

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ

УДК 549.514.81 + 549.514.91

**УНИКАЛЬНАЯ НАХОДКА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЦИРКОНА В БАДДЕЛЕИТ
(РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ИЧЕТЬЮ, СРЕДНИЙ ТИМАН)**

С.Г. СКУБЛОВ^{1,2}, А.О. КРАСОТКИНА^{2,3}, А.Б. МАКЕЕВ³, О.Л. ГАЛАНКИНА¹, А.Е. МЕЛЬНИК^{2,1}

¹*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
2, Макарова наб., Санкт-Петербург 199034, Россия
e-mail: skublov@yandex.ru*

²*Санкт-Петербургский горный университет,
2, 21-я линия В.О., Санкт-Петербург 199106, Россия
e-mail: krasotkina93@mail.ru*

³*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
35, Старомонетный пер., Москва 119017, Россия
e-mail: abmakeev@igem.ru*

Находки ростовых взаимоотношений бадделеита и циркона редки, они обусловлены существенными различиями в условиях образования этих минералов. При метаморфизме и воздействии на породу флюидов, привносящих кремнезём, возможно реакционное замещение (от частичного до полного) бадделеита цирконом. Противоположная ситуация, когда циркон замещается бадделеитом, чрезвычайно редко встречается в природе. Установлено преобразование циркона из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) с образованием микроагрегатов бадделеита, рутила и флоренсита. Размер самых крупных выделений бадделеита не превышает 10 мкм в поперечнике. Микроагрегаты неравномерно приурочены к кайме циркона толщиной от 10 до 50 мкм, пустотам и трещинам, пронизывающим зерно. Преобразованная кайма циркона (смесь новообразованных минералов) отличается резко повышенным содержанием REE (особенно LREE), Y, Nb, Ca, Ti. Содержание Th и U также увеличивается. Обзор экспериментальных исследований по реакционным взаимоотношениям циркона и бадделеита и единичных природных аналогов позволяет сделать заключение, что наиболее вероятным механизмом преобразования циркона из рудопроявления Ичетью в бадделеит в сростаниях с рутилом и флоренситом было воздействие на циркон высокотемпературных (не менее 500–600°C) щелочных флюидов, транспортирующих высокозарядные элементы (REE, Y, Nb, Ti). Косвенно это подтверждается находками циркона с аномально высоким содержанием Y и REE до 100000 и 70000 ppm соответственно.

Ключевые слова: циркон; бадделеит; рудопроявление Ичетью; Средний Тиман.

**A UNIQUE FINDING OF ZIRCON INTO BADDELEYITE TRANSFORMATION
(THE ICHETJU ORE OCCURRENCE, THE MIDDLE TIMAN)**

S.G. SKUBLOV¹, A.O. KRASOTKINA^{2,3}, A.B. MAKEYEV³, O.L. GALANKINA¹, A.E. MELNIK^{2,1}

¹*Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS (IPGG RAS)
2 nab. Makarova, St. Petersburg 199034, Russia
e-mail: skublov@yandex.ru*

²*Saint-Petersburg Mining University
2 21st Line of Vasilyevsky ostrov, St. Petersburg 199106, Russia
e-mail: krasotkina93@mail.ru*

³*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS
35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia
e-mail: abmakeev@igem.ru*

Findings of the growth relationships between baddeleyite and zircon are rare, due to significant differences in the formation conditions of the minerals. A reaction replacement (partial to complete) of baddeleyite by zircon is possible during metamorphism accompanied by the interaction with high-Si fluids. The opposite situation, when zircon is replaced by baddeleyite, is extremely rare in the nature. Transformation of zircon from polymineral (compound) ore occurrence Ichetju (the Middle Timan) with the formation of microaggregates of baddeleyite, rutile and florencite has been found out. The size of the largest segregations of baddeleyite does not exceed 10 microns in diameter. Microaggregates are unevenly related to the rim of zircon with a thickness of 10 to 50 nm, voids and cracks across the grain. Altered zircon rim (a mixture of newly formed minerals) is characterized by sharply increased composition of REE (especially LREE), Y, Nb, Ca, Ti. The composition of Th and U also increases. An overview of the experimental studies on the reaction between zircon and baddeleyite and single natural analogues allows to make a conclusion that the most likely mechanism of the transformation of zircon from ore occurrence Ichetju to baddeleyite (intergrowth with rutile and florencite) is due to the effect of interaction of primary zircon with high-temperature (higher than 500–600°C) alkaline fluids transporting HFSE (REE, Y, Nb, Ti). This is indirectly confirmed by the findings of zircon with anomalous high composition of Y and REE up to 100000 and 70000 ppm respectively.

Keywords: zircon; baddeleyite; Ichetju ore occurrence; the Middle Timan.

Циркон и бадделеит — два главных минерала циркония, и что особенно важно, они широко используются в геохронологии [3]. В отличие от циркона, присутствующего практически во всех типах пород, бадделеит может кристаллизоваться только в условиях недосыщенности кремнезёмом. Находки ростовых взаимоотношений бадделеита и циркона редки, они обусловлены существенными различиями в условиях образования этих минералов. При метаморфизме и воздействии на породу флюидов, привносящих кремнезём, возможно реакционное замещение (от частичного до полного) бадделеита цирконом [27]. Противоположная ситуация, когда циркон замещается бадделеитом, чрезвычайно редко встречается в природе. В настоящем сообщении рассмотрен уникальный случай преобразования циркона в бадделеит, установленный для циркона из шлиховой пробы ПМ-201 (отобранной с восточной стороны скального обнажения «Золотой Камень» по р. Пижме) из конглобрекчиевого горизонта полиминерального рудопроявления Ичетью на Среднем Тимане.

Характеристика рудопроявления Ичетью. Полиминеральное алмаз-золоторедкоземельно-редкометалльно-титановое рудопроявление Ичетью представляет собой горизонт пород со сложной пятнисто-струйчато-линзовидной морфологией тел и выдержанной мощностью от 0,2 до 1,5 м. Породы рудопроявления представлены светло-серыми кварцевыми песчаниками, гравелитами, конгломератами и конглобрекчиями, залегающими между двумя мощными толщами в основании среднедевонской пижемской свиты мономинеральных кварцевых песчаников и выше рифейской ильменит-лейкоксен-кварцевой титаносной толщи Пижемского месторождения, Средний Тиман [8, 12].

Породы рудопроявления отличаются разнообразием минерального состава. В их составе диагностировано более 50 минералов, главные из которых: кварц, рутил, анатаз, ниобиевый рутил, ильменит, циркон, монацит, колумбит, гранаты, хромшпинелиды, турмалин, ставролит, золото с примесью серебра, кривогранные алмазы ураль-

ско-бразильского типа [12]. Среди этого минерального разнообразия в ряде шлиховых проб во фракции (+0,10 — +0,25 мм) циркон составляет более 50, а во всей пробе от 10 до 60 мас. % от минерального состава тяжелого шлиха и представляет промышленный интерес.

Проблема генезиса и связанная с ней проблема возраста оруденения являются открытыми. На ранних этапах исследования была высказана гипотеза о россыпной природе Пижемского месторождения и сопряжённого с ним рудопроявления Ичетью. По мнению авторов настоящей работы, Пижемское циркон-титановое месторождение и полиминеральное проявление Ичетью имеют эндогенное происхождение [8, 13]. Пижемское месторождение по форме рудных тел, имеющих пространственную связь с глубинными разломами, напоминает кальдеру, заполненную песчано-глинистым материалом. Инициатором и движущим фактором образования месторождения могло быть глубинное внедрение неопротерозойских базальтоидов или собственно лампрофиров, аналоги которых керсантит-спессартитового ряда широко распространены в соседней Четласской гряде [10], и их взаимодействие с метеорными водами. Последнее, образуя агрессивный водяной пар, разрушали лампрофиры (нахождение которых предполагается на некоторой глубине под Пижемским месторождением, аналогичных по составу четласским — возможного источника титана Пижемского месторождения) и выносили продукты их разрушения в кальдеру. Доказательством того, что протолитом титановых руд были именно лампрофиры, а не подстилающие глинистые сланцы, являются результаты изучения типоморфных особенностей породообразующих и акцессорных минералов обоих объектов, в том числе циркона и рутила [6, 8—15, 17].

Методика исследования. Химический состав минералов на уровне главных элементов определён методом SEM-EDS в ИГГД РАН (аналитик О.Л. Галанкина) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200. Шайба с зерном цир-

кона напылялась углеродом. Точечные определения состава минералов выполнялись с использованием электронного луча с ускоряющим напряжением 20 кВ и током 1 нА, размер пятна составлял 2–3 мкм. Время накопления каждого спектра 35 с, в качестве стандартов использовались природные минералы, чистые оксиды и металлы. Для коррекции матричного эффекта применялся алгоритм ZAF.

Содержание редкоземельных (REE) и редких элементов в цирконе определялось на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН (аналитики С.Г. Симакин, Е.В. Потапов) по методике, приведённой в [21]. Размер исследуемого на ионном микрозонде участка циркона не превышал в диаметре 15–20 мкм; относительная ошибка измерения для большинства элементов составляла 10–15 %; порог обнаружения элементов в среднем равнялся 10 ppb. При построении спектров распределения REE состав циркона нормировался на состав хондрита CI [32].

Результаты и их обсуждение

При исследовании на электронном микроскопе в кайме крупного (до 1000 мкм в поперечнике) зерна циркона из шлиховой пробы ПМ-201 из поли-

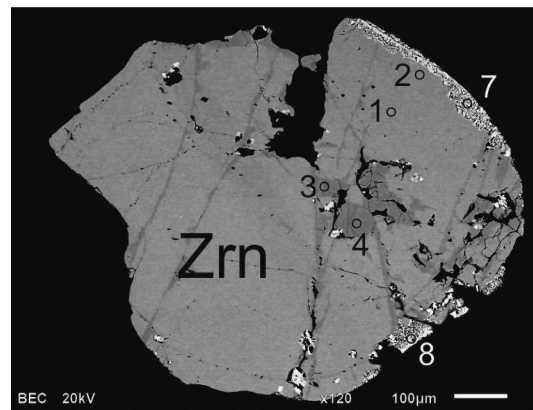


Рис. 1. Изображение в режиме BSE зерна циркона с каймой, сложенной микроагрегатами бадделита, рутила и флоренсита

минерального рудопроявления Ичетью нами было установлено образование микроагрегатов (симплектитов) бадделита, рутила и флоренсита (рис. 1). Флоренсит в пределах рудопроявления Ичетью является индикатором вторичных изменений монацита и даже встречается в виде плёнок на алмазе [15]. Размер самых крупных выделений бадделита не превышает 10 мкм в поперечнике (рис. 2, табл. 1). Микроагрегаты неравномерно приурочены к кай-

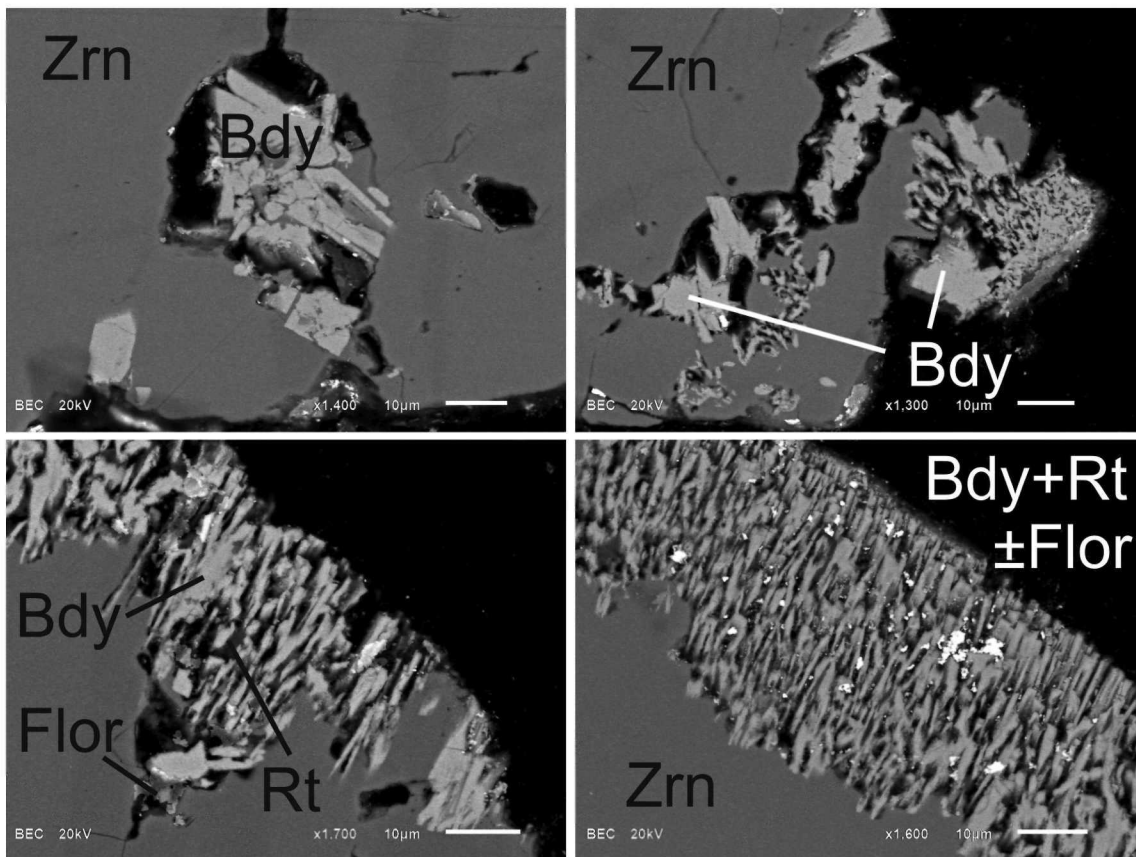


Рис. 2. Увеличенные фрагменты изображения каймы циркона, сложенной микроагрегатами бадделита, рутила и флоренсита

Таблица 1

Химический состав (мас. %) и коэффициенты в формулах бадделита

Компонент	Анализ									
	001	002	004	018	031	036	037	028	040	014
TiO ₂	—	1,15	—	1,17	1,23	0,16	0,49	1,85	—	2,17
FeO	—	—	—	0,45	—	—	0,31	0,91	—	0,86
ZrO ₂	99,20	97,20	98,33	97,81	98,72	99,8	98,51	96,12	99,77	96,28
HfO ₂	0,80	1,65	1,67	0,57	0,05	0,04	0,69	1,12	0,23	0,69
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Число атомов в формуле в расчете на два атома кислорода										
Ti	—	0,02	—	0,02	0,02	—	0,01	0,03	—	0,03
Fe ²⁺	—	—	—	0,01	—	—	0,01	0,02	—	0,01
Zr	1,00	0,98	0,99	0,97	0,98	1,00	0,98	0,95	1,00	0,97
Hf	—	0,01	0,01	—	—	—	—	0,01	—	—

Примечание. Прочерк — содержание ниже предела обнаружения. Микрозондовые анализы рутила и флоренсита по причине размера зёрен в несколько микрометров отражают состав смеси этих минералов с минералом матрицы — цирконом, поэтому здесь они не приводятся. Коэффициенты в формуле рассчитаны по [5].

ме циркона толщиной от 10 до 50 мкм, пустотам и трещинам, пронизывающим зерно. В целом для рутила (в большей степени) и бадделита характерна шестоватая форма кристаллов, ориентированная по удлинению перпендикулярно границе зерна циркона.

В зерне циркона по BSE (обратно рассеянные электроны) изображению помимо каймы устанавливается гетерогенность строения, заключающаяся в развитии системы тонких полос и прожилков тёмного оттенка (рис. 1). В основном эти вторичные прожилки приурочены к системам трещин, и в

Таблица 2

Содержание редкоземельных и редких элементов (ppm) в цирконе и продукте его преобразования

Компонент	Анализ					
	1	2	3	4	7	8
La	0,35	0,11	1,71	0,33	0,19	562
Ce	10,0	8,61	13,3	2,49	11,9	1807
Pr	0,33	0,26	0,60	0,08	0,27	181
Nd	3,68	2,81	5,29	0,38	3,84	747
Sm	4,75	3,83	6,53	0,55	5,68	217
Eu	2,66	2,16	3,15	0,21	2,97	102
Gd	17,8	16,9	22,7	1,89	24,3	361
Dy	55,5	51,7	57,3	7,45	78,8	483
Er	81,8	79,8	83,9	18,3	127	397
Yb	137	133	138	47,1	202	545
Lu	19,9	19,6	20,6	7,87	29,9	71,4
Li	11,2	8,54	10,1	0,92	12,5	8,80
Ca	69,9	31,4	53,4	39,9	34,9	1876
Ti	46,9	30,6	41,6	27,7	34,2	104481
Sr	1,54	0,84	3,99	0,86	b.d.l.	b.d.l.
Y	520	478	524	91,3	701	2609
Nb	182	110	119	62,0	75,1	11662
Hf	3885	4075	3953	3819	6021	5276
Th	382	368	457	15,5	542	1340
U	335	335	348	41,5	511	1690
Th/U	1,14	1,10	1,31	0,37	1,06	0,79
Eu/Eu*	0,88	0,82	0,79	0,63	0,77	1,11
Ce/Ce*	7,15	12,5	3,18	3,77	12,9	1,37
ΣREE	334	319	353	86,6	488	5473
ΣLREE	14,4	11,8	20,9	3,27	16,2	3297
ΣHREE	312	301	322	82,6	463	1857
Lu _N /La _N	550	1750	116	232	1547	1,22
Lu _N /Gd _N	9,06	9,43	7,35	33,6	9,93	1,60
Sm _N /La _N	21,8	56,7	6,10	2,69	48,9	0,62

Примечание. Положение точек анализа соответствует рис. 1; b.d.l. — содержание элемента ниже порога чувствительности.

местах скопления трещин и пустот в цирконе образуют изометричные зоны («желваки»), достигающие 50 мкм в поперечнике. Как показывает опыт исследования геохимии циркона, изменение оттенка какого-либо домена и/или генерации циркона в BSE изображении непременно фиксируются изменением состава редких элементов в отличающихся по оттенку доменов циркона. Тёмные в BSE участки и зоны изменения циркона, как правило, содержат значительное количество не формульных для циркона редких элементов, превышающее их содержание в более светлых неизменённых участках того же циркона (например, [19]). В данном случае, при сравнении состава основной части циркона светло-серого оттенка (точки 1 и 2, рис. 1) и циркона тёмно-серого оттенка в укрупнённых доменах, приуроченных к скоплению трещин (точки 3 и 4), закономерных различий в содержании редких элементов не наблюдается (табл. 2). В точке 3 практически такой же состав редких элементов, как и в точках 1 и 2. Циркон в точке 4, напротив, содержит в разы меньшее количество редких элементов, чем в точках 1–3 (табл. 2). Спектр распределения REE в цирконе в точке 4 в среднем на полпорядка обеднён всеми REE, по сравнению с точками 1–3, сохраняя при этом такой же профиль распределения REE (рис. 3). Спектр REE для точек 1–4 в целом отвечает типичному дифференцированному от лёгких к тяжёлым REE распределению в цирконе магматического генезиса [30]. Слабо выраженная отрицательная Eu-аномалия и умеренно проявленная положительная Ce-аномалия характерны для циркона из щелочных пород. Например, подобные спектры были установлены для циркона из сиенитов Рябинового массива Южной Якутии [24]. Единственное отличие, которое характеризует тёмные в BSE участки циркона, это еще более ре-

дуцированная Ce-аномалия (Ce/Ce^* в среднем составляет 3,48, в сравнении с 9,81 для светлых участков, табл. 2) и выположенный характер спектра REE (отношение Lu_N/La_N составляет в среднем 174 и 1150, соответственно). Ростовая зональность (по сопоставлению состава в точках 1 и 2) в основной части циркона со светло-серым оттенком в BSE не проявлена.

Содержание редких элементов в двух проанализированных точках каймы циркона (точки 7 и 8, табл. 2) значительно отличается. При анализе на ионном зонде в кратер диаметром около 20 мкм заведомо попадает смесь минералов — циркона и замещающих его фаз, точное соотношение которых учесть невозможно. Среди новообразованных минералов методом электронной микроскопии были достоверно диагностированы: бадделлит, рутил, флоренсит. Однако нельзя исключать присутствие иных по составу микровключений. Состав точки 7 незначительно отличается по содержанию редких элементов от точек циркона, не затронутых преобразованием (точки 1–4, табл. 2). Необходимо отметить умеренное повышение содержания Y, Hf, Th и U в точке 7. Спектр распределения REE в точке 7 в значительной степени совпадает со спектрами распределения REE в других точках циркона. Известно, что рутил практически не содержит REE; бадделлит, как правило, содержит меньшее, чем циркон, количество REE (данные С.Г. Скублова и др., [22]); а флоренсит содержит в своем составе преимущественно легкие REE, что непременно будет заметно при построении спектров REE. Поэтому идентичность спектров REE в кайме и внутренней части циркона можно объяснить либо незначительным количеством новообразованных минералов в точке 7, либо эффектом наследования «чуждого» распределения редких элементов, наблюдаемом при метасоматическом замещении одного минерала другим [16]. В последнем случае новообразованные бадделлит и флоренсит (?), неравновесно замещая циркон, наследуют входящие в циркон элементы-примеси, «не успевая» привести их количество в соответствие с закономерным для новообразованных минералов уровнем содержания этих элементов-примесей.

Кайма циркона в точке 8 (рис. 1) отличается резко повышенным содержанием REE (особенно LREE), Y, Nb, Ca, Ti. Естественно, что анализ в точке 8 является интегрированным для исходного циркона и новообразованных фаз, среди которых диагностированы бадделлит, рутил, флоренсит и допускается наличие микровключений других минералов. Повышенное содержание Ti (до 10,4 мас. %, табл. 2) и Nb (до 1,1 мас. %) можно объяснить образованием ниобиевого рутила, характерного для рудопроявления Ичетью [6, 9]. Аномально повышенное содержание других несовместимых для циркона элементов в кайме циркона требует их

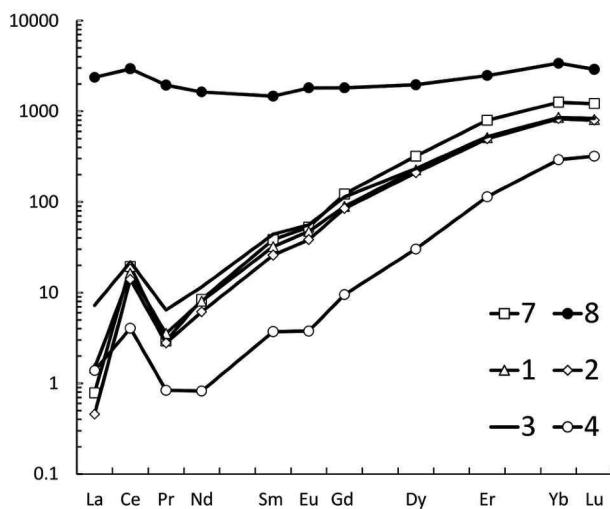


Рис. 3. Спектры распределения REE, нормированные на состав хондрита CI, для циркона (точки 1–7) и продукта его преобразования (точка 8)

стороннего источника, например, поступления с флюидом. Так, суммарное содержание REE в точке 8 больше в 20 раз, чем в исходном цирконе, Y — в 6,5 раз, Ca — почти в 40 раз. Содержание Th и U также заметно увеличивается. Особенно стоит отметить увеличение как в точке 8, так и в точке 7, содержания Hf — инертного при преобразованиях циркона элемента [1]. В точках 1—4 содержание Hf составляет в среднем 3930 ppm, в точках 7 и 8 — 5650 ppm (табл. 2). Такое низкое содержание Hf в исходном цирконе предполагает его поступление из щелочных или щелочно-ультраосновных пород, что согласуется с предположением о лампрофирах как источнике рудного вещества для рудопроявления Ичетью [8, 10].

Прежде чем перейти к обсуждению процессов, ответственных за преобразование циркона в бадделит с явно выраженным увеличением содержания несовместимых, в особенности высоkozарядных, элементов, рассмотрим наиболее типичные случаи взаимоотношения главных минералов циркония — циркона и бадделита. Как отмечалось выше, их совместное присутствие, особенно ростовое взаимоотношение, достаточно редко встречаются в природе [27]. В отличие от циркона, который кристаллизуется в горных породах широкого спектра (за исключением ультрабазитов, как полагает ряд исследователей), бадделит кристаллизуется в породах, недосыщенных кремнеземом — ультраосновных и части основных пород, а также в щелочных и щелочно-ультраосновных породах [3].

Среди ростовых взаимоотношений бадделита и циркона наиболее часто встречается ситуация, когда бадделит замещается цирконом. Этот процесс описывается реакцией $ZrO_2 + SiO_2 = ZrSiO_4$ и проявляется при метаморфизме и воздействии на породу флюидов, привносящих кремнезем. При этом происходит реакционное замещение, от частичного до полного, бадделита цирконом. Именно благодаря этому процессу и затруднено использование бадделита в качестве геохронометра магматических пород [3]. Довольно часто реликты замещённого бадделита не сохраняются или с трудом диагностируются в составе новообразованного циркона. На рис. 4, а показан сохранившийся реликт бадделита (чёрный при катодной люминисценции (CL) участок размером 20×5 мкм вблизи вершины обломка зерна циркона) в цирконе из метагаббро района Красной губы в Беломорском подвижном поясе, подвергшийся интенсивному метаморфизму палеопротерозойского возраста [18]. Такие реликты бадделита были обнаружены только в пяти зёрнах циркона из нескольких десятков выделенных. Замещающий бадделит циркон имеет крайне необычный для циркона магматического и/или метаморфического генезиса облик — мелкозернистую структуру типа сыпи, подчеркнутую разным оттенком составных частей в CL изображении. Та-

кая структура характерна для циркона гидротермально-метасоматического типа [30].

Близкое к паритетному соотношение бадделита и развивающегося по нему циркона было установлено в карбонатитах Тикшеозерского массива Северной Карелии [22]. Циркон замещает бадделит по трещинам, пронизывающим все зерно бадделита (рис. 4, б). Наиболее интенсивно замещение проявлено в краевых зонах бадделита, в которых исходного минерала практически не остается. В правой верхней части рисунка изображен фрагмент зерна бадделита из тех же карбонатитов, уже практически полностью замещенного цирконом.

Свидетельства обратной реакции, когда бадделит развивается по циркону, крайне редко документированы предшествующими исследованиями. Замещение каймы циркона бадделитом было установлено в кимберлитах, испытавших мантийный метасоматоз [23, 29, 31]. При этом в размере и ориентировке новообразованного бадделита наблюдается определенная зональность — в кайме на границе с цирконом бадделит мелкозернистый и хаотично ориентированный, далее — среднезер-

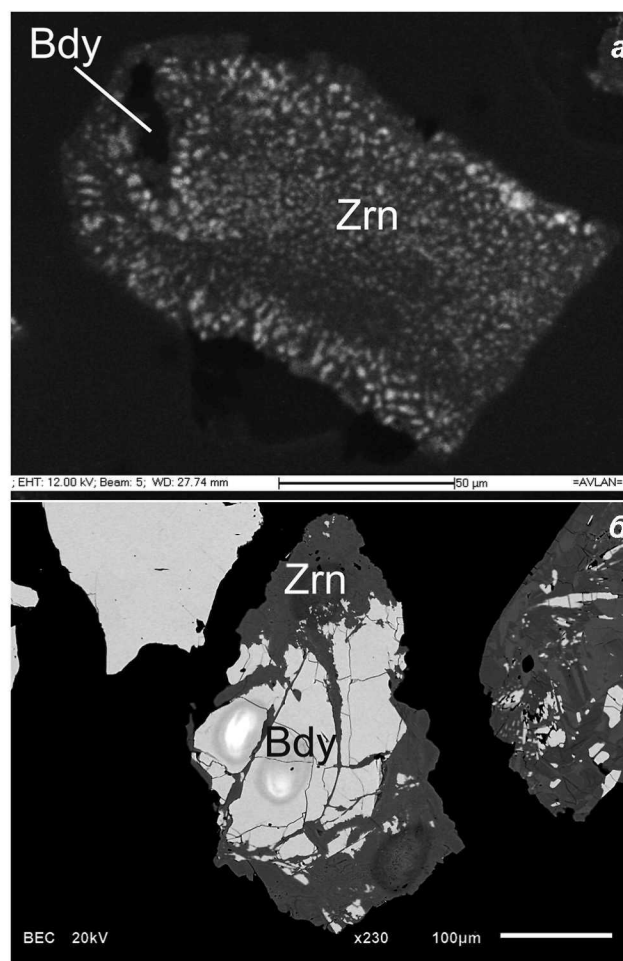


Рис. 4. Примеры преобразования бадделита в циркон: а — в метагаббро района Красной губы Беломорского подвижного пояса, CL изображение; б — в карбонатитах Тикшеозерского массива Северной Карелии, BSE изображение

нистый бадделейт и ориентированный по удлинению преимущественно перпендикулярно границе с цирконом, на краю каймы размерность бадделейта понижается, ориентировка исчезает. Такая зональность отражает взаимодействие циркона с метасоматизирующим флюидом [29]. Аналогичный характер преобразования циркона в бадделейт был экспериментально воспроизведён при воздействии на циркон щелочных флюидов при T от 600 до 800–900°C [25, 28, 33].

Кристаллизация бадделейта в цирконе из Азовского Zr-REE месторождения в сиенитах, не содержащих нефелин, обусловлена воздействием на циркон силикатного расплава с низким содержанием SiO_2 (43–46 мас. %) и потоками высокотемпературного флюида, содержащего воду и углекислоту [35]. При этом бадделейт образует со стеклом характерные мелкозернистые (не более 5–10 мкм) графические срастания: либо внутри расплавных включений стекла в цирконе, либо в краевой зоне циркона, куда проникал расплав. Поскольку новообразованный бадделейт расположен исключительно в анклавах расплава, сохранившихся в виде стекла внутри кристаллов циркона, то это реакция образования бадделейта несколько отличается от рассмотренных выше, поскольку циркон служил лишь источником циркония, а сама кристаллизация бадделейта происходила уже вне циркона.

Образование бадделейта по циркону, установленное для гранатов массива Миндяк на Южном Урале [7], авторы связывают с процессами десиликации при родингитизации гранатовых пироксенитов и гранатов. Детальное изучение позволило авторам установить редкие зёрна, в которых реакция метасоматического замещения циркона бадделейтом и силикатами не прошла до конца. При замещении пластинки бадделейта врастают с края в кристалл циркона, постепенно замещая его полностью.

Экспериментальные работы, моделирующие рассмотренное выше замещение циркона бадделейтом при образовании родингитов [2], показали, что циркон может замещаться бадделейтом по реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{ZrSiO}_4 = \text{MgSiO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. После выдержки кристаллов циркона в расплаве базальта в течение 2 ч при 1350°C в них образовалась кайма толщиной до 100 мкм, сложенная закономерными срастаниями кристаллов бадделейта и пироксена. Равновесие в этой реакции, по данным авторов, зависит от температуры и парциального давления воды. При 500°C равновесие смещено вправо, при 600°C процесс идёт в обратном направлении [2].

Таким образом, в природных объектах ранее были достоверно задокументированы всего три, отличающиеся по геологической обстановке, находки преобразования циркона в бадделейт. Реакционное взаимоотношение циркона и бадделейта

также было воспроизведено в ряде экспериментальных работ.

При P – T параметрах 2 кбар и 450–750°C экспериментально было установлено инконгруэнтное растворение циркона в кварц-недосыщенном флюиде при варьирующей щелочности флюида от нейтральной до щелочной среды (0; 0.1; 1 m NaOH). При этом растворение циркона сопровождалось образованием на нём каймы бадделейта [25], внешне весьма похожей на кайму, наблюдаемую нами в цирконе из рудопроявления Ичетью. Термодинамические расчёты реакций с использованием констант растворимости циркона, бадделейта и кварца с учетом pH среды, проведённые в [25], избавляют нас от повторных действий и позволяют провести P – T –pH оценку природного процесса образования бадделейта по циркону в проявлении Ичетью.

При более высокотемпературных экспериментах (900°C) и флюиде, содержащем $\text{Ca}(\text{OH})_2$, также было установлено образование включений бадделейта в реакционной зоне между неизменённым и изменённым цирконом [28]. Избыток Ca во флюиде приводит к образованию CaSiO_3 , понижающего активность кремнезёма во флюиде, и делает бадделейт стабильным в присутствии циркона и нормативного кварца.

Низкие термодинамические параметры образования бадделейта по циркону при родингитизации гранатовых пироксенитов [7] не согласуются с рассмотренными выше результатами экспериментов. Поэтому образование бадделейта именно при родингитизации не очевидно. Вполне вероятно, что замещение циркона бадделейтом произошло в условиях фазы метаморфизма предшествующей родингитизации. Детальное исследование родингитов в офиолитах Центральных Альп позволило соотнести образование цирконолита (минерала циркония, как и бадделейт, характерного для недосыщенных кремнезёмом пород) по циркону в результате реакции $\text{ZrSiO}_4 + 2\text{FeTiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{CaTi}_2\text{ZrO}_7 + 3\text{SiO}_2 + \text{MgO} + 2\text{FeO}$ с высокотемпературным умеренно барическим (700°C и 6–7 кбар) метаморфизмом [34]. Экспериментальное моделирование замещения циркона бадделейтом по реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{ZrSiO}_4 = \text{MgSiO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [2] вряд ли корректно распространять на процессы родингитизации и серпентинизации, поскольку температура закалки продуктов эксперимента составляла 1350°C, а температурный диапазон равновесия реакции, по данным авторов, соответствует интервалу 500–600°C. При этом известно, что дегидратация брусита проходит при значительно более низкой температуре 380–460°C [4]. Кроме того, полученный в результате эксперимента по реакционному замещению циркона агрегат бадделейта с пироксеном не имеет прямых природных аналогов.

Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование растворимости высокозарядных элементов (в том числе и циркония) в водных флюидах при 890°C и 14 кбар [26] указывает на значительное повышение растворимости циркона при увеличении солёности флюида (в 3 раза) и добавке в раствор 4,5 вес. % альбита (увеличение растворимости циркона в 5 раз).

Таким образом, обзор экспериментальных исследований по реакционным взаимоотношениям циркона и бадделеита и единичных природных аналогов позволяет сделать заключение о том, что наиболее вероятным механизмом преобразования циркона из рудопроявления Ичетью в бадделеит в сростаниях с рутилом и флоренситом было воздействие на циркон высокотемпературных (не менее 500–600°C) щелочных флюидов, транспортирующих высокозарядные элементы (REE, Y, Nb, Ti). Косвенно это подтверждается находками в прояв-

лении Ичетью циркона с аномально высоким содержанием Y и REE до 100000 и 70000 ppm соответственно [14]. Краевые плёночные агрегаты замещения циркона бадделеитом подобны часто встречающимся плёнкам ксенотима на цирконе, вероятно, они образуются при близких P – T параметрах гидротермальных процессов и могут быть использованы как индикаторы и поисковые признаки алмазоносных пород [20]. Уникальная находка преобразования циркона в бадделеит не согласуется с принимаемой до сих пор рядом исследователей россыпной гипотезой образования рудопоявления, но подтверждает точку зрения авторов об участии высокотемпературных флюидов в образовании золотоалмаз-редкоземельно-редкометалльно-титановой минерализации рудопоявления Ичетью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-35-50003 и 16-05-00125).

ЛИТЕРАТУРА

- Алфимова Н.А., Матреничев В.А., Зингер Т.Ф., Скублов С.Г. Геохимия цирконов из протерозойской коры выветривания гранитоидов Северной Карелии // Докл. РАН. 2011. Т. 438. № 1. С. 101–104.
- Анфилов В.Н., Краснобаев А.А., Рыжков В.М., Вализер П.М. Замещение циркона бадделеитом как возможный механизм образования зональных кристаллов циркона в ультрабазитах // Докл. РАН. 2017. Т. 475. № 6. С. 676–679.
- Баянова Т.Б. Бадделеит — перспективный геохронометр щелочного и базитового магматизма // Петрология. 2006. Т. 14. № 2. С. 203–216.
- Брянчанинова Н.И., Макеев А.Б., Боева Н.М. Возможности современного термографического метода для изучения серпентинов // V Межд. конф. Ультрамафит-мафитовые комплексы: Геология, строение, рудный потенциал. (Гремячинск 2–6 сентября 2017 г.) Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2017. С. 65–68.
- Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2014. 133 с.
- Красоткина А.О., Мачевариани М.М., Королев Н.М., Макеев А.Б., Скублов С.Г. Типоморфные особенности ниобиевого рутила из рудопоявления Ичетью (Средний Тиман) // Записки РМО. 2017. № 2. С. 88–100.
- Кузнецов Д.В., Мукатова А. Образование бадделеита при десицикации циркона в родинитизированных высокобарических гранатитах массива Миндяк на Южном Урале // ЕЖЕГОДНИК-2012, Тр. ИГГ УрО РАН. 2013. Вып. 160. С. 224–228.
- Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1. С. 24–49.
- Макеев А.Б., Борисовский С.Е. Типоморфизм и источники титановых и ниобиевых минералов проявления Ичетью, Средний Тиман // Изв. вузов. Геология и разведка. 2013. № 2. С. 30–37.
- Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Лампрофиты Тимана // Региональная геология и металлогения. 2009. № 37. С. 51–73.
- Макеев А.Б., Вирюс А.А. Монацит проявления Ичетью (состав, морфология, возраст) // Изв. вузов. Геология и разведка. 2013. № 3. С. 10–15.
- Макеев А.Б., Дудар В.А. Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.
- Макеев А.Б., Красоткина А.О., Скублов С.Г. Геохимия и U-Pb возраст циркона Пижемского титанового месторождения (Средний Тиман) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 5. С. 3–17.
- Макеев А.Б., Скублов С.Г. Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение // Геохимия. 2016. № 9. С. 821–828.
- Макеев Б.А., Макеев А.Б. Редкоземельные и стронциевые алюмофосфаты Вольско-Вымской гряды (Средний Тиман) // Записки РМО. 2010. № 3. С. 95–102.
- Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 2005. 147 с.
- Скублов С.Г., Красоткина А.О., Макеев А.Б., Галанкина О.Л., Мельник А.Е. Уникальная находка преобразования циркона в бадделеит (рудопоявление Ичетью, Средний Тиман) // Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб., 2017. Т. 1. С. 313–315.
- Скублов С.Г., Мельник А.Е., Марин Ю.Б., Березин А.В., Богомолов Е.С., Ишмурзин Ф.И. Новые данные о возрасте (U–Pb, Sm–Nd) метаморфизма и протолита эклогитоподобных пород района Красной губы, Беломорский пояс // Докл. РАН. 2013. Т. 453. № 3. С. 319–325.
- Скублов С.Г., Седова И.С., Глебовицкий В.А., Гембицкая И.М., Саморукова Л.М. Особенности геохимии цирконов из мигматитов Нимырьского блока Алданского щита // Геохимия. 2010. № 12. С. 1320–1329.
- Соболев В.К., Макеев А.Б., Кисель С.И., Брянчанинова Н.И., Филиппов В.Н. Новые индикаторные признаки пород, вмещающих кимберлиты. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 60 с.
- Федотова А.А., Бибикина Е.В., Симакин С.Г. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // Геохимия. 2008. № 9. С. 980–997.
- Франц Н.А., Скублов С.Г., Родионов Н.В., Лохов К.И. Минералы циркония в карбонатах Тикшеозерского массива (Северная Карелия) // XXX Международная конференция «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма», Школа «Щелочной магматизм Земли». Москва, 16–17 сентября 2013. М.: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 25.
- Цымбал С.Н., Кременецкий А.А., Соболев В.Б., Цымбал Ю.С. Минералы циркония из кимберлитов Новолаздинских трубки и дайки (юго-восток Украинского щита) // Минерал. журн. 2011. Т. 33. № 1. С. 41–62.
- 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.
- Ayers J.C., Zhang L., Luo Y., Peters T.J. Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. Vol. 96. P. 18–28.

26. Bernini D., Audetat A., Dolejs D., Keppler H. Zircon solubility in aqueous fluids at high temperatures and pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. Vol. 119. P. 178–187.
27. Harlov D. Fluids and geochronometers: charting and dating mass transfer during metasomatism and metamorphism // *J. Indian Inst. Sci.* 2015. Vol. 95. P. 109–124.
28. Harlov D.E., Lewerentz A., Schersten A. Alteration of zircon in alkaline fluids: Nature and experiment // *Goldschmidt 2012 Conference Abstracts. Mineral. Mag.* 2012. Vol. 76. P. 1813.
29. Heaman L.M., LeCheminant A.N. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO₂) // *Chem. Geol.* 1993. Vol. 110. P. 95–126.
30. Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // *Rev. Min. Geochem.* 2003. Vol. 53. P. 27–62.
31. Kinny P.D., Dawson J.B. A mantle metasomatic injection event linked to late Cretaceous kimberlite magmatism // *Nature*. 1992. Vol. 360. P. 726–728.
32. McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chem Geol.* 1995. Vol. 120. P. 223–253.
33. Rizvanova N.G., Levchenkov O.A., Belous A.E., Bezmen N.I., Maslenikov A.V., Komarov A.N., Makeev A.F., Levskiy L.K. Zircon reaction and stability of the U-Pb isotope system during interaction with carbonate fluid: experimental hydrothermal study // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 139. P. 101–114.
34. Stucki A., Trommsdorff V., Gunther D. Zirconolite in metarodinites of Penninic Mesozoic ophiolites, Central Alps. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 2001. Band 81. P. 257–265.
35. Voznyak D.K., Chernysh D.S., Melnikov V.S., Ostapenko S.S. Baddeleyite segregations in zircon of the Azov zirconium-rare-earth deposit (Ukrainian Shield) // *Mineralogia*. 2013. Vol. 44. P. 125–131.