

О ПРИЧИНАХ ЗАНИЖЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЦИРКОНИЯ В НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЯХ ЭКЛОГИТОВ МАКСЮТОВСКОГО КОМПЛЕКСА

В данной работе рассматриваются геохимические особенности отдельных разновидностей эклогитов Максютковского эклогит-глаукофан-сланцевого комплекса (ММК) и возможные причины отсутствия циркония (при наличии гафния) в некоторых типах эклогитовых пород.

В статье по сравнительному геолого-петрологическому анализу эклогитов ММК [Салихов, Алексеев, 2009] эклогитовые породы подразделены на три петрологических типа: сопоставимые с кварцевыми толеитами; близкие к щелочным базитам; отвечающие гиперстеновым базитам. По микроэлементному составу первые две разновидности отличаются от третьей относительно высокими концентрациями Zr, щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Содержание Hf, неизменного спутника циркония, во всех эклогитах сравнительно невысоко.

Общее представление о содержании отдельных компонентов (элементы подгруппы титана, редкоземельные элементы, щелочные, щелочноземельные, марганец) в отдельных разновидностях эклогитов комплекса можно составить из данных, приведенных в таблице.

Особое внимание привлекают к себе глаукофанизированные высокотитанистые «бесциркониевые» эклогиты с небольшим количеством элементов подгруппы титана (Hf, Nb, Ta, Y, Th) и близким к нулю — циркония. Кроме того, они характеризуются минимальным содержанием Rb, Cs, K, Sr, Ba, тогда как содержание Ti и Mn, напротив, повышено.

Для выяснения возможных причин исключительно низких содержаний циркония в некоторых из рассматриваемых эклогитов было целесообразно обратиться к физико-химическим свойствам циркония и его минеральных форм.

В целом особенности пространственного распределения Zr и его аналогов в метаморфических породах зависят от геодинамических обстановок, специфики метаморфизма, P-T условий. Как отмечается в многочисленных статьях и монографиях разных авторов (А.А. Алексеев, А.И. Белковский, В.В. Бутин, П.М. Вализер, Н.И. Волкова, Н.Л. Добрецов, О.А. Захаров, А.П. Казак, В.И. Ленных, А.И. Русин и др.), степень и характер метаморфизма ММК очень изменчивы по параметрам: выделяются высоко- и низкобарные этапы, значительные температурные градиенты, что подтверждается большим разнообразием минерального состава пород комплекса. Поэтому возможно активное

развитие тенденций выноса либо привноса отдельных элементов. В частности, значительное изменение содержаний циркония — накопление или обеднение им — обусловлено как образованием легколетучих соединений, так и изоморфным замещением (для циркония характерен изоморфизм с гафнием, ниобием, танталом, редкоземельными элементами, железом и кальцием). Распространены также включения циркона и дисперсная форма вхождения циркония в породы (в виде неструктурных примесей).

Цирконий широко рассеивается во многих минералах, являющихся типоморфными для метаморфических пород комплекса и содержится, кроме цирконов, в пироксенах, амфиболах, слюдах, предположительно в оксидной форме, обогащены им гранаты из щелочных пород. Постоянно присутствует цирконий в магнетите, рутиле, титаномагнетите, ильмените, сфене и других.

Цирконий — типичный элемент подгруппы титана — легко образует высокоустойчивые, но легколетучие комплексы с галогенидами, особенно со фтором. Вместе с другими газообразными компонентами: CO₂, Cl₂, H₂, H₂O, галогениды циркония легко переходят во флюидную фазу, образующуюся при дегазации магматических расплавов либо стрессовых нагрузках. Образование минеральных форм циркония (в основном это каркасные или островные силикаты) напрямую зависит от химизма среды и P-T условий. Из флюидной фазы при взаимодействии галогенидных комплексов циркония с SiO₂ (при избытке кремнекислоты) в кислой среде при высоких температурах и давлениях образуется в основном кристаллический силикат циркония — циркон ZrSO₄, устойчивая минеральная форма (островной силикат).

Цирконий, помимо минеральной формы в виде силиката циркония, распространен также в виде цирконосиликатов, имеющих каркасную структуру, менее плотную и относительно малоустойчивую (циркониевый гранат кальция — кимцеит, вейдит и др.). Температура кристаллизации цирконосиликатов существенно ниже, чем циркона. В цирконосиликатах цирконий входит в анионную часть минерала, в отличие от циркона, причем валентность элемента (+4) одинакова в обеих минеральных формах. Несомненно, из этого следует, что одним из важнейших факторов кристаллизации цирконосиликатов является кислотность среды. Распространению каркасных цирконосиликатов,

а также распространению рассеянной формы циркония в наибольшей степени способствуют щелочная среда, недосыщенная кремневой кислотой, относительно невысокие температуры и давления.

Неразрывно с цирконием мигрирует и другой элемент подгруппы титана — гафний, полный аналог циркония. У исследователей нашло подтверждение следующее наблюдение: в породе, содержащей цирконий, обязательно присутствует гафний, хотя бы в небольшом количестве. Породы, сильно обедненные цирконием, часто содержат пониженные количества гафния. В полной мере это относится и к другим элементам, ближайшим соседям циркония по системе элементов: Y и Nb. В связи с этим стали широко применяться в качестве индикаторных коэффициентов отношения Zr/Hf, Th/U (торий также является элементом подгруппы титана), популярны и дискриминантные диаграммы Zr—Ti—Y, Zr—Nb—Y, Th—Hf—Ta.

Обращаясь к роли элементов: Zr, Hf, Nb, Ta, Y, REE и Th (напомним, что это совокупность элементов, сходных по свойствам, полных и неполных химических аналогов, первые четыре называют иногда высокочарядными элементами), можно отметить, что для ММК их индикаторные свойства проявлены неоднотипно. На дискриминантных диаграммах Zr—Ti—Y, Zr—Nb—Y, Th—Hf—Ta точки, отвечающие валовым содержаниям редких элементов в породах, не дают однозначных результатов, размещаясь вне полей базальтов различных типов, иногда даже на сторонах диаграмм из-за отсутствия или очень низких содержаний Zr, Nb, Hf, и в пределах полей MORB и IAT (см. рис. 5 в статье [Салихов, Алексеев, 2009]).

На отсутствие однозначного ответа о принадлежности основных типов пород Максютковского комплекса единому типу базальтов указывает также В.В. Федькин [2008]. Основываясь на своих исследованиях, он приходит к выводу о глубинном, магматическом происхождении неизменных эклогитов Максютковского комплекса, а состав протолита комплекса относит к промежуточному типу толеитовых базальтов E-MORB и IAB.

По величине индикаторного коэффициента Zr/Hf (K) изученные эклогиты Максютковского комплекса подразделяются на три группы: 1) амфиболитизированные эклогиты — K = 165–300; 2) эклогиты нижней зоны — K = 65; 3) глаукофанитизированные — K = 0. При этом выявлена линейная зависимость $\Sigma REE - Zr/Hf$ для глаукофанитизированных эклогитов. Линейность взаимосвязи также наблюдается в них между легкими редкоземельными элементами (LREE) $\Sigma LREE - Zr/Hf$; параллельно с увеличением содержаний REE и LREE возрастает величина индикаторного коэффициента K. Количественно LREE лидируют в сумме REE. Для редкоземельных элементов средней (MREE) и тяжелой (HREE) подгрупп линейной зависимости от коэффициента Zr/Hf не наблюдается.

Для амфиболсодержащих эклогитов характер взаимосвязи коэффициента K и содержания редкоземельных элементов иной: при повышении ΣREE и $\Sigma LREE$ величина коэффициента Zr/Hf снижается (рис.). Подобная антибатная взаимосвязь между накоплением LREE (а за счет этой группы и всей ΣREE) и снижением коэффициента Zr/Hf указывает на общность причины и одновременность осуществления процесса метаморфического

Таблица

Усредненные содержания некоторых компонентов в эклогитах ММК
(элементы в ppm, оксиды в %)

Компонент (среднее \bar{x})	Разновидности эклогитов		
	Амфиболсодержащие (не глаукофансодержащие)	Глаукофансодержащие	
		с цирконием	без циркония, высокотитанистые
Cs+Rb	11,50	8,0	1,25
Sr+Ba	670	262	125
K ₂ O (%)	0,37	0,30	сл.
Na ₂ O	1,59	4,20	4,25
Ti	1320	865	1944
Zr	73,74	105,44	0
Hf	0,30	0,37	0,20
Y	7,7	7,3	10,0
Th	1,06	0,90	0,80
Mn	298	340	534
ΣREE	76,4	35,3	78,7
$\Sigma LREE$	57,8	21,34	56,4

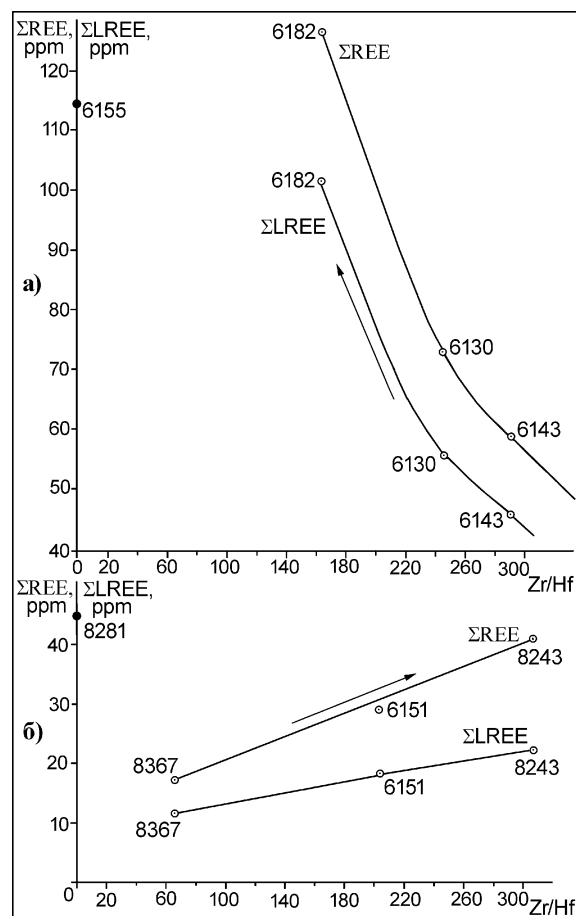


Рис. Zr/Hf – Σ REE тренд в эклогитовых породах ММК: а) амфиболсодержащие, б) глаукофанизированные эклогиты
 На оси показаны суммы Σ REE для «бесциркониевых» эклогитов

преобразования пород, результатом которого может быть вынос циркония (либо накопление гафния). Одним из важнейших условий подобного аллохимического процесса является изменение степени кислотности при взаимодействии флюидной массы с породой: усиление кислотности ведет к накоплению циркония и повышению летучести REE. Можно отметить, что меньшим значениям коэффициента Zr/Hf в данных эклогитах отвечают более высокие содержания K_2O (до 0,4%) и Na_2O (до 3,3%), соответственно большим величинам K — меньшие содержания Na_2O (1,3%) и K_2O (0,3%) или даже следы последнего.

В рассмотренную систему выявленных соотношений Σ REE – Zr/Hf вписываются эклогиты из нижней зоны с невысоким коэффициентом Zr/Hf. Не укладываются в систему глаукофанизированные «бесциркониевые» эклогиты с повышенными содержаниями TiO_2 , Na_2O (до 5%), следовыми количествами K_2O и невысокими содержаниями Hf.

Цирконий и всегда сопутствующий ему гафний как элементы одной подгруппы сходны по химическим свойствам, но как элементы разных периодов отличаются кислотноосновными свойствами.

Наиболее заметно это проявляется при кристаллизации гафнийсодержащих цирконосиликатов.

Из-за более сильных основных свойств гафния величина индикаторного коэффициента Zr/Hf в более раннюю щелочную стадию ниже, т. к. нарастание активности Hf относительно циркония происходит быстрее. Понижение щелочности среды способствует кристаллизации цирконосиликата, значение коэффициента Zr/Hf растет. В результате дифференциации происходит накопление циркония и снижение относительного количества гафния, малоустойчивого в кислой среде. Таким образом, высокие значения Zr/Hf могут быть индикатором кристаллизации цирконосиликатов в условиях понижения щелочности среды, а самих цирконов в таких породах может и не быть.

Ранее упоминалось, что цирконий (как и гафний), образует легколетучие термостойкие комплексы с фтором. Ряд исследователей полагают, что фторидные комплексы Zr и Hf — основная форма миграции этих элементов в природных условиях [Тихоненков, Тихоненкова, 1964].

В полосе развития Максютковского комплекса установлено значительное количество кварцевых жил микрогранулированного, прозрачного и молочно-белого кварца. Встречаются крупные жилы прозрачного мономинерального кварца без видимых примесей, локализованные в мусковит-кварцевых сланцах с гранатом и глаукофаном. Кварц этих жил содержит в качестве примеси заметные количества фтора. Можно предположить, что цирконий выносился во флюидах в виде фторидных комплексов и кристаллизовался позже при избытке кремнекислоты в форме либо цирконосиликатов, либо циркона в зависимости от кислотности среды. Воздействие флюидов носило явно выраженный локальный характер: большое сходство состава обнаруживают пространственно сближенные эклогиты; отдельные участки пород комплекса оказались обедненными Zr, Hf, Y, REE, формировались «бесциркониевые» эклогиты.

Широкое распространение к настоящему времени геохронологических исследований, основанных на находках циркона, побуждает исследователей изучать типоморфные признаки циркониевых минералов из различных типов пород: выяснять условия кристаллизации, состав и содержание примесей, включения, формы миграции.

Исследуя растворимость циркона ($ZrSiO_4$) и бадделеита (ZrO_2) при 500 °C и давлении 1 кбар, Н.И. Коваленко и Б.Н. Рыженко [2009] установили, что растворимость циркона зависит не только

от кислотности среды, но и присутствия в системе свободного кварца. В чисто водном флюиде циркон не растворяется независимо от присутствия кварца. В кислой среде (добавлялась соляная кислота разной концентрации) на поверхности кварца нарастали хорошо ограненные кристаллы циркона. Ранее эти же авторы выяснили, что в аналогичных условиях кристаллизуется и бадделейт. Во фторидном флюиде была установлена инконгруэнтная растворимость циркона при отсутствии кварца: по циркону развивается бадделейт. В присутствии кварца во фторидном флюиде хорошо сформированные кристаллы циркона нарастают на кварц.

Экспериментальное изучение ассоциации $ZrSiO_4-SiO_2-ZrO_2$ в слабощелочных (флюидных — H_2O, CO_2) средах [Коржинская, Некрасов, 1998] показало, что одновременно с цирконом и бадделейтом осаждаются цирконосиликаты $Na_2ZrSi_4O_{11}$, $Na_2Zr_2Si_2O_7$, а в сильно щелочных условиях циркон, кварц и бадделейт растворяются с образованием нового цирконосиликата $Na_4ZrSi_3O_{10}$.

Сопоставление результатов экспериментальных исследований приводит к выводу о том, что обнаруживаемый в исследуемой породе циркон может оказаться реликтовым, сингенетическим либо эпигенетическим минералом, в зависимости от конкретных условий его образования. Это вносит элемент неопределенности в результаты датирования по циркону.

Т.В. Каулина с соавторами [2007] сумели выделить два типа цирконов в эклогите Беломорского подвижного пояса: первый — изометричные кристаллы с низким ураном, высоким Zr/Hf отношением. Подобные цирконы, по мнению авторов, характерны для метаморфизма высоких давлений (HP-метаморфизм). Второй тип цирконов — коричневые кристаллы с большим содержанием Th и U (урана), не связаны с HP-метаморфизмом. Авторы пришли к выводу, что для цирконов метаморфизма невысоких параметров (LP) характерно большое содержание примесей, включений клинопироксенов с содержанием жадеита. Они полагают, что данные цирконы росли на стадии декомпрессии. Кроме названных типов цирконов, авторами описаны самостоятельные зерна или зональные кристаллы, где старый циркон оброс слоем нового, с очень низким содержанием примесей тория и урана, и обогащенного гафнием.

Из исследований [Каулина и др., 2007] следует, что цирконы высоко- и низкобарного этапов метаморфизма различны по габитусу и содержанию примесей, включений, т. е. дефектов структуры. Это может означать, что в условиях HP-метаморфизма цирконы кристаллизуются медленнее в более

однородных флюидных средах. Быстро растущие цирконы LP-метаморфизма более дефектны: содержат примеси изоморфного и неструктурного характера, твердофазные и газовые включения. Последнее, как известно из наблюдений над искусственно выращенными кристаллами в аппаратах высокого давления, происходит при нестабильном режиме, резких локальных флюктуациях состава минералообразующей среды.

В заключение отметим, что:

1) В эклогитах ММК выявлены широкие пределы изменений величины Zr/Hf-отношения;

2) Направленность трендов Zr/Hf — Σ REE в разновидностях эклогитов различна: по мере нарастания количества REE увеличивается значение индикаторного коэффициента K в глаукофанезированных эклогитах (прямая) и снижается в амфиболсодержащих (обратная), что указывает на существенные различия характера метаморфических преобразований;

3) Условия формирования «бесциркониевых» высокотитанистых эклогитов, которым свойственны пониженные содержания щелочных, щелочно-земельных, иногда редкоземельных элементов, связаны с аллохимическими процессами, ведущими к накоплению либо обеднению пород отдельными элементами.

Литература:

Каулина Т.В., Апанасевич Е.А., Савченко Е.Э. и др. Архейские эклогиты Беломорского пояса: результаты U-Pb и Sm-Nd датирования граната и U-Th-Pb (SH RIMP) циркона // Геология и минералогия Кольского региона: Труды / Всеросс. науч. конф. и 4-й Ферсмановской науч. сесс. Апатиты: Геологический институт КНЦ РАН, 2007. С. 229–232.

Коваленко Н.И., Рыженко Б.Н. Сравнительное изучение растворимости циркона и бадделейта // Геохимия. 2009. № 4. С. 428–436.

Коржинская В.С., Некрасов И.Я. Устойчивость ассоциации $Zr SiO_4-SiO_2-ZrO_2$ в щелочных растворах при температуре 500 °С и давлении 1 кбар // Докл. РАН. 1998. Т. 359, № 2. С. 205–207.

Салихов Д.Н., Алексеев А.А. Эклогиты в метаморфических комплексах Южного Урала: сравнительный геолого-петрологический и петрогеохимический анализ (данный сборник).

Тихоненков И.П., Тихоненкова Р.П. Цирконий. Гафний // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1. М.: Наука, 1964. С. 284–341.

Фелькин В.В. Геохимические признаки магматического происхождения эклогитов Максютковского комплекса // Вестник Отделения наук о Земле РАН. № 1(26) 2008. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/term-14.pdf