1	1313
Sm	11.3	6.15	4.93	5.19	238	993	20.2	735
Eu	0.27	0.15	0.08	0.08	5.44	19.3	0.23	31.3
Gd	18.4	13.1	12.4	28.2	233	744	113	1286
Dy	138	127	71.0	175	590	938	552	3183
Er	453	436	291	454	1202	1300	1176	4509
Yb	1523	1479	1211	793	2017	2017	1885	7580
Lu	247	229	218	119	285	266	285	1008
Р	220	94.3	145	53.0	253	495	478	3187
Ca	1470	160	523	25.0	1278	10920	153	17096
Ti	5.42	2.53	4.20	9.49	255	1242	30.1	214
Sr	42.3	8.56	11.1	0.90	130	632	9.14	471
Y	1067	1095	365	2419	6272	8856	6167	35599
Nb	89.9	55.5	66.9	50.1	402	2063	96.3	483
Ва	10.4	1.//	2.39	1.78	247	1103	3.20	237
Ht	27929	30073	24182	12533	12195	10661	11879	10/16
In	329	1//	97.1	164	1048	1458	11/3	3317
	3035	1529	2584	749	2764	2351	4189	7242
Li	41.7	63.3	60.8	4.89	22.4	33.8	29.3	2.86
В	42.7	13.8	8.74	0.91	409	516	29.6	1130
Be	22.9	17.1	12.9	9.51	400	565	28.5	964
H ₂ O	13876	3400	14629	114	41694	50266	6797	90818
F	755	488	1501	65.1	7260	32367	509	22265
CI	173	72.0	142	2.87	475	1063	66.1	1957
Th/U	0.11	0.12	0.04	0.22	0.38	0.62	0.28	0.46
Eu/Eu*	0.06	0.05	0.03	0.02	0.07	0.07	0.01	0.10
Ce/Ce*	2.40	5.90	1.50	4.10	1.60	1.60	14.6	1.80
ΣREE	2484	2352	1833	1613	6594	12700	4134	23294
ΣLREE	92.8	61.8	23.6	38.0	2025	6423	102	4962
ΣHREE	2379	2284	1804	1570	4326	5265	4011	17566
Lu _N /La _N	287	952	784	1631	21.0	7.00	1235	20.0
Lu _N /Gd _N	108	142	142	34.3	9.90	2.90	20.3	6.30
Sm _N /La _N	2.20	4.20	2.90	11.8	2.90	4.60	14.6	2.50
T(Ti),°C	692	635	672	738	1141	1475	850	1111

Таблица 11. Окончание

	Гранит-порфир Щелочно-полевош порода из рудно										
Компонент	темная центр. область	темная центр. область	светлая кайма	светлая центра. область	темная центр. область	неодно- родный центр	светлая центр. область	темная центр. область			
	39.2d1	39.2d2	39.2d3	40.1	40.2	41.1	42.1	42.2			
La	336	117	3.92	1.26	2.82	4.04	6.50	4.41			
Ce	1513	664	59.9	40.4	99.3	35.6	68.9	33.2			
Pr	180	66.8	4.00	1.88	4.19	5.31	5.12	2.57			
Nd	739	274	24.6	17.0	36.0	27.8	25.8	10.8			
Sm	374	174	24.5	21.0	31.3	25.1	27.0	18.0			
Eu	15.9	6.38	0.57	0.65	1.52	0.49	0.47	0.59			
Gd	594	309	81.3	88.4	99.3	52.2	72.2	43.3			
Dy	1308	848	295	342	368	248	477	293			
Er	1947	1506	464	649	725	542	971	792			
Yb	4208	2435	690	998	1139	1578	2080	1921			
Lu	618	324	103	151	173	244	282	290			
Р	2092	653	317	149	293	200	152	230			
Ca	9830	5813	97.1	48.0	544	186	416	384			
Ti	93.0	106	23.1	25.3	26.8	14.2	4.52	4.13			
Sr	414	291	5.25	1.32	17.0	42.0	37.5	21.4			
Y	17133	11446	3507	3493	3977	1938	3250	2302			
Nb	301	244	56.9	48.1	80.2	121	146	88.0			
Ba	130	129	11.7	12.4	22.5	5.93	8.51	8.71			
Hf	10355	11364	9330	10024	10020	27644	24459	23642			
Th	876	1047	293	372	1208	1162	3136	774			
U	6001	3742	747	994	2036	1444	1712	2744			
Li	7.80	3.84	36.4	20.7	52.9	101	40.9	44.5			
В	1014	721	4.63	2.00	42.8	12.1	32.9	18.7			
Be	979	593	6.77	11.5	29.5	25.6	68.0	59.5			
H ₂ O	76099	60985	1855	544	16714	8458	9637	10663			
F	10215	6553	1033	105	693	1154	1781	1539			
CI	2166	970	787	23.6	129	130	86.7	130			
Th/U	0.15	0.28	0.39	0.37	0.59	0.81	1.83	0.28			
Eu/Eu*	0.10	0.08	0.04	0.05	0.08	0.04	0.03	0.06			
Ce/Ce*	1.50	1.80	3.70	6.30	7.00	1.90	2.90	2.40			
ΣREE	11832	6723	1751	2311	2679	2762	4015	3409			
ΣLREE	2768	1121	92.4	60.5	142	72.8	106	51.0			
ΣHREE	8674	5422	1634	2229	2503	2664	3882	3339			
Lu _N /La _N	18.0	27.0	254	1151	590	581	417	633			
Lu _N /Gd _N	8.40	8.50	10.3	13.8	14.1	37.8	31.5	54.1			
Sm _N /La _N	1.80	2.40	10.0	26.6	17.8	9,90	6.70	6.50			
T(Ti).℃	987	1005	823	832	838	775	678	670			

Порода	Обра зец	Точка	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	AI_2O_3	FeO	Fe	CaO	Са	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	F	Ta ₂ O ₅	PbO	ZrO ₂	HfO ₂
	20	10	флюорит							51.06				47.82				
	30	11	торит?	18.13					3.62							1.95	22.06	
Гранит	32	6	торит	18.94					0.98								1.21	
		18	монацит	0.53			3.18		0.16				27.42					
	36	17	монацит	0.11			0.94		0.31				23.36					
		19	монацит										27.99					
Гранит- порфир	40	32	К-полевой шпат	62.97		20.06					0.35	16.62						
		41	торит?	14.77			13.38		0.32								14.24	
		42	торит?	15.90			7.69		0.64					3.79			16.05	
Шолошио	41	43	бастнезит	0.57			0.58											
щелочно- полевош-		44	флюорит					0.32		49.44				49.09				
патовая		45	торит?	22.61		1.48	8.20		0.66				11.32					
порода из рудной		22	торит?	17.96					1.11					2.41			25.81	1.90
зоны	42	23	ураноторит	13.15		0.54	0.52		1.11							2.41		
		27	чангбаит		3.85		1.48		2.04						6.94	51.60		
		28	чангбаит		6.29		0.45		0.78						14.27	54.22		

Таблица 12. Состав включений (мас. %) в цирконе из пород Пержанского массива

Таблица 12. Окончание

Порода	Образец	Точка	Y_2O_3	Y	Nb_2O_5	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er_2O_3	Yb_2O_3	ThO ₂	UO ₂	Сумма
	20	10		1.12												100
	30	11												29.08	25.16	100
Гроцит	32	6												67.04	11.83	100
транит		18				10.69	30.65	5.49	18.48	2.28				1.11		100
	36	17				12.95	35.05	5.36	20.01	0.98				0.93		100
		19				9.51	28.29	4.83	25.10	3.76				0.52		100
Гранит- порфир	40	32														100
		41	18.75										3.90	34.63		100
		42	14.05										3.78	38.09		100
Шелочно-	41	43				22.15	43.65	7.26	21.87	2.31				1.61		100
полевош-		44		1.15												100
патовая порода из		45	15.12			4.94	9.18		6.01					20.49		100
рудной		22	9.83								1.98	2.24	5.33	25.31	6.12	100
ЗОНЫ	40	23	3.44											39.97	38.86	100
	42	27			34.09											100
	_	28			23.99											100

Порода	Образец	Точка	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	AI_2O_3	FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	UO ₂	Сумма
		1	32.13	64.87	2.76	0.24							100
	28	2	30.97	64.91	1.24	0.42	0.89	0.26	1.11	0.20			100
		3	32.88	63.76	3.08	0.28							100
	22	4	32.31	64.84	2.85								100
Гранит	32	5	30.74	63.6	2.58		1.02	0.15	0.93	0.44		0.54	100
		7	32.51	64.57	2.92								100
	30	8	32.73	64.60	2.44		0.23						100
		9	30.82	61.70	3.33	0.64	1.75	0.36	1.09	0.31			100
		15	32.38	66.34	1.28								100
		16	32.73	66.07	1.20								100
	36	12	30.39	64.24	1.75	0.59	1.42	0.33	0.5	0.78			100
		13	31.42	64.34	1.95	0.36	0.86	0.29	0.22	0.43	0.13		100
		14	32.13	65.99	1.88								100
		33	32.94	65.78	1.28								100
	39	34	32.89	65.38	1.73								100
		35	31.65	61.64	1.64	0.97	1.40	1.08	1.27	0.35			100
		36	31.47	63.69	0.85	0.27	2.03	0.21	1.27	0.21			100
Гранит-порфир		37	32.54	66.73	0.73								100
		38	32.44	66.19	1.37								100
		29	32.61	66.65	0.74								100
	40	30	31.7	64.07	0.63	0.27	1.65	0.05	1.35	0.28			100
		31	32.77	66.13	1.10								100
	/1	39	32.12	65.29	2.59								100
Шелочно-	41	40	31.34	63.22	3.36		1.08	0.36	0.4	0.24			100
щелочно- полевошпатовая порода из рудной зоны		20	32.2	65.25	2.55								100
	12	21	33.03	63.28	3.19		0.30			0.20			100
	42 –	24	31.77	64.84	3.39								100
		25	30.67	63.11	2.19	0.21	1.77	1.38		0.30		0.37	100

Таблица 14. Состав циркона (мас. %) из пород Пержанского массива

Таблица 15. Распределение редких и редкоземельных элементов (ppm) в цирконе из мариуполитов Октябрьского массива

Компо- нент	светлый центр в BSE	светлый центр в BSE	светлый центр в BSE	светлый край в BSE	темный центр в BSE	светлы й центр в BSE	светлы й центр в BSE	темный центр в CL	темный край в BSE
	1-8	2-5	1v-1-1	1v-2-1	1v-2-2	1a-1	1b-2	126-6	1v-1-3
La	0.08	0.61	0.18	0.19	0.16	0.78	0.10	0.04	0.53
Ce	674	615	699	617	230	316	855	1011	38.5
Pr	3.45	2.84	2.99	3.45	0.44	0.77	1.98	1.56	0.17
Nd	43.8	45.6	51.1	61.0	6.96	7.71	34.1	30.6	1.53
Sm	96.7	88.2	114	119	22.7	19.9	88.1	83.3	3.61
Eu	18.6	18.2	21.6	23.5	5.91	4.58	21.5	20.1	0.81
Gd	429	393	508	515	167	129	477	470	20.0
Dy	1452	1294	1476	1552	882	597	1821	1725	114
Er	2038	1671	2050	1998	1729	1067	2646	2437	206
Yb	2526	1966	2188	2156	2551	1515	3062	2668	342
Lu	325	267	275	281	343	204	382	323	50.7
Р	44.4	151	53.0	71.0	70.0	58.0	92.6	177	4.0
Ca	16.0	35.6	10.7	15.3	6.65	34.7	18.0	3.90	37.2
Ti	1.58	4.20	2.76	3.19	1.01	3.43	2.28	1.75	2.52
Sr	1.96	1.83	1.94	1.84	2.10	1.95	2.68	1.57	0.78
Y	8759	8081	8354	9404	6759	4619	12013	11760	901
Nb	119	133	93.4	93.4	35.4	86.6	82.1	99.9	20.4
Ba	4.13	5.17	3.93	3.50	1.93	3.94	4.74	5.08	2.05
Hf	5733	7106	6101	6211	5790	7803	6189	6040	7376
Th	1730	2194	2742	2774	946	1151	2177	1888	63.3
U	101	62.9	51.2	43.6	28.4	7.98	8.93	5.95	6.08
Li	3.27	5.99	6.64	6.18	1.78	4.65	3.22	2.73	0.47
В	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.29	n.d.
Be	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.28	n.d.
H_2O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	884	n.d.
F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.6	n.d.
CI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.37	n.d.
Th/U	17.2	34.9	53.6	63.6	33.3	144	244	318	10.4
Eu/Eu*	0.28	0.30	0.27	0.29	0.29	0.28	0.32	0.31	0.29
Ce/Ce*	301	113	234	186	213	98.8	465	1043	31.5
ΣREE	7607	6361	7386	7327	5937	3862	9389	8769	777
ΣLREE	721	664	753	682	237	325	891	1043	40.7
ΣHREE	6770	5591	6497	6502	5671	3512	8389	7623	732
Lu _N /La _N	36856	4207	15110	14442	21120	2508	36950	88561	926
Lu_N/Gd_N	6.13	5.5	4.38	4.41	16.6	12.8	6.48	5.57	20.5
Sm _N /La _N	1823	231	1038	1019	232	40.8	1414	3790	10.9
T(Ti), °C	603	672	641	651	574	657	627	609	634

Примечание: b.d.l. - содержание ниже порога чувствительности. n.d. - измерение не проводилось.
Компо- нент	черный центр в BSE	темный край в BSE	светлый центр в BSE	светлый центр пятнистый в CL	зональная темная кайма в CL	Зональ- ный темный край в СL	темный центр в CL	темный в CL у края зерна	светлая кайма в CL
	1v-2-3	1a-2	1b-4	126-1.1	126-1.2	126- 3.1	126- 3.2	126- 5.1	126- 2.1
La	0.65	0.07	0.58	0.10	0.03	0.05	0.02	0.04	0.48
Ce	64.2	6.53	38.5	8.24	95.2	95.4	199	12.6	2.69
Pr	0.29	0.02	0.37	0.04	0.08	0.09	0.23	0.45	0.16
Nd	2.74	0.18	2.27	0.32	1.67	1.41	4.64	6.87	0.94
Sm	6.52	0.33	3.31	0.70	6.18	4.84	14.0	11.0	1.00
Eu	1.63	0.08	0.70	0.14	1.64	1.49	3.52	2.61	0.27
Gd	41.6	3.16	18.3	4.55	44.1	37.4	94.2	50.7	3.86
Dy	187	25.8	98.3	30.6	228	213	466	190	23.8
Er	334	78.9	345	77.9	501	444	923	373	46.5
Yb	490	149	872	134	707	644	1243	664	112
Lu	67.0	22.8	139	19.5	95.1	86.9	164	103	20.1
Р	b.d.l.	27.1	70.0	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Ca	18.4	59.6	19.0	5.92	0.89	1.66	1.35	2.57	226
Ti	0.97	0.63	2.84	0.29	0.36	0.42	0.64	1.41	0.52
Sr	0.82	2.53	1.41	0.29	0.58	0.57	0.87	0.59	3.78
Y	1281	232	1113	299	1881	1933	4002	1646	178
Nb	17.8	15.3	68.5	8.38	16.4	17.8	25.6	87.2	13.3
Ba	1.78	1.82	2.65	4.32	1.17	1.43	1.73	0.82	3.97
Hf	7422	7612	6704	4570	5417	4851	5106	11787	13509
Th	139	8.07	182	9.38	116	120	260	280	36.6
U	4.33	1.39	4.40	11.1	18.0	17.9	22.4	99.0	4.57
Li	0.57	0.21	1.89	0.51	0.42	0.56	0.63	11.8	0.49
В	n.d.	n.d.	n.d.	0.48	0.49	n.d.	n.d.	0.21	0.28
Be	n.d.	n.d.	n.d.	0.17	0.44	n.d.	n.d.	1.71	0.22
H_2O	n.d.	n.d.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	n.d.	185	199
F	n.d.	n.d.	n.d.	5.83	5.13	n.d.	n.d.	1.92	11.9
CI	n.d.	n.d.	n.d.	2.78	b.d.l.	n.d.	n.d.	7.70	8.18
Th/U	32.0	5.79	41.4	0.84	6.43	6.67	11.6	2.83	8.01
Eu/Eu*	0.30	0.24	0.28	0.25	0.30	0.34	0.30	0.34	0.43
Ce/Ce*	36.1	39.8	20.2	31.4	461	338	682	21.5	2.37
ΣREE	1196	287	1518	276	1680	1529	3111	1414	211
ΣLREE	67.9	6.80	41.7	8.69	97.0	97.0	204	20.0	4.27
ΣHREE	1120	280	1472	266	1576	1425	2890	1381	206
Lu _N /La _N	1000	3080	2316	1971	29299	16771	74239	22063	406
Lu_N/Gd_N	13.0	58.4	61.5	34.7	17.4	18.8	14.0	16.4	42.2
Sm _N /La _N	16	7.36	9.13	11.8	317	155	1056	394	3.34
T(Ti), °C	572	546	643	503	516	523	547	595	536

Компо- нент	темный центр пятнистый в CL	черный центр пятнистый в CL	темный край пятнис- тый в CL	светлый центр пятнис- тый в CL	темный край пятнис- тый в CL	светлая кайма в CL	темный центр в BSE	темный край в BSE
	126-2.2	126-4.1	126-4.2	126-7.1	126-7.2	126-10	1-2	2-6
La	16.0	11.1	38.3	1.27	0.82	0.23	0.36	13.8
Ce	61.9	732	442	11.4	6.70	1.01	22.4	152
Pr	5.70	27.9	18.3	1.40	0.58	0.08	0.31	7.20
Nd	31.4	234	98.0	9.09	4.36	0.37	2.00	30.0
Sm	13.4	306	78.2	3.82	2.57	0.38	2.04	23.1
Eu	2.11	65.3	15.6	0.76	0.61	0.01	0.46	4.22
Gd	27.5	912	217	7.18	6.88	0.98	13.4	89.5
Dy	91.8	3196	537	29.0	39.9	7.49	64.5	285
Er	209	4786	787	81.9	145	25.9	133	491
Yb	424	7430	1178	230	434	70.5	220	708
Lu	60.0	857	151	35.2	72.0	12.7	31.9	103
Р	b.d.l.	1647	162	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	65.4
Ca	63.9	1742	237	26.4	172	37.4	45.0	145
Ti	6.80	468	105	4.47	5.71	1.21	5.09	26.5
Sr	8.88	126	79.9	2.08	1.82	4.68	1.13	3.00
Y	585	25455	4042	357	507	102	460	2048
Nb	92.6	2778	373	53.2	47.6	18.8	27.0	324
Ba	60.1	365	114	3.06	5.05	45.4	2.26	6.58
Hf	12733	6997	6081	6122	8939	11672	6091	5809
Th	263	4690	1005	70.7	77.1	10.3	52.9	348
U	19.5	79.0	92.5	3.96	4.18	2.04	3.91	31.6
Li	2.47	5.07	18.5	0.76	1.13	0.18	0.31	3.32
В	6.86	51.6	11.3	2.18	2.08	0.27	n.d.	n.d.
Be	6.84	217	30.7	1.62	1.13	0.18	n.d.	n.d.
H_2O	1296	27806	3682	520	248	789	n.d.	n.d.
F	158	3891	722	48.6	24.4	32.5	n.d.	n.d.
CI	66.1	344	102	29.8	56.5	153	n.d.	n.d.
Th/U	13.5	59.4	10.9	17.8	18.5	5.06	13.5	11.0
Eu/Eu*	0.34	0.38	0.36	0.44	0.45	0.06	0.27	0.28
Ce/Ce*	1.57	10.0	4.03	2.08	2.35	1.79	16.2	3.70
ΣREE	943	18556	3560	411	714	120	490	1907
ΣLREE	115	1005	596	23.2	12.5	1.69	25.1	203
ΣHREE	812	17180	2870	383	698	118	462	1676
Lu _N /La _N	36	742	38	267	848	526	849	72.0
Lu_N/Gd_N	17.7	7.60	5.64	39.6	84.6	105	19.3	9.34
Sm _N /La _N	1.34	44.1	3.27	4.82	5.03	2.61	9.04	2.68
T(Ti), °C	710	1253	1004	677	696	585	687	837

Таблица 15. Окончание

Обра зец	Точка	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Ca	Na ₂ O	K ₂ O
··	5	альбит	68.60		20.07						11.33	
	6	альбит	68.90		20.22						10.88	
	9	паризит	2.47	1.16					6.72			
1	10	комаровит?	16.84	6.43	1.29	0.97			6.42		1.23	
	11	паризит	1.80	0.83	0	0.01			7.38		0	
	12	комаровит?	16.32	6.86	1.58	1.08			6.39		1.36	0.75
	1	бастнезит	0.95	0.00	1.00	1.00			0.00		1.00	0.10
	2	бастиезит	2.72						2.60			
	7	альбит	68.63		10 70				2.00		11 35	0.23
2	8	альбит	68.83		10.75						11.00	0.20
2	10	иттриалит	20.00		13.31				0.35		11.25	0.05
	10	Иприалит	29.70						0.55			
	12	шпат	65.13		19.12						0.23	15.52
	5	эгирин	54.59		2.16	28.98	0.98		2.16		11.13	
	6	альбит	69.82		19.98						10.20	
	7	пирохлор		7.34					4.91		4.77	
	8	пирохлор		6.50					7.34		6.83	
	9	пирохлор		6.66					6.69		5.72	
	10	меланоцерит	12.37		0.84				2.22			
	11	меланоцерит	12.34		1.21				1.65			
1v-1	12	монацит	0.79						0.22			
	13	монацит										
	14	бастнезит	5.99						0.87			
	15	флюорит								54.91		
	16	нефелин	45.33		32.59	0.35					15.98	5.75
	17	нефелин	44.76		32.91						16.27	6.06
	18	альбит	69.64		20.65						9.60	0.11
	19	эгирин	54.71		1.94	29.23	0.85		2.22		11.05	
	4	эгирин	55.48		1.79	28.91	0.55		1.96		11.31	
	6	нефелин	44.43		33.02	0.33			0.11		15.85	6.27
	7	альбит	68.92		19.96				-		11.12	-
	10	альбит	68.11		20.31						11.58	
1v-2	11	нефелин	44 90		32 18	0.57					16.54	5 80
	12	нефелин	45 17		32.18	0.28					16 44	5.93
	13	альбит	68.64		19.62	0.28					11 46	0.00
	15	фпюорит	00.01		10.02	0.20				54 32		
	16	пирохпор		7 76					5 77	04.02	5.67	
	3	эгирин	55.63	7.70	1 57	28 24	0.95		2.13		11 48	
	1	иефелиц	14 53		32.81	0.32	0.00		0.07		16.51	5 76
1v-3	- -	пирохпор	44.00	7 1 3	52.01	0.02			6.70		10.01	5.70
	7	пирослор	11 /0	6.47		0.54	1 5 8		5.30			
	5		8.25	7.60		0.04	1.00		0.00		1 10	
	0	пирохлор	0.20	7.00					9.90		5.20	
16	0	пирохлор	15 77	7.97	1 5 4	2 4 2		0.46	5.00		0.39	
1D	9	комаровит	0.21	1.19	1.04	3.43		0.40	4.30			
	10	пирохлор	0.21	0.72	0.03	0.54			2.30			0.40
		комаровит?	10.54	0.19	1.60	2.62			5.45		4.00	0.46
	6	пирохлор	0.00	0.68					1.62		4.26	
	1	пирохлор	0.98	1.15					3.92		4.0.1	
1a	8	пирохлор	0.70	1.67					1.32		4.24	
	9	пирохлор	0.78	8.13					3.47			
	10	комаровит?	17.28	9.97	1.92				4.50			

Таблица 16. Состав включений (мас. %) в цирконе из мариуполитов Октябрьского массива

Обра-	Точка	P_2O_5	CI	F	Y_2O_3	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr ₂ O ₃	Nd_2O_3	Ta ₂ O ₅
зец	E	2 0				-	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
	5											
	0			2.74	2.00		Q /7	15 11	26.26	1.52	22.12	
1	9 10			2.74	3.00	2.04	0.47 10 10	1 / 2	20.30	4.52	22.13	2 4 2
	10			2 /1	2 0 2	2.04	7 20	1/ 20	25 12	1.86	2.10	2.42
	12			2.41	3.02		19.60	14.29	7.09	4.00	22.50	2.61
	12			3 13	1 10		40.00	13.66	53.05	4.02	20.64	5.01
	2			3.13	2 37		1 70	17.46	13 10	4.02	17 53	
	7			5.02	2.01		1.70	17.40	45.10	4.57	17.55	
2	8											
	10				33 55			1 73	6 99	0.93	3.82	
	10				00.00			1.75	0.00	0.00	0.02	
	12											
	5											
	6											
	7			1.31			56.46	2.19	8.04	2.33	5.59	2.43
	8			2.49			56.74	2.78	7.36	1.15	4.78	2.41
	9			2.02			56.80	2.60	7.71	1.25	5.17	2.42
	10				8.15			9.38	40.61	4.05	17.10	
	11				9.41			3.61	49.02	3.16	12.84	
1v-1	12	25.29						14.34	30.53	5.28	21.75	
	13	27.10						16.00	32.59	4.27	18.95	
	14			47.00	4.13			1.16	69.85	3.73	9.44	
	15			45.09								
	16											
	1/											
	18											
	19											
	4											
	0 7											
	10											
	10											
1v-2	10											
	12											
	13											
	14			15 68								
	15			40.00			58 11	1.63	7 85	1 37	1 60	0.08
	3			2.02			30.44	1.05	7.00	1.57	4.09	0.90
	3											
1v-3	- -						50.22	2.63	7 76	1 71	/ 37	6.34
	7						45.91	2.00	8.49	1.71	7.07	4 04
	5			3 74			57 18	0.00	5.28	0.93	3.09	7.07
	8			3 54			60.00	1.39	6.10	1.09	4 15	0.87
1h	9			0.01			47 22	1.00	4 44	0.99	4.38	4 50
	10						62.32	2.55	8.54	1.17	6.48	2.46
	11						51 97	2 20	4 49	0.60	2.31	5.38
	6			3.34		<u> </u>	61,46	1.76	5.38	0.31	2.92	3.59
	7			0.01			70.74	1.16	6.42	0.98	2.59	3.70
1a	8			1.75			59.64	1.70	6.74	1.43	4.05	2.17
	9			-			66.14	2.42	7.80	1.41	4.00	3.15
	10		0.65				48.15	1.29	7.49	1.15	4.40	

Таблица 16. Продолжение

Таблица 16. Окончание

Обра зец	Точ ка	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd_2O_3	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	Сумм
	5											100
	6											100
	q	1 94								5 36		100
1	10	1.01								2.00		100
	11	2 38	0.53							6.70		100
	12	2.00	0.00							3.33		100
	1	2 71								0.00		100
	2	2.71								2 92		100
	7	2.21								2.52		100
2	, 8											100
	10			1 54	5.62	2 10	6.84	0.14	6 69			100
	12			1.01	0.02	2.10	0.01	0.11	0.00			100
	5											100
	6											100
	7	1.92								1.83	0.88	100
	8	0.37								1.25		100
	9	1.03								1.93		100
	10	2.89								2.39		100
	11	2.58								4.19		100
1v-1	12	1.49								0.31		100
	13	1.09										100
	14	3.39								1.44		100
	15											100
	16											100
	17											100
	18											100
	19											100
	4											100
	6											100
	7											100
	10											100
	11											100
1v-2	12											100
	13											100
	14											100
	15											100
	16	0.91								2.31		100
	3											100
4.4.0	4											100
10-3	6	1.27								1.53	1.34	100
	7	1.54								1.79	0.82	100
	5									1.88		100
	8	1.09								2.71	0.63	100
1b	9	1.02								1.88	0.98	100
	10	0.80								2.10	1.50	100
	11	0.19										100
	6									0.58	2.10	100
	7	0.19								0.93	1.24	100
1a	8	0.65								1.51	1.14	100
	9	0.37								1.29	1.04	100
	10	0.46								1.76	0.98	100

Objected Finder Finde	Οδρασου	Тошка	SiO	ZrO	Hf⊖		No.O	CVMM2
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ооразец	109Kd	21 00	67.27	0.74		INd ₂ O	100
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		2	22.00	67.25	0.74			100
14 33.35 0.63 0.20 100 8 33.35 65.91 0.74 100 3 32.67 66.36 0.97 100 4 32.80 66.72 0.48 100 5 32.59 66.52 0.89 100 6 32.75 66.18 1.07 100 1 33.12 66.44 0.44 100 2 32.93 66.48 0.59 100 3 32.49 66.25 1.26 100 4 32.68 67.22 0.10 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 100 100	1		22.00	66.25	0.05			100
3 32.33 63.33 63.34 0.74 100 3 32.67 66.36 0.97 100 4 32.80 66.72 0.48 100 5 32.59 66.52 0.89 100 6 32.75 66.18 1.07 100 6 32.75 66.18 1.07 100 2 32.93 66.44 0.44 100 2 32.93 66.48 0.59 100 4 32.68 67.22 0.10 100 4 32.68 67.25 0.89 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 21 31.86 67.25 0.89 100 21 32.87 66.42 $1.$		4 0	22.25	65.01	0.20			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		0	33.30	00.91	0.74			100
2 4 32.80 66.72 0.48 100 5 32.59 66.52 0.89 100 6 32.75 66.18 1.07 100 1 33.12 66.44 0.44 100 2 32.93 66.48 0.59 100 3 32.49 66.25 1.26 100 4 32.68 67.22 0.10 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 2 32.53 66.42 1.05 100 1v-2 3 33.20 65.28 1.05 0.21 0.26 1v-3 32.97 65.66 1.37 100 0 2 32.55 66.7		3	32.67	00.30	0.97			100
5 32.59 66.52 0.89 100 6 32.75 66.18 1.07 100 1 33.12 66.44 0.44 100 2 32.93 66.48 0.59 100 3 32.49 66.25 1.26 100 4 32.68 67.22 0.10 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 23 32.64 65.28 1.05 100 24 32.75 66.45 0.80 100 2 32.53 66.42 1.05 100 1v-23 33.20 65.28 1.05 0.21 0.26 100 8 32.97 65.66 1.37 100 1v-23 33.20 65.28 1.05 0.21 0.26 100 9 32.79 65.99 1.22 100 $1v-3$ 8 32.98 66.31 0.71 100 $1v-3$ 32.47 65.25 0.99 100 10 33.16 65.48 0.49 100 10 32.47 66.28 1.25 100 10 32.47 66.28 1.25 100 10 32.47 66.28 1.25 <td< td=""><td>2</td><td>4</td><td>32.80</td><td>66.72</td><td>0.48</td><td></td><td></td><td>100</td></td<>	2	4	32.80	66.72	0.48			100
6 32.75 66.18 1.07 100 1 33.12 66.44 0.44 100 2 32.93 66.48 0.59 100 3 32.49 66.25 1.26 100 4 32.68 67.22 0.10 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 2 32.53 66.42 1.05 100 1 32.79 65.66 1.37 100 2 32.79 65.66 1.37 100 1 32.83 66.05 1.12 100 2 32.55 66.79 0.66 100 1 <td< td=""><td></td><td>5</td><td>32.59</td><td>00.52</td><td>0.89</td><td></td><td></td><td>100</td></td<>		5	32.59	00.52	0.89			100
1 33.12 66.44 0.44 100 2 32.93 66.48 0.59 100 3 32.49 66.25 1.26 100 4 32.68 67.22 0.10 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 2 32.53 66.42 1.05 100 1v-23 33.20 65.28 1.05 100 1v-23 33.20 65.99 1.22 100 9 32.79 65.99 1.22 100 9 32.79 65.99 1.22 100 1v-38 32.98 66.31 0.71 100 1v-38 32.98 66.31 0.71 100 1v-31 32.60 66.55 0.85 100 1v-38 32.98 66.31 0.71 100 10 33.16 65.85 0.99 100 10 33.16 65.85 0.99 100 10 33.247 66.28 1.25 100 10 32.60 66.57 0.78 100 10 32.66 66.57 0.77 100 10 33.16 65.85 0.99 100 10 32.60		6	32.75	66.18	1.07			100
2 32.93 66.48 0.59 100 3 32.49 66.25 1.26 100 4 32.68 67.22 0.10 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 24 32.87 66.10 1.03 100 2 32.53 66.42 1.05 100 1 32.75 66.45 0.80 100 2 32.53 66.42 1.05 100 1 32.75 65.66 1.37 100 1 32.79 65.99 1.22 100 1 32.83 66.05 1.12 100 2 32.55 66.79 0.66 100 1 32.83 66.51 0.77 100 2 32.66 66.57 0.77 100 1 32.60 66.55 0.85 100 1 32.60 66.55 0.85 100 2 34.03 65.48 0.49 100 3 32.47 66.28 1.25 100 1 32.60 66.62 0.78 100 1 32.60 66.62 0.78 100 1 32.60 66.62 0.87 100 1 32.60 <td></td> <td>1</td> <td>33.12</td> <td>66.44</td> <td>0.44</td> <td></td> <td></td> <td>100</td>		1	33.12	66.44	0.44			100
3 32.49 66.25 1.26 100 4 32.68 67.22 0.10 100 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 24 32.87 66.10 1.03 100 24 32.75 66.45 0.80 100 2 32.53 66.42 1.05 100 2 32.53 66.42 1.05 100 2 32.53 66.42 1.05 100 2 32.55 66.79 0.21 0.26 100 9 32.79 65.99 1.22 100 1 32.83 66.55 1.12 100 1 32.84 66.31 0.71 100 1 32.66 66.57 0.77 100 1 32.66 66.55 0.85 100 2 34.03 65.48 0.49 100 2 34.03 65.48 0.49 100 1 32.60 66.55 0.85 100 1 32.60 66.62 0.78 100 1 32.60 66.62 0.78 100 1 32.60 66.62 0.78 100 1 32.60 66.27 0.87 100 <td></td> <td>2</td> <td>32.93</td> <td>66.48</td> <td>0.59</td> <td></td> <td></td> <td>100</td>		2	32.93	66.48	0.59			100
4 32.68 67.22 0.10 100 $1v-1$ 20 32.46 65.47 2.07 100 21 31.86 67.25 0.89 100 22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 24 32.75 66.45 0.80 100 2 32.53 66.42 1.05 100 2 32.53 66.42 1.05 100 $1v-2$ 3 33.20 65.28 1.05 0.21 9 32.79 65.99 1.22 100 9 32.79 65.99 1.22 100 $1v-3$ 8 32.98 66.31 0.71 100 9 32.66 66.57 0.77 100 10 33.16 65.85 0.99 100 10 33.16 65.85 0.99 100 10 33.16 65.85 0.99 100 10 32.60 66.55 0.85 100 2 34.03 65.48 0.49 100 $1b$ 4 32.81 66.21 0.98 100 6 32.60 66.62 0.78 100 12 32.79 65.73 1.57 100 12 32.79 65.25 1.96 100		3	32.49	66.25	1.26			100
1v-120 32.46 65.47 2.07 10021 31.86 67.25 0.89 10022 32.41 66.90 0.69 10023 32.64 65.68 1.68 10024 32.87 66.10 1.03 10024 32.75 66.45 0.80 1002 32.53 66.42 1.05 1002 32.53 66.42 1.05 1002 32.53 66.42 1.05 100 1v-23 33.20 65.28 1.05 0.21 8 32.97 65.66 1.37 100 9 32.79 65.99 1.22 100 1v-38 32.98 66.05 1.12 100 1v-38 32.98 66.31 0.71 100 1v-38 32.98 66.57 0.77 100 1v-38 32.47 66.28 1.25 100 1 32.60 66.55 0.85 100 10 33.16 65.48 0.49 100 10 32.66 66.27 0.87 100 10 32.60 66.26 0.78 100		4	32.68	67.22	0.10			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	1v-1	20	32.46	65.47	2.07			100
22 32.41 66.90 0.69 100 23 32.64 65.68 1.68 100 24 32.87 66.10 1.03 100 24 32.87 66.10 1.03 100 24 32.75 66.45 0.80 100 2 32.53 66.42 1.05 100 2 32.53 66.42 1.05 0.21 0.26 100 8 32.97 65.66 1.37 100 9 32.79 65.99 1.22 100 2 32.55 66.79 0.66 100 1 32.83 66.05 1.12 100 2 32.55 66.79 0.66 100 1 32.83 66.57 0.77 100 1 32.60 66.55 0.85 100 10 33.16 65.85 0.99 100 1 32.60 66.55 0.85 100 2 34.03 65.48 0.49 100 3 32.47 66.28 1.25 100 1 32.80 66.27 0.87 100 12 32.70 65.73 1.57 100 12 32.70 65.73 1.57 100		21	31.86	67.25	0.89			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		22	32.41	66.90	0.69			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		23	32.64	65.68	1.68			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		24	32.87	66.10	1.03			100
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1	32.75	66.45	0.80			100
1v-23 33.20 65.28 1.05 0.21 0.26 100 8 32.97 65.66 1.37 1009 32.79 65.99 1.22 1001 32.83 66.05 1.12 1002 32.55 66.79 0.66 1001v-38 32.98 66.31 0.71 1009 32.66 66.57 0.77 1009 32.66 66.57 0.77 10010 33.16 65.85 0.99 10010 33.16 65.85 0.99 1001 32.60 66.55 0.85 1002 34.03 65.48 0.49 1003 32.47 66.28 1.25 1001b4 32.81 66.21 0.98 1006 32.60 66.62 0.78 1007 32.86 66.27 0.87 10012 32.70 65.73 1.57 1001 32.79 65.25 1.96 100		2	32.53	66.42	1.05			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	1v-2	3	33.20	65.28	1.05	0.21	0.26	100
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		8	32.97	65.66	1.37			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		9	32.79	65.99	1.22			100
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1	32.83	66.05	1.12			100
1v-38 32.98 66.31 0.71 100 9 32.66 66.57 0.77 100 10 33.16 65.85 0.99 100 1 32.60 66.55 0.85 100 2 34.03 65.48 0.49 100 3 32.47 66.28 1.25 100 1b4 32.81 66.21 0.98 100 6 32.60 66.27 0.87 100 7 32.86 66.27 0.87 100 12 32.70 65.73 1.57 100 1 32.79 65.25 1.96 100		2	32.55	66.79	0.66			100
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	1v-3	8	32.98	66.31	0.71			100
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		9	32.66	66.57	0.77			100
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		10	33.16	65.85	0.99			100
2 34.03 65.48 0.49 100 3 32.47 66.28 1.25 100 4 32.81 66.21 0.98 100 6 32.60 66.62 0.78 100 7 32.86 66.27 0.87 100 12 32.70 65.73 1.57 100 1 32.79 65.25 1.96 100		1	32.60	66.55	0.85			100
3 32.47 66.28 1.25 100 1b 4 32.81 66.21 0.98 100 6 32.60 66.62 0.78 100 7 32.86 66.27 0.87 100 12 32.70 65.73 1.57 100 1 32.79 65.25 1.96 100		2	34.03	65.48	0.49			100
1b 4 32.81 66.21 0.98 100 6 32.60 66.62 0.78 100 7 32.86 66.27 0.87 100 12 32.70 65.73 1.57 100 1 32.79 65.25 1.96 100		3	32.47	66.28	1.25			100
6 32.60 66.62 0.78 100 7 32.86 66.27 0.87 100 12 32.70 65.73 1.57 100 1 32.79 65.25 1.96 100	1b	4	32.81	66.21	0.98			100
7 32.86 66.27 0.87 100 12 32.70 65.73 1.57 100 1 32.79 65.25 1.96 100		6	32.60	66.62	0.78			100
12 32.70 65.73 1.57 100 1 32.79 65.25 1.96 100		7	32.86	66.27	0.87			100
1 32.79 65.25 1.96 100		12	32.70	65.73	1.57			100
		1	32.79	65.25	1.96			100
2 32.67 66.29 1.04 100		2	32.67	66.29	1.04			100
1a 3 32.61 66.05 1.34 100	1a	3	32.61	66.05	1.34			100
11 32.54 66.05 1.41 100		11	32.54	66.05	1.41			100

Таблица 17. Состав циркона (мас. %) из мариуполитов Октябрьского массива

	(Эгирин-а	ин-арфведсонитовая пород ip. 13/136 обр. 1		ца		Биоти	т-рибек	итовая г	юрода		
		обр.	13/136		обр. 1	3/110			обр.	K5/9		
Компо-	зерн	ю 1.1	зерн	o 1.3	зерн	o 2.2	зерн	o 3.1	зерн	o 3.2	зерн	o 3.3
нент	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	ядро	кайма	ядро	кайма	ядро	кайма	центр	край	ядро	кайма	ядро	кайма
La	1.83	0.07	0.06	0.09	0.72	0.05	10.6	0.53	0.49	0.21	1.18	0.17
Ce	54.0	0.92	0.90	0.45	8.28	0.73	53.8	4.02	16.4	5.12	9.47	1.55
Pr	8.48	0.01	0.07	0.03	0.31	0.01	3.52	0.18	0.24	0.07	0.72	0.06
Nd	49.6	0.04	1.04	0.09	1.24	0.05	18.8	0.90	1.26	0.35	4.19	0.31
Sm	41.6	0.11	3.67	0.11	1.88	0.08	11.0	0.81	1.55	0.60	3.98	0.33
Eu	2.38	0.02	0.40	b.d.l.	0.14	0.01	0.73	0.04	0.11	0.09	0.36	0.02
Gd	90.0	2.06	12.5	0.38	9.37	1.24	43.8	4.15	6.53	3.66	11.8	2.96
Dy	334	56.9	36.9	11.1	142	27.6	195	41.3	77.1	51.7	100	42.8
Er	384	227	51.1	46.7	355	116	375	136	347	194	387	152
YD	441	378	85.2	76.7	378	261	554	389	1195	609	1168	431
LU	57.2	47.2	10.2	9.08	52.6	43.4	83.1	66.0	206	100	195	68.8
	146	15.9	49.1	5.70	141 b.d.l	8.06	22.8	10.7	80.3	29.2	119	6.79 01 7
P Co	24.0	40.Z	32.9	D.Q.I.	D.U.I. 24 1	4.62	01.7 01.7	34.7	128	0.64	282	01./ 7.15
	34.0	0.57	0.03 5.11	1 00	24.1	9.07	21.7 15.2	10.7	12.7	0.04	7.52	1.15
Sr	0.01	0.37 28 /	0.53	0.43	90.7 1.57	0.73	1 / 3	0.97	1 08	1.21	1.55	1.44
0	115	20.4	0.00	0.43	1.57	0.34	1.45	0.37	1.00	1.10	1.55	1.12
Y	4	409	146	78.5	823	206	2108	335	1347	482	1035	241
Nb	533	134	52.7	26.0	520	22.0	170	38.0	290	49.2	119	21.7
Ba	8.29	1.36	2.14	1.11	2.76	2.18	2.99	1.46	6.64	7.97	12.7	1.91
Hf	804	5248	1327	1085	2012	1275	6254	1483	1372	1401	1017	1051
	2 105			4	4	5		3	3	9	8	1
Th	3	53.8	76.2	8.14	135	13.4	179	36.8	337	125	269	22.4
U	390	39.5	217	6.68	143	8.88	316	75.4	721	166	889	27.4
Th/U	2.70	1.36	0.35	1.22	0.94	1.51	0.57	0.49	0.47	0.76	0.30	0.82
Eu/Eu*	0.12	0.10	0.18	n.d.	0.10	0.08	0.10	0.07	0.10	0.18	0.16	0.07
Ce/Ce^	3.32	9.12	3.34	2.15	4.22	9.43	2.13	3.17	11.6	10.2	2.49	3.74
ΣREE	4	712	202	145	949	450	1349	643	1852	965	1881	700
ΣLREE	114	1.04	2.07	0.66	10.6	0.84	86.6	5.63	18.4	5.75	15.6	2.09
ΣHREE	130 6	711	196	144	937	449	1251	637	1832	958	1861	698
Lu _N /La _N	302	6508	1516	1020	707	8172	76	1202	4017	4647	1596	3967
Lu_N/Gd_N	5.1	185	6.6	195	45	284	15	129	255	221	133	188
Sm _N /La _N	36	2.6	91	2.1	4.2	2.6	1.7	2.4	5.0	4.6	5.4	3.2
T(Ti),⁰C	875	541	687	618	984	555	782	608	763	586	719	597
δ ¹⁸ Ο, ‰	0.81	4.17	n.d.	n.d.	2.93	3.50	4.31	4.07	n.d.	n.d.	3.94	4.07
±, ‰	0.28	0.31	-	-	0.21	0.21	0.23	0.32	-	-	0.17	0.23

Таблица 18. Распределение редких и редкоземельных элементов (ppm) и δ^{18} O (‰) в цирконе из пород Катугинского месторождения

Примечание: измерения в пределах одного зерна объединены в заголовке. b.d.l. - содержание ниже порога чувствительности. Погрешность измерения δ^{18} О приведена с доверительным интервалом 95 %. Изотопный состав кислорода измерялся относительно стандарта VSMOW. n.d. - измерение не проведено.

Таблица 18. Окончание

	Биот рибеки поро	гит- товая ода			Поз	здние зон	ы перекр	исталлиза	ации		
	обр. 1	7/166			обр. 8/35	i		обр.	K2/80	об	р. 4а
	зерно	94.5	зерно	6.1		зерно 6.3	5	зері	но 7	зері	но 8.1
Компо-	15	14	16	17	18	19	20	22	21	24	23
	Пере- криста- лизо- ванное ядро	кайма	Пере- криста- лизова нный центр	край	центр	Пром е- жуточ- ная об- ласть	край	Пере- криста -лизо- ванно е ядро	кайма	ядро	кайма
La	0.20	0.44	0.09	0.16	3.37	0.99	0.83	0.05	0.04	14.0	1.09
Ce	8.99	2.91	3.55	1.85	49.2	7.10	3.51	18.6	7.50	69.5	7.48
Pr	0.10	0.15	0.02	0.04	8.23	0.88	0.19	0.08	0.03	8.51	0.65
Nd	0.70	0.62	0.13	0.12	42.4	3.62	0.66	1.91	0.47	31.4	4.19
Sm	2.28	0.68	0.55	0.21	41.5	3.45	0.37	10.6	2.27	10.8	3.53
Eu	0.26	0.03	0.07	0.01	2.20	0.26	0.03	1.19	0.25	0.51	0.23
Gd	21.8	3.04	7.97	1.76	60.9	4.72	2.59	78.2	21.6	25.3	13.8
Dy	284	36.5	168	33.4	574	58.7	42.6	811	239	118	107
Er	851	165	826	155	1741	302	219	1833	699	274	276
Yb	1755	633	1548	487	3148	685	732	3320	1512	531	595
Lu	253	109	152	77.2	339	70.9	103	533	248	83.2	93.9
Li	31.7	10.0	52.9	10.6	27.9	25.7	16.9	29.9	10.6	101	64.8
Р	281	89.2	302	64.3	754	102	108	496	265	101	125
Ca	20.5	10.9	7.88	8.19	44.2	13.7	28.0	6.81	5.21	321	30.4
Ti	4.49	0.56	0.38	0.77	38.5	6.11	2.13	2.93	2.64	34.7	2.01
Sr	2.23	1.46	1.51	0.88	3.60	1.33	2.62	2.88	1.65	7.55	2.34
Y	1576	187	1195	244	2884	384	314	3411	1173	638	585
Nb	82.1	36.4	95.8	35.6	458	103	60.3	209	154	329	60.8
Ba	2.72	1.32	1.14	1.26	5.01	2.52	2.89	0.78	1.32	17.9	4.64
Hf	15295	12820	14145	1322 6	6102	9259	17806	9073	10493	1221 5	12348
Th	264	51.8	232	17.8	1160	265	37.0	272	107	90.4	88.5
U	298	52.7	577	46.6	237	142	69.2	1131	243	257	222
Th/U	0.89	0.98	0.40	0.38	4.90	1.87	0.54	0.24	0.44	0.35	0.40
Eu/Eu*	0.11	0.06	0.10	0.03	0.13	0.19	0.11	0.13	0.11	0.09	0.10
Ce/Ce*	15.4	2.76	21.6	5.32	2.26	1.84	2.13	73.4	48.8	1.54	2.15
ΣREE	3178	950	2706	757	6010	1137	1105	6608	2730	1166	1103
ΣLREE	9.99	4.12	3.78	2.17	103	12.6	5.19	20.6	8.04	123	13.4
ΣHREE	3166	946	2702	754	5863	1120	1100	6576	2720	1031	1086
Lu _N /La _N	12212	2361	17003	4524	970	690	1204	10759 4	54814	57	831
Lu_N/Gd_N	94	289	155	354	45	121	323	55	93	27	55
Sm _N /La _N	18	2.5	10	2.1	20	5.6	0.7	354	84	1.2	5.2
T(Ti),⁰C	677	540	518	558	878	701	623	645	638	866	619
δ ¹⁸ O, ‰	n.d.	n.d.	3.13	3.21	n.d.	n.d.	n.d.	3.97	4.56	n.d.	n.d.
±, ‰	-	-	0.21	0.29	-	-	-	0.22	0.16	-	-

Порода	Образ ец	Зерно	Точка	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	P_2O_5	F	Y_2O_3	Nb_2O_5	La_2O_3
Эгирин	13/136	1.4	68	К-полевой шпат	63.54		18.81	0.36		0.37	16.92						
эгирин- арфвед			48	бастнезит					1.56					23.62	2.46		7.70
-сонито-	12/110	24	49	Fe-хлорит	23.85	3.62	12.72	51.58			3.19	2.11				2.93	
вая	13/110	2.4	50	Fe-хлорит	24.29	0.40	17.54	51.56			3.32	1.99				0.89	
			51	бастнезит	4.59		1.24	2.46	0.75		0.62			8.38	4.11		8.65
			8	эгирин	53.25			32.47	0.69	13.59							
		3.1	9	эгирин	54.14			31.19	1.35	13.32							
	К 5/9		10	бастнезит					0.45					6.83			22.79
		3 0	20	монацит	0.55								26.91				19.82
		3.2	21	монацит	0.45								27.04				18.84
		4.1	77	торит	14.13								6.05				2.34
Биотит-			89	бастнезит					1.54					8.11			10.09
рибеки-		4.4	95	монацит	2.83								25.33				12.38
товая	17/166		96	монацит	0.42								27.56				10.76
			102	торит	17.30								2.28				
		4.3	103	торит	17.45								2.30				
			106	бастнезит					0.13					7.27			21.09
			113	СИНХИЗИТ	0.91			2.41	8.71					6.25	16.69		3.70
	17/55a	5	115	бастнезит					2.72					9.55	0.07		18.11
			117	бастнезит										12.52			24.59
Поздни	K2/80	7	152	бастнезит					0.37					14.60			13.90
е зоны	NZ/00	1	153	альбит	68.49		20.24			11.28							
е зоны пере- криста- длигор 4а	8.1	140	К-полевой шпат	64.21		18.85			0.15	16.79							
криста- 4а		141	бастнезит					0.62					6.48			16.33	
ции		8.2	145	бастнезит										9.46			25.36

Таблица 19. Состав включений (мас. %) в цирконе из пород Катугинского месторождения

Таблица 19. Окончание

Порода	Образец	Зерно	Точка	Минерал	Ce ₂ O ₃	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	PbO	ThO ₂	UO ₂	Сумма
	13/136	1.4	68	К-полевой шпат										100
Эгирин-			48	бастнезит	19.16	2.50	24.30	8.76		6.83		2.90	0.21	100
арфведсонитовая	12/110	2.4	49	Fe-хлорит										100
	13/110	2.4	50	Fe-хлорит										100
			51	бастнезит	20.01	3.02	27.60	9.57		7.76		1.23		100
			8	эгирин										100
		3.1	9	эгирин										100
	К 5/9		10	бастнезит	37.20	4.05	24.89	3.79						100
		2.2	20	монацит	32.41	3.31	12.17	2.01				2.59	0.23	100
		3.2	21	монацит	32.96	4.37	10.95	1.05				4.19	0.14	100
Биотит- рибекитовая		4.1	77	торит	8.23	1.36	4.36	1.26			3.58	58.70		100
			89	бастнезит	35.27	4.93	35.04	2.55				2.47		100
		4.4	95	монацит	31.29	2.74	12.23	1.43	0.66			11.10		100
	17/166		96	монацит	35.15	2.88	18.03	2.17				2.66	0.35	100
			102	торит	4.05							75.26	1.11	100
		4.3	103	торит	3.99							74.82	1.44	100
			106	бастнезит	43.30	3.68	20.83	1.80				1.90		100
			113	синхизит	17.45	1.93	34.35	5.71				1.89		100
	17/55a	5	115	бастнезит	41.75	4.08	16.96	1.55				4.65	0.55	100
			117	бастнезит	44.73	3.44	14.33	0.39						100
Поздние зоны перекристаллиза-	K2/00	7	152	бастнезит	38.29	3.97	25.14	1.86				1.87		100
	NZ/0U	1	153	альбит										100
	_	8.1	140	К-полевой шпат										100
ции	4a		141	бастнезит	35.67	3.71	27.99	6.54				2.65		100
перекристаллиза- ции		8.2	145	бастнезит	46.09	3.37	15.06	0.67						100

Порода	Образец	Зерн о	Точк а	Минерал	F	Ca	Na	К	Si	AI	Fe	Sr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
		1.1	56	криолит	53.52		34.56			11.92								
Эгирин-	12/126	1 /	66	гагаринит	36.41	0.43	5.22		0.98				32.01					
итовая	13/130	1.4	67	гагаринит	34.86	7.74	1.91		0.63				32.47					3.16
		1.3	72	криолит	54.80		32.89			12.30								
		3.1	11	флюорит	48.80	46.27	1.08						3.85					
	К 5/9	3.3	26	Ү- флюорит	42.26	35.83	3.16						9.17	0.85	2.41	0.33	1.35	1.22
		4.1	79	Ү- флюорит	41.88	34.25	1.31					5.02	8.54	0.40	0.59	0.23	1.00	0.33
	17/166		88	флюоцер ит	28.74									16.77	38.18	3.02	12.4 1	0.63
Биотит- 1 рибеки- товая	17/100	4.4	90	Ү- флюорит	36.70	10.64	4.37						18.59				8.83	3.91
товая			92	Ү- флюорит	38.90	16.32	2.06	0.48					13.16	2.08	8.25	1.23	8.11	3.13
			112	флюорит	49.23	39.91	0.42		1.00		6.24		1.98		1.22			
	17/55a	5	114	флюоцер ит	26.02	0.49								18.54	33.67	3.36	14.4 9	1.56
			116	флюорит	50.14	40.25	1.04		0.40		2.83		4.76		0.58			
			118	флюорит	48.83	49.77							1.40					
Поздние зоны пере- кристалли- зации	K2/80	7	151	флюорит	48.17	35.73	0.65						10.13		0.95			

Таблица 20. Состав F-содержащих включений (мас. %) в цирконе из пород Катугинского месторождения

Таблица 20. Окончание

Порода	Образец	Зерно	Точка	Минерал	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Th	U	Сумма
		1.1	56	криолит											100
Эгирин-	12/126	1 1	66	гагаринит		3.69	0.95	8.88	1.50	6.14	3.79				100
арфведсонитовая	13/130	1.4	67	гагаринит		6.71	1.07	7.88	1.17	1.45	0.27	0.70			100
		1.3	72	криолит											100
	K 5/0	3.1	11	флюорит											100
	K 0/9	3.3	26	Ү-флюорит				1.80			1.63				100
Биотит-рибекитовая		4.1	79	Ү-флюорит	0.10	1.02		1.04		1.46	2.83				100
	17/166		88	флюоцерит	0.25										100
	17/100	4.4	90	Ү-флюорит	0.09	5.65	1.45	4.90	0.69	2.45	1.27	0.45			100
			92	Ү-флюорит		2.81		3.48							100
			112	флюорит											100
	17/550	F	114	флюоцерит									1.82	0.05	100
	17/554	5	116	флюорит											100
			118	флюорит											100
Поздние зоны перекристаллизации	K2/80	7	151	флюорит				1.11		1.69	1.58				100

Порода	Образец	Зерно	Точка	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	UO ₂	Сумма
		0.4	34	32.05	65.90	2.05		100
		2.1	35	32.26	66.07	1.67		100
			36	32.52	63.92	3.56		100
		2.2	37	32.67	65.26	2.07		100
	12/110		40	32.63	63.86	3.51		100
	13/110		42	32.68	65.65	1.68		100
		2.3	43	32.20	65.70	2.09		100
			44	31.31	66.03	2.66		100
		24	46	32.79	65.35	1.86		100
		2.4	47	32.56	65.85	1.59		100
0			52	32.18	66.49	1.33		100
Эгирин-		1.1	53	34.57	64.75	0.69		100
порода			54	32.16	67.24	0.61		100
			58	32.29	64.78	2.94		100
			59	32.21	65.37	2.41		100
		1.2	60	31.75	66.83	1.42		100
	13/136		61	33.07	63.49	3.44		100
	10,100		62	31.41	66.21	2.38		100
			63	32.56	66.48	0.96		100
		1.4	64	33.05	65.15	1.81		100
		1.3	65	32.16	65.39	2.45		100
			69	32.53	65.15	2.32		100
			70	31.98	67.67	0.36		100
			71	32.63	65.27	2.10		100
			1	32.58	66.31	1.11		100
			2	32.43	66.00	1.57		100
		3.1	3	32.34	65.96	1.69		100
			4	33.20	64.48	2.04	0.28	100
			5	33.30	66.41	0.29		100
			13	32.76	65.69	1.55		100
		3.2	14	31.71	65.95	2.34		100
			19	32.65	66.14	1.22		100
	К5/9		18	32.87	65.49	1.64		100
Биотит-			22	33.05	65.78	1.17		100
рибекитовая		3.3	23	32.49	65.75	1.//		100
порода			24	33.26	65.43	1.31		100
порода			25	32.35	66.71	0.94		100
			28	32.56	66.15	1.29		100
			29	32.09	67.26	0.64		100
		3.4	30	32.52	66.09	1.39		100
			32	32.91	65.93	1.16		100
			33	32.55	65.85	1.60		100
	47/400		73	32.28	00.23	1.49		100
	17/166	4.1	74	32.70	66.52	0.79		100
			75	32.32	66.22	1.46		100

Таблица 22. Состав циркона (мас. %) из пород Катугинского месторождения

Порода	Образец	Зерно	Точка	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Сумма	
			73	32.28	66.23	1.49	100	
		4.1	74	32.70	66.52	0.79	100	
			75	32.32	66.22	1.46	100	
			81	32.92	65.61	1.47	100	
		4.2	82	32.48	65.88	1.64	100	
			83	32.15	66.48	100 100		
			85	32.18	66.56	1.26	100	
		11	86	31.93	66.51	1.56	100	
	17/166	4.4	87	32.19	66.57	1.24	100	
порода			91	31.41	67.13	1.47	100	
порода			98	32.15	65.76	2.09	100	
			99	32.14	65.38	2.49	100	
			100	32.29	66.24	1.47	100	
		4.3	101	32.24	66.16	1.60	100	
			107	31.77	66.01	2.21	100	
			108	32.08	65.84	2.07	100	
			109	31.80	65.99	2.22	100	
	17/550	Б	110	33.03	65.78	1.18	100	
	17/558	Э	111	33.24	65.16	1.61	100	
			119	32.12	65.67	2.21	100	
			120	32.47	64.54	2.99	100	
			121	32.50	66.50	1.01	100	
		6.1	122	33.19	65.54	1.26	100	
			123	32.35	64.53	3.12	100	
			124	33.23	65.43	1.34	100	
			125	32.45	65.26	2.29	100	
	8/35		126	32.21	65.08	2.71	100	
			127	32.19	67.09	0.72	100	
			128	32.87	66.49	0.65	100	
		6.2	129	31.63	65.43	2.94	100	
_			130	33.11	66.19	0.70	100	
I ЮЗДНИЕ ЗОНЫ перекристаллизации			132	31.96	65.90	2.14	100	
перекриоталлизации		6.3	133	32.61	65.85	1.54	100	
			134	31.72	65.80	2.48	100	
			137	31.89	66.54	1.58	100	
		8.1	138	32.99	65.31	1.70	100	
	4a		139	32.70	65.03	2.27	100	
		0.0	143	31.75	66.88	1.37	100	
		0.2	144	31.88	66.01	2.11	100	
			146	32.44	66.62	0.95	100	
			147	31.70	66.67	1.63	100	
	K2/80	7	148	31.90	66.36	1.74	100	
			149	31.39	67.00	1.61	100	
			150	32.77	65.43	1.80	100	

Таблица 22. Окончание

Компо- нент	Z3-2	Z3-4	Z5-2	Z7-2	Z9-2	Z10-2	Z10-5	Z11-2	Z12-2	Z13-2	Z17-2	Z21-2	Z25-2	Z25-3	Z25-4	Z29-2	Z29-4	14-2*
La	0.12	17.6	0.06	52.9	0.09	0.08	0.14	0.03	0.02	0.02	0.07	0.70	4587	0.15	70.9	0.04	0.57	0.95
Ce	9.99	68.9	5.12	170	23.4	3.82	7.05	15.2	7.37	5.24	7.81	6.57	1329	14.1	164	8.61	7.45	33.6
Pr	0.17	5.57	0.02	13.4	0.29	0.04	0.05	0.20	0.10	0.03	0.10	0.24	1096	0.21	18.7	0.41	0.30	0.51
Nd	3.07	26.2	0.37	77.0	4.36	0.48	0.52	3.61	2.15	0.35	1.69	1.75	4329	3.24	57.4	8.30	3.36	3.84
Sm	5.24	7.00	0.83	21.2	8.51	0.79	0.95	6.46	3.32	0.69	2.94	1.81	1186	5.83	15.1	13.7	5.42	5.62
Eu	0.66	0.59	0.07	1.96	1.00	0.12	0.12	0.99	0.43	0.11	0.35	0.28	74.9	0.71	1.20	1.74	0.61	0.14
Gd	23.9	15.9	4.26	57.9	41.1	3.73	4.51	32.0	17.0	5.17	14.9	10.8	2881	31.9	30.8	59.6	24.5	27.6
Dy	87.9	44.1	17.9	121	129	17.5	19.4	112	62.6	25.8	55.8	39.6	730	188	107	183	89.7	167
Er	154	84.7	41.4	196	242	36.2	38.1	208	121	50.9	105	79.5	603	426	230	323	156	393
Yb	245	137	67.9	301	352	64.6	69.0	305	194	87.9	165	126	411	683	373	452	256	743
Lu	40.9	20.9	10.6	46.4	56.4	9.16	11.1	44.3	30.3	15.7	27.6	21.1	112	95.8	54.7	72.1	44.9	107
Р	11.1	33.9	80.0	56.4	52.1	b.d.l.	59.3	131	56.0	46.1	24.5	b.d.l.	308	65.7	138	5.69	104	310
Ca	23.6	105	48.8	251	33.0	20.9	57.4	16.2	93.6	8.48	22.7	65.1	3108	84.4	130	7.88	12.4	317
Ti	5.63	8.30	3.14	5.74	4.98	7.62	5.94	7.17	6.68	0.83	5.63	4.09	3.20	1.46	1.74	5.65	5.73	8.07
Sr	0.76	0.60	0.54	0.90	0.77	0.25	0.69	0.61	0.96	0.47	0.52	1.02	2.20	1.59	1.55	0.45	0.42	5.14
Y	807	458	198	116	1393	180	197	1067	650	269	581	429	2732	2098	1124	1790	881	2106
Nb	13.7	12.5	16.5	15.9	27.8	36.6	26.8	28.5	22.5	27.0	30.2	5.80	37.6	54.9	104	15.9	19.4	39.8
Ba	1.01	1.15	3.07	1.93	1.19	2.18	3.23	2.12	1.13	0.43	1.73	1.46	60.0	3.77	5.62	0.73	0.82	11.1
Hf	6879	7478	6702	639	6175	6536	6481	6308	6775	7334	6668	7697	6063	6739	6601	7422	6693	7010
Th	25.5	10.9	6.47	20.8	74.5	5.82	5.02	75.3	23.0	6.60	20.5	15.6	258	50.5	60.2	40.9	24.2	95.1
U	57.2	30.4	24.3	48.3	130	18.7	17.2	116	51.6	30.3	50.6	38.4	175	170	153	72.2	67.1	315
Li	0.16	0.06	0.07	8.25	10.3	2.76	7.12	6.03	3.03	7.14	17.9	21.5	0.89	1.03	0.62	0.19	0.69	21.7
Be	0.28	0.07	0.02	0.02	0.59	0.02	0.06	0.13	0.92	0.05	0.14	0.24	0.18	n.d.	n.d.	0.33	0.22	n.d.
В	0.07	0.07	0.02	0.09	0.03	0.04	0.04	35.8	0.06	0.01	0.02	1.84	0.67	n.d.	n.d.	0.20	2.80	n.d.
H ₂ O	300	156	16.4	276	270	95.9	164	222	292	213	372	1287	165	n.d.	n.d.	231	619	n.d.
F	9.78	5.03	2.33	46.8	10.1	2.93	6.80	1862	3.79	0.78	3.24	n.d.	1094	n.d.	n.d.	6.02	946	n.d.
CI	0.01	8.71	b.d.l.	1.62	6.77	2.96	5.39	167	18.1	b.d.l.	4.74	266	38.6	n.d.	n.d.	15.5	275	n.d.
Th/U	0.45	0.36	0.27	0.43	0.57	0.31	0.29	0.65	0.45	0.22	0.40	0.41	1.47	0.30	0.39	0.57	0.36	0.30
Eu/Eu*	0.18	0.17	3.91	0.17	0.16	0.15	0.18	0.21	0.17	0.17	0.16	0.19	0.23	0.16	0.17	0.19	0.16	0.16
Ce/Ce*	17.1	1.69	0.72	1.55	36.2	0.98	0.89	46.8	39.9	54.7	22.4	3.92	2.97	19.4	1.09	16.5	4.41	19.4
ΣREE	571	428	149	105	858	137	151	727	438	192	382	288	2930	1449	1123	1122	589	1483
ΣLREE	13.3	118	5.57	313	28.2	4.42	7.77	19.0	9.64	5.63	9.67	9.25	2330	17.7	311	17.4	11.7	38.9
ΣHREE	552	302	142	722	821	131	142	701	425	186	369	277	4736	1425	795	1089	571	1439
Lu _N /La _N	3395	11.5	2.78	8.45	6370	0.09	0.08	1420	1488	8103	3894	291	109	6266	7.43	1788	766	6266
Lu _N /Gd _N	13.9	10.7	5.73	6.47	11.1	0.29	0.34	11.2	14.4	24.5	15.0	15.8	17.3	24.3	14.4	9.79	14.8	24.3
Sm _N /La	72.2	0.64	0.88	0.64	160	0.35	0.35	345	270	59.0	69.0	4.16	3.36	63.4	0.34	564	15.4	63.4

Таблица 23. Содержание редких и редкоземельных элементов (ppm) в цирконе из Азовского и Ястребецкого (точка анализа 14-2*) массива

Примечание: b.d.l. - содержание ниже порога чувствительности, n.d. - измерение не проведено.

<u>.</u>			Pau				тара		
Компонент		Природня	ая закалк				гава гвенная з	акапка	
Rominorient	Природная закал 9-1 17-1 21-1 64 56 64.42 64.39		21-1	13-1	7-1	12-1	29-1	10-1	5-1
SiOa	64 56	64 42	64 39	66 72	65 56	62.69	65.89	66.01	66 79
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4h0a	18.8/	18.61	18 53	10.25	10 36	17 20	17 86	18 80	18 0/
FeO	0.18	-	-	0.30	1 32	6.23	3 33	3 80	3 75
MaO	0.10			0.30	1.52	0.25	-	5.00	5.75
CaO	_	_	_	-	2 20	1 08	1 17	1 31	0.72
Na-O	0.38	0.24	0 13	0 / 3	2.20 1 Q1	3 00	6.12	1.31	1 01
K.O	16.40	16 73	16.05	12 10	6.83	5.28	1 0/	4.57	4.91
$R_2 O$	-		-	-	0.00	5.20	-	-	03
7 205 7 rO	-	-	-	-	-	2.22	2 20	- 1 70	-
	-	-	-	-	-	2.23	3.39	1.70	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
r Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-
La	0.40	0.42	2.27	2.00	029 1042	Z/ 1 526	200	1059	400
Dr	0.00	0.02	9.10	20.9 1 22	05.4	000 62 5	390 32.0	1000	79Z 01.1
Nd	1.76	0.10	4.02	0.07	30.4	02.0	32.9	100	91.1 250
Sm	1.70	0.40	4.92	0.27	33Z	Z/ E / 1	20.0	410	500
SIII	1.77	0.23	1.70	0.00	00.0	04.1	30.0	10.0	09.7 4 40
Eu	0.23	0.25	0.00	0.73	0.10	0.17	2.42	4.51	4.42
Gu	9.02	0.17	2.70	15.1	03.7 40.7	80.1	04.Z	90.3	09.0 44.0
Dy Fr	37.4	0.23	8.24	07.0	43.7	100	81.3	66.9	44.3
Eľ	68.7	0.28	15.7	115	45.1	119	126	46.6	20.8
	121	0.38	27.0	207	48.3	134	190	35.3	17.0
	17.8	0.12	4.26	32.4	8.17	18.3	31.4	5.91	3.80
F Co	133	241	-	118	10044	2014	1413	123	208
Ca Ti	033	0//	402	1037	18244	1941	9548	0020	001
11 Sr	90.9	34.3	103	142	1/15	1001	1229	310	901
51	4.89	5.46	9.05	48.5	213	11.4	80.0	0.95	6.9Z
T N II-	388	2.89	82.9	606	254	811	748	343	218
	11.9	6.50	26.3	137	345	313	340	582	660
ва	38.8	127	25.6	84.9	224	81.3	971	7.03	23.2
Hī Th	2012	28.2	1576	11633	3053	973	6761	196	318
In	32.7	0.08	2.88	21.8	24.6	55.4	61.1	53.2	10.3
<u> </u>	68.5	0.22	8.27	68.9	16.5	18.6	70.8	12.0	4.22
	162	22.0	7.18	16.4	25.8	42.0	2.48	88.0	1.46
Ве	4.15	2.47	0.59	1.31	0.40	0.90	0.76	0.60	0.14
В	16.9	2.99	2.09	5.06	18.7	14.1	0.66	29.1	17.1
	1192	4309	1409	6209	6182	3465	133	795	3589
F	4/1	617	232	312	2323	61/3	9.33	15328	4875
	219	1248	180	185	2478	625	2.59	267	1152
	0.48	0.36	0.35	0.32	1.48	2.98	0.86	4.44	2.45
EU/EU*	0.17	3.91	0.11	0.23	0.29	0.23	0.18	0.17	0.21
Ce/Ce*	5.88	0.72	1.81	2.97	1.12	1.00	1.30	1.09	1.00
ΣREE	264	3.28	76.7	480	2280	1663	1240	2422	1866
ΣLREE	7.85	1.62	17.0	36.3	2000	1140	723	2096	1640
ΣHREE	254	1.18	57.9	437	209	464	484	245	162
Lu _N /La _N	384	2.78	18.0	109	0.15	0.65	1.82	0.11	0.09
Lu _N /Gd _N	16.0	5.73	12.8	17.3	1.04	1.72	4.69	0.53	0.44
Sm _N /La _N	6.36	0.88	1.19	3.36	0.20	0.32	0.30	0.24	0.24

Таблица 24. Содержание главных (мас. %), редких и редкоземельных элементов (ppm) в первичных расплавных включениях в цирконе из Азовского и Ястребецкого массивов

Примечание: курсивом указаны элементы, содержание которых определено на электронном микрозонде. Прочерк - содержание элемента ниже порога определения.

Компоно		Поздні	ие включе	ения осно	вного с	остава		Ястребецкий массив		
КОМПОНЕ		Искусст	венная за	акалка		Приро	одная	Искусственная закал.		
	11-1	29-3	3-1	25-1	3-3	10-3	10-4	14-1		
SiO ₂	37.78	35.90	36.70	42.21	48.4	52.30	51.39	71.23		
TiO ₂	-	-	-	-	-	0.13	0.70	-		
AI_2O_3	11.64	18.90	13.34	6.73	16.6	14.83	15.30	19.08		
FeO	16.94	2.86	1.94	9.82	3.20	6.23	5.92	1.96		
MgO	0.47	0.14	-	0.83	-	0.31	0.28	1.96		
CaO	5.67	13.20	23.62	5.14	16.4	12.99	13.49	1.13		
Na ₂ O	2.95	0.92	-	2.28	-	1.94	2.00	1.49		
K ₂ O	0.25	-	-	3.53	-	2.99	2.79	3.15		
P_2O_5	-	1.54	15.19	-	-	-	-	-		
ZrO_2	6.36	7.99	-	9.88	9.10	2.55	3.70	-		
$LREE_2O_3$	17.94	1.37	9.22	19.23	6.87	-	-	-		
F	-	-	-	-	-	5.73	5.96	-		
Cl	-	-	-	0.35	-	-	-	-		
La	26524	14072	13123	20969	1207	611	645	259		
Ce	58731	30542	25534	42310	2726	1432	1523	655		
Pr	8892	4071	3709	4219	3503	178	187	65.0		
Nd	34613	19399	17141	15477	1617	829	865	252		
Sm	6657	3097	2866	3048	2868	165	174	61.6		
Eu	407	166	161	176	172	14.2	14.4	3.98		
Gd	6996	3469	2557	5522	2679	231	260	104		
Dv	3118	1826	1568	1586	1647	154	152	224		
Ēr	1462	1014	761	1090	888	101	100	373		
Yb	367	793	485	476	544	74.5	70.3	567		
Lu	180	125	108	156	114	13.7	13.3	78.7		
P	5015	32005	32281	1909	5950	179	120	-		
Ca	26389	50505	84469	16957	6280	50720	53350	4204		
Ti	908	23.2	622	41.7	2456	918	953	103		
Sr	215	40.5	20.9	10.5	26.3	29.1	30.4	41.5		
Y	10504	7804	6509	5590	6959	791	877	2258		
Nb	204	12.6	38.1	190	127	364	402	442		
Ba	285	152	163	218	140	26.1	28.6	88.6		
Hf	1115	1725	1852	5382	3796	309	309	2857		
Th	344	409	448	889	610	38.5	39.2	56.5		
U	42.0	18.3	7 30	255	10.3	38.4	39.3	159		
 	5.02	0.21	0.67	1.18	0.35	80.5	89.7	357		
Be	0.45	0.77	0.23	0.20	0.11	0.57	0.54	n.d.		
В	0.03	0.26	1.28	22.8	0.22	1.13	1.31	n.d.		
– H₂O	225	266	258	786	220	1494	1313	n.d.		
F	4.05	9.74	15.0	19718	6.39	52140	51402	n.d.		
Ċ	1 41	-	54.3	4111	26.6	491	518	n.d.		
 Th/U	8 18	22.3	61.3	3 49	59.3	1.00	1 00	0.35		
Fu/Fu*	0.18	0.15	0.18	0.13	0.19	0.22	0.21	0.12		
Ce/Ce*	0.93	0.98	0.89	1 09	1 01	1.05	1.06	1.43		
SREE	14795	78575	68014	95028	6792	3803	4003	2643		
ΣIRFE	12876	68084	59507	82974	5901	3049	3219	1231		
2 HREE	12124	7227	5470	8830	5872	57/	506	1347		
 /	0.07	0 00	0 08	0.07	0.00	0.22	0.20	0.23		
	0.07	0.03	0.00	0.07	0.03	0.22	0.20	0.31		
Sm./Law	0.21	0.23	0.34	0.20	0.34	0.40	0.41	0.41		
OHN/LaN	0.40	0.55	0.00	0.20	0.50	0.40	0.40	0.71		

Таблица 24. Окончание

n.d. - измерение не проведено.

НТ			F	Ранние вклн	очения кисл	юго состав	а		
ипоне		Природна	я закалка			Искус	ственная за	акалка	
Kon	9-1	17-1	21-1	13-1	7-1	12-1	29-1	10-1	5-1
La	0.087085	0.163425	0.307550	0.006518	0.099908	0.000073	0.000514	0.000152	0.000156
Ce	1.556602	12.62038	0.716993	0.219497	0.163011	0.013745	0.058908	0.003611	0.006473
Pr	3.547929	1.017341	0.357648	0.021773	0.140511	0.001629	0.008739	0.000361	0.000252
Nd	4.714906	3.543933	0.354747	0.041860	0.232066	0.007938	0.034322	0.001148	0.001020
Sm	7.723819	12.87039	1.069898	0.114356	0.325347	0.061318	0.276591	0.010310	0.013932
Eu	7.618147	1.372815	3.597465	0.146111	0.321572	0.082780	0.411986	0.025882	0.016729
Gd	6.602582	87.66947	4.008903	0.342123	0.909336	0.197983	0.759482	0.041367	0.061135
Dy	4.881319	246.2923	4.802063	0.381949	2.777399	0.590938	1.585952	0.262032	0.404941
Er	4.698727	377.4090	5.079338	0.443321	4.337888	1.009560	1.914399	0.777710	1.543231
Yb	3.746820	432.2608	4.649949	0.424932	6.242115	1.448443	1.849825	1.827760	3.981675
Lu	4.049963	228.6574	4.966736	0.483966	5.676790	1.658045	1.796775	1.549843	2.794927

Таблица 25. Коэффициенты распределения Kd ^{Zrn/Melt} для редкоземельных элементов

Примечание: нумерация значений Kd соответствует нумерации включений. n.d. - не определялось.

Таблица	25.	Окончание
---------	-----	-----------

 上		Поздни	е включени	1Я ОСНОВНОГ	о состава		Ка по пите	กลางกษุเพ
мпонен		Искус	ственная за	акалка		Природная закалка	данным (Tho 2002, 2	omas et al., 2003)
- S	11-1	29-3	3-1	25-1	3-3	10-3	QIC	TR
La	0.000001	0.000040	0.000009	0.218762	0.001453	0.000235	0.05	0.03
Ce	0.000258	0.000244	0.000391	0.314230	0.002529	0.004925	0.99	0.62
Pr	0.000023	0.000073	0.000046	0.259821	0.001589	0.000289	n.d.	n.d.
Nd	0.000104	0.000173	0.000179	0.279686	0.001622	0.000627	0.50	0.25
Sm	0.000971	0.001750	0.001827	0.389058	0.002439	0.005721	3.56	2.37
Eu	0.002426	0.003710	0.004095	0.425803	0.003434	0.008458	n.d.	n.d.
Gd	0.004571	0.007062	0.009346	0.521683	0.005921	0.019565	n.d.	n.d.
Dy	0.035809	0.049102	0.056080	0.460031	0.026800	0.125409	22.45	26.44
Er	0.142504	0.154000	0.202328	0.552819	0.095382	0.378338	52.72	31.61
Yb	0.830218	0.322942	0.504938	0.864366	0.250905	0.926366	40.63	37.10
Lu	0.245678	0.358243	0.380626	0.714881	0.183826	0.808024	n.d.	n.d.

Таблица 26. Результаты	U-Pb локального	анализа циркона из	сиенитов Ястребецкого массива
,		· 1	1 '

Точка	Характеристика в	²⁰⁶ Pb _c ,	U,	Th,	²³² Th	²⁰⁶ Pb*,	Возраст	Возраст		²⁰⁷ Pb	±,	²⁰⁶ Pb	±,	Dho
анализа	BSE	%	ppm	ppm	²³⁸ U	ppm	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U,млн.лет	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb,млн.лет	D, 70	²³⁵ U	%	²³⁸ U	%	RIIU

20d.1	Светло-серая центральная зона	0.05	1186	392	0.34	311	1716	±29	1765	±9	3	4.54	1.9	0.305	1.8	0.966
25.1	Светло-серая центральная зона	0.05	383	171	0.46	99.2	1702	±30	1791	±15	5	4.55	2.0	0.301	1.9	0.920
20.1	Светло-серая центральная зона	0.06	238	97.9	0.42	60.1	1658	±29	1774	±17	7	4.39	2.1	0.293	1.9	0.902
23.1	Край светло-серой центральной зоны	0.12	710	685	1.00	177	1643	±31	1758	±12	7	4.29	2.0	0.289	1.8	0.945
19.1	Светло-серая часть сильно измененного ядра	0.09	613	91.8	0.15	151	1628	±27	1755	±12	8	4.24	2.0	0.287	1.9	0.939
25.2d	Зональная кайма	0.04	328	132	0.42	80.8	1649	±30	1780	±15	10	4.30	2.1	0.287	2.0	0.922

Кластер точек вблизи верхнего пересечения дискордии

Сильно дискордантные точки вблизи нижнего пересечения дискордии, кластер точек с аномальным содержанием иттрия

20.4	Темно-серая зональная кайма	0.77	1234	716	0.60	103	602	±12	1563	±30	163	1.29	2.5	0.097	1.9	0.756
20d.3	Темно-серая краевая зона	2.03	1583	410	0.27	101	446	±9	1645	±36	262	1.02	2.7	0.073	1.9	0.692
20d.2	Темно-серая краевая зона	4.57	2170	590	0.28	72.2	237	±5	1031	±100	341	0.375	5.3	0.037	1.9	0.359
20.3	Темно-серая зональная кайма	2.21	3460	1078	0.32	104	212	±4	1012	±57	366	0.344	3.4	0.034	1.8	0.547
20.2	Темно-серая зональная кайма	1.32	2956	896	0.31	76.2	184	±4	1047	±54	456	0.303	3.3	0.030	1.9	0.570

Примечание: номер аналитической точки соответствует номеру зерна и кратера в пределах этого зерна (после точки). Ошибки для интервала 1σ. Pbc and Pb* – нерадиогенный и радиогенный свинец, соответственно.1σ – ошибка калибровки стандарта – 0.55%. Изотопные отношения скорректированы по измеренному 204Pb. D, % – Дискордантность: D=100*{[Bospact(207Pb/206Pb)]/[Bospact(206Pb/238Pb)]-1}

Точка анализа	Характеристика в BSE	²⁰⁶ Pb _c , %	U, ppm	Th, ppm	²³² Th ² ³⁸ U	²⁰⁶ Pb*, ppm	Возраст ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U, млн.лет		Возраст ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb, млн.лет		D, %	²⁰⁷ Pb ²³⁵ U	±, %	²⁰⁶ Pb ²³⁸ U	±, %	Rho
	Кластер точек вблизи верхнего пересечения дискордии															
4.1	Край светло-серой центральной зоны	0.78	26.3	5.82	0.23	7.14	1772	±40	1679	±88	-4	4.45	5.40	0.31	2.60	0.47
12.1	Темно-серая центральная зона	0.71	236	225	0.99	65.0	1773	±27	1711	±28	-4	4.59	2.10	0.32	1.50	0.70
3.2	Зональная краевая зона	0.66	93.2	36.7	0.41	25.5	1790	±28	1704	±55	-4	4.56	3.50	0.32	1.70	0.51
6d	Светло-серая центральная зона	0.36	99.1	92.7	0.97	26.6	1756	±30	1709	±40	-2	4.49	2.70	0.31	1.70	0.61
4d	Светло-серая центральная зона	0.12	144	178	1.27	38.6	1747	±29	1773	±23	2	4.65	2.00	0.31	1.50	0.78
12.3	Темно-серая зональная кайма	0.05	1252	744	0.61	331	1733	±23	1781	±9	3	4.62	1.50	0.31	1.40	0.94
9.2	Светло-серая зональная кайма	0.06	399	159	0.41	104	1716	±23	1791	±13	5	4.59	1.60	0.30	1.40	0.89
8.1	Светло-серая центральная зона	0.00	40.1	19.6	0.50	10.9	1782	±33	1852	±37	5	4.94	2.90	0.32	2.00	0.69
6.1	Светло-серая краевая зона	0.00	41.9	21.1	0.52	10.7	1682	±33	1790	±44	6	4.50	3.20	0.30	2.10	0.65
3.1	Светло-серая центральная зона	0.64	62.2	29.8	0.50	15.2	1611	±36	1726	±66	8	4.12	4.30	0.28	2.30	0.54

Таблица 27. Результаты U-Pb локального анализа циркона из сиенитов Азовского массива

Сильно дискордантные точки

9d2	Светло-серая центральная зона	10.58	1546	400	0.27	225	914	±17	1493	±64	65	1.94	3.70	0.15	1.40	0.39
-----	----------------------------------	-------	------	-----	------	-----	-----	-----	------	-----	----	------	------	------	------	------

Примечание: номер аналитической точки соответствует номеру зерна и кратера в пределах этого зерна (после точки). Ошибки для интервала 1 о. Рbc and Pb* – нерадиогенный и радиогенный свинец, соответственно.1 о – ошибка калибровки стандарта – 0.57 %. Изотопные отношения скорректированы по измеренному 204Pb. D, % – Дискордантность: D=100*{[Возраст(207Pb/206Pb)]/[Возраст(206Pb/238Pb)]-1}.

Точка анализа	Характеристика в CL	²⁰⁶ Pb _c , %	U, ppm	Th, ppm	²³² Th ²³⁸ U	²⁰⁶ Pb*, ppm	Возраст ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U, млн. лет		Возраст ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb, млн. лет		D, %	²⁰⁷ Pb ²³⁵ U	±, %	²⁰⁶ Pb ²³⁸ U	±, %	Rho
126-1.1	Светло-серая центральная область	1.08	9.16	38.0	4.28	2.48	1745	±44	1812	±110	4	4.75	6.90	0.31	2.90	0.41
126-1.2	Зональная темно-серая кайма	0.48	15.1	149	10.2	4.03	1737	±36	1720	± 64	-1	4.49	4.20	0.31	2.30	0.56
126-2.1	Светло-серая кайма	0.04	2.82	33.5	12.3	0.79	1821	±72	2390	± 85	31	6.93	6.70	0.33	4.50	0.67
126-3.1	Зональный темно-серый край	1.28	11.5	124	11.1	3.27	1818	±42	1770	±130	-3	4.86	7.40	0.33	2.70	0.36
126-3.2	Темно-серая центральная область	1.15	16.1	250	16.0	4.18	1677	±35	1647	±110	-2	4.15	6.20	0.30	2.40	0.39
126-4.1	Черного цвета центральная область	3.34	66.8	5560	86.0	11.9	1176	±21	1168	±190	-1	2.18	9.80	0.20	2.00	0.20
126-5.1	Темно-серая краевая область	0.28	80.1	334	4.31	21.8	1768	±25	1733	± 33	-2	4.62	2.40	0.32	1.60	0.67

Таблица 28. Результаты U-Pb локального анализа циркона из мариуполитов Октябрьского массива

Примечание: номер аналитической точки соответствует номеру зерна и кратера в пределах этого зерна (после точки). Ошибки для интервала 1σ. Pbc and Pb* – нерадиогенный и радиогенный свинец, соответственно.1σ – ошибка калибровки стандарта – 0.56%. зотопные отношения скорректированы по измеренному 204Pb. D, % – Дискордантность: D=100*{[Bospact(207Pb/206Pb)]/[Bospact(206Pb/238Pb)]-1}.

Компо-	Яс	стребецкі (25 ана	ий массі лизов)	ИB	Δ	азовский (16 ана	Пержанский массив (16 анализов)			
нент	Среднее	Меди- ана	Min	Max	Среднее	Меди ана	Min	Max	Среднее	Меди- ана
La	286	59.5	0.1	1553	171	0.29	0.02	4587	90.4	4.22
Ce	1462	549	12.0	5203	573	14.6	3.82	13295	591	64.8
Pr	196	71.2	0.10	815	46.0	0.29	0.02	1096	78.5	4.37
Nd	1181	376	1.11	5538	195	4.23	0.35	4329	374	25.2
Sm	608	164	2.06	2904	66.3	6.36	0.66	1186	169	24.8
Eu	33.7	10.0	0.06	169	14.8	0.76	0.07	153	5.2	0.58
Gd	992	274	12.5	4698	168	31.3	3.73	2881	237	84.8
Dy	1641	804	74.0	7506	310	108	17.5	2065	622	355
Er	2373	1593	195	9466	581	202	36.2	3998	1089	759
Yb	4008	2947	369	12927	925	303	64.6	6240	2097	1732
Lu	538	422	58.6	1662	134	45.7	9.16	805	303	256
Li	17.3	17.8	2.31	52.3	18.1	7.04	0.06	123	35.4	35.1
Р	333	265	25.0	1242	274	56.2	0.20	2397	563	241
Ca	4784	4525	16.8	15570	425	40.9	5.09	3108	3059	469
Ti	144	66.6	2.49	581	13.1	5.63	0.83	93.9	129	24.2
Sr	236	229	0.42	881	25.3	0.84	0.25	253	133	29.4
Y	22212	10303	965	81498	3447	1018	180	25277	6805	3500
Nb	2115	770	31.9	10368	194	34.5	5.80	2557	274	93.1
Ва	148	124	0.99	691	91.6	1.83	0.43	959	121	11.1
Hf	10185	10045	7010	16251	8511	7029	6063	18371	16688	12037
Th	1409	941	57.5	8149	427	38.6	5.02	3063	1039	961
U	2393	1909	210	7386	673	86.3	17.2	4076	2741	2467
Th/U	0.58	0.46	0.20	2.10	0.47	0.42	0.22	1.47	0.43	0.33
Eu/Eu*	0.11	0.12	0.03	0.24	0.28	0.17	0.12	1.34	0.06	0.06
Ce/Ce*	14.4	1.71	1.40	119	21.0	16.6	1.00	104	3.81	2.40
ΣREE	13319	7651	727	40642	3185	938	137	29303	5655	3086
ΣLREE	3124	994	16.7	11910	986	18.4	4.42	23307	1134	97.6
ΣHREE	9553	6176	708	35031	2118	712	131	13624	4347	3002
LuN/LaN	5129	52.0	5.5	43660	5473	1713	0.23	31628	538	499
LuN/GdN	16.8	15.0	1.20	47.9	27.9	14.4	0.31	368	40.3	17.2
SmN/LaN	50.9	9.00	0.30	358	102.0	19.8	0.34	814	7.96	5.55

Таблица 29. Обобщенные характеристики состава циркона из исследуемых объектов

Компо-	Пержанский массив (16 анализов)		Ок	тябрьски (26 ана)	ій массі тизов)	ИB	Катугинское месторождение (23 анализа)					
нент	Min	Max	Среднее	Меди- ана	Min	Max	Среднее	Меди- ана	Min	Max		
La	0.71	474	3.33	0.30	0.02	38	1.62	0.44	0.04	14.0		
Ce	21.1	2874	269	95.3	1.01	1011	14.6	7.10	0.45	69.5		
Pr	0.98	513	3.11	0.52	0.02	27.9	1.42	0.15	0.01	8.51		
Nd	10.1	2699	27.4	6.9	0.18	234	7.13	0.90	0.04	49.6		
Sm	5.19	993	42.8	12.2	0.33	306	6.17	1.88	0.08	41.6		
Eu	0.08	31.3	9.07	2.36	0.01	65.3	0.42	0.19	0.01	2.38		
Gd	28.2	1286	180	47.4	0.98	912	18.7	7.97	0.38	90.0		
Dy	175	3183	639	221	7.49	3196	156	77.1	11.1	811		
Er	454	4509	986	467	25.9	4786	440	276	46.7	1833		
Yb	690	7580	1334	708	70.5	7430	909	595	76.7	3320		
Lu	103	1008	173	103	12.7	857	130	83.2	9.08	533		
Li	2.86	101	3.22	1.83	0.18	18.5	44.2	27.9	5.70	146		
Р	53.0	3187	192	70.0	3.97	1647	172	108	4.62	754		
Ca	25.0	17096	115	22.7	0.89	1742	30.4	13.7	5.21	321		
Ti	4.13	1242	25.2	2.4	0.29	468	11.8	2.64	0.38	90.7		
Sr	0.90	632	9.81	1.89	0.29	126	2.96	1.46	0.43	28.4		
Y	1938	35599	4491	1907	102	25455	911	585	78.5	3411		
Nb	48.1	2063	183	60.9	8.38	2778	157	95.8	21.7	533		
Ва	1.78	1103	25.2	3.94	0.82	365	4.04	2.52	0.78	17.9		
Hf	9330	30073	7299	6200	4570	13509	11852	12348	5248	20124		
Th	164	3317	897	262	8.07	4690	213	107	8.14	1160		
U	747	7242	28.3	14.5	1.39	101	273	217	6.68	1131		
Th/U	0.15	1.83	45.5	15.4	0.84	318	0.99	0.57	0.24	4.90		
Eu/Eu*	0.01	0.10	0.31	0.30	0.06	0.45	0.11	0.10	0.03	0.19		
Ce/Ce*	1.50	14.6	168	33.8	1.57	1043	10.5	3.34	1.54	73.4		
ΣREE	1613	23294	3667	1605	120	18556	1685	1105	145	6608		
ΣLREE	38.0	6423	303	106	1.69	1043	24.8	8.04	0.66	123		
ΣHREE	1570	17566	3312	1524	118	17180	1654	1086	144	6576		
LuN/LaN	7.00	1631	14431	2412	36.2	88561	10260	1596	57.1	107594		
LuN/GdN	2.90	142	24.9	16.5	4.38	105	142	129	5.14	354		
SmN/LaN	1.80	26.6	448	28.5	1.34	3790	28.9	4.60	0.72	354		

Таблица 29. Окончание