

УДК 549.514:552.33(477)

## ТИПОХІМІЗМ ЦИРКОНУ З ЛУЖНИХ ПОРІД УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

О. Дубина, С. Кривдік

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України  
03142 м. Київ, просп. акад. Палладіна, 34  
E-mail: dubyna\_a@ukr.net*

Розглянуто особливості концентрації та закономірності розподілу елементів-домішок у цирконі з лужних порід Українського щита. Найінформативнішими в цирконі є концентрації РЗЕ, Y, U і Th. Для циркону з порід габро-сієнітової формації, порівняно з однойменними мінералами лужно-ультраосновних порід і карбонатитів, характерні підвищені концентрації цих елементів. Концентрація Hf може значно змінюватися навіть у зернах циркону одного масиву, однак співвідношення Zr/Hf зменшується зі збільшенням диференційованості порід. Загальною характеристикою для більшості циркону лужних порід щита є низька концентрація U і Th.

*Ключові слова:* циркон, рідкісноземельні елементи, лужні породи, Український щит.

Акцесорні мінерали лужних порід та концентрації в них елементів-домішок (Mn, P, Fe, Zr, Hf, Nb, Ta, Sr, Ba, Rb, Y, U, Th) і рідкісноземельних елементів (РЗЕ) можуть мати важливе практичне і наукове значення. Особливості розподілу та концентрації цих елементів в акцесорних мінералах значно залежать від фізико-хімічних параметрів магматичної системи, геохімічних особливостей порід, у яких ці мінерали кристалізувалися, механізмів еволюції і диференціації вихідних розплавів та інших чинників. Особливий інтерес становлять акцесорні мінерали, що є досить поширеними і трапляються як у ранніх, так і найпізніших диференціатах або інтрузивних фазах у диференційованих інтрузивах чи розшарованих масивах.

Один із таких мінералів, який уже тривалий час використовують для ізотопно-геохімічних досліджень і який є одним із основних мінералів у датуванні гірських порід, – циркон. Незважаючи на тривале його застосування для ізотопно-геохронологічних досліджень магматичних, метаморфічних і осадових порід Українського щита (УЩ), геохімічні характеристики циркону є фрагментарними і мало висвітленими в літературі. Хоча, на наше переконання, всебічне дослідження геохімічних характеристик циркону прецизійними методами може значно допомогти у вирішенні складних питань з визначення генезису порід, що часто виникають у процесі ізотопно-геохронологічних досліджень.

**Загальні геохімічні особливості циркону.** Лужні або сублужні породи з масивів різної формаційної належності відрізняються за складом головних типів порід, мінералогічними й геохімічними особливостями. Як відомо, для більшості комплексів лужних порід (лужно-ультраосновної і габро-сієнітової формації УЩ) характерна поліфазовість формування. Однак загальною особливістю масивів лужних порід є те, що ранні магматичні фази представлені мелано- та мезократовими породами (перидотити, піроксеніти,

габро), а на завершальних етапах кристалізувалися сієнітові диференціати (нефелінові й безнефелінові) та карбонатити.

Циркон є характерним акцесорним мінералом лужних порід, а з сієнітами деяких масивів (Яструбецький, Південнокальчицький) пов'язані цирконієві або комплексні рідкісноземельно-цирконієві родовища багатих руд. Підвищений вміст циркону зафіксовано також в апофенітових альбітитах Приазов'я (Дмитрівка, Чернігівка) [3], проте це локальні концентрації циркону, які не можна порівняти з магматичним нагромадженням цирконію, як це є в Азовському та Яструбецькому родовищах (або в Ілімаусацькому та Ловозерському масивах з евідіалітовими породами). Циркон звичайно кристалізується в лужних породах міаскітового ряду, проте утворюється також у лужних гранітах і маріуполітах з високим коефіцієнтом агпаїтності. Магматичний генезис рідкісноземельно-цирконієвих руд Азовського та Яструбецького родовищ і кумулятивну природу їхніх головних мінералів (циркон, бритоліт, ортит) підтверджено дослідженнями газорідинних включень. У цирконі цих масивів, а також сієнітів Великовисківського масиву виявлено й досліджено розплавні включення, температура гомогенізації яких коливається від 900 до 1 250 °С [4]. Відомості про особливості концентрації й розподілу елементів-домішок у цирконі з масивів лужних порід УЩ, як уже зазначено, нечисленні та неповні. Дається взнаки складність їхнього аналізу й відсутність сучасної аналітичної бази. За літературними даними і результатами наших досліджень, найінформативнішими для циркону з лужних порід різної формаційної належності є концентрації Y та PЗЕ, Th і U. Наприклад, у цирконі з порід габро-сієнітової формації фіксують найвищі концентрації Y (до 1,07 %  $Y_2O_3$ ) та Yb (до 3 000 г/т), підвищений вміст Th (до 0,37 %  $ThO_2$ ) [1, 3, 5, 7]. Значні варіації цих елементів можуть бути навіть в одному кристалі, що зумовлено різним ступенем ізоморфізму цих елементів для різних частин зональних кристалів циркону (Октябрський і Південнокальчицький масиви), а також включеннями інших мінералів (пірохлор, апатит, бастнезит, Y-бастнезит, бритоліт, торит тощо) [1].

Водночас у масивах лужно-ультраосновної формації циркон має нижчу концентрацію Y (0,020–0,085 %  $Y_2O_3$ ), хоча спорадично підвищений вміст фіксували в деяких зернах циркону з сьовітів Чернігівського і нефелінових сієнітів Проскурівського масивів (відповідно, 0,45 і 0,17 %). Зниженими також є концентрації Yb (до 350 г/т) та Th (у середньому 230 г/т).

Виявлено певні особливості хімізму циркону лужних порід, які відрізняються від особливостей у породах нормальної лужності (особливо гранітів). Концентрація Hf (у середньому 0,92 %  $HfO_2$ ) у цирконі габро-сієнітових комплексів загалом є зниженою. У цирконі з різних порід окремого масиву, зазвичай, простежувалася незначна варіація вмісту Hf. Незначні концентрації Hf зафіксували і в цирконі з порід Малотерсянського й Південнокальчицького масивів (0,8–1,1 і 0,96–0,99 %  $HfO_2$ , відповідно), сієнітах Азовського родовища (0,87–1,54 %  $HfO_2$ ) і Яструбецького масиву (0,86–1,21 %  $HfO_2$ ). Очевидно, варіації вмісту Hf в цирконі з таких сієнітів можуть бути ще більшими, оскільки для циркону Азовського родовища виявлено вкрай нерівномірний розподіл Hf по площині кристала [1]. Низький вміст Hf характерний для циркону з маріуполітів Октябрського масиву, де фіксували 0,40–1,04 %  $HfO_2$  [6]. Близькі значення Hf (1,3 %) отримано і для циркону з лужних (егіринових) сієнітів Коростенського плутону [3].

Співвідношення Zr/Hf у цирконі зазначених масивів також не має суттєвої варіації. Однак простежується зниження цього співвідношення від нефелінових до безнефелінових і кварцнормативних сієнітів. Наприклад, у нефелінових породах Октябрського ма-

сиву Zr/Hf у цирконі становить у середньому 77, тоді як у безнефелінових сієнітах Азовського родовища і Яструбецького масиву воно знижується до 67 і 61. Очевидно, це зумовлено більшою диференційованістю, а також невисокою лужністю цих сієнітів (фемічні мінерали в них не є лужними, а власне сієніти належать не до лужних, а лужнополювошпатових гіперсольвусних різновидів).

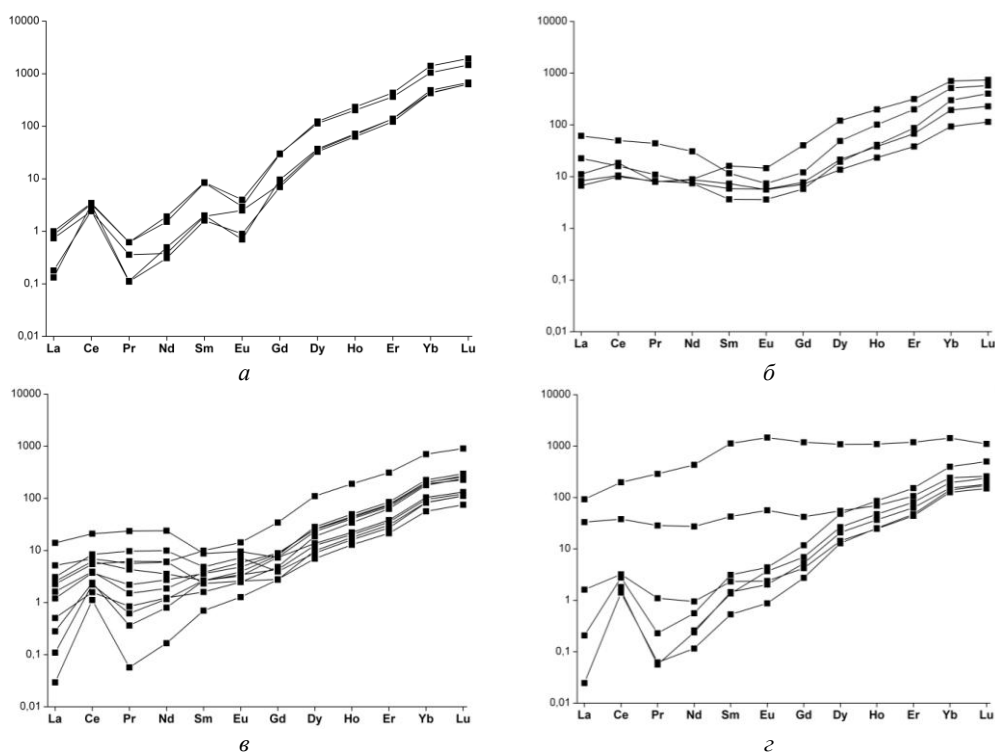
Дещо знижені або низькі концентрації Hf і, відповідно, підвищені значення Zr/Hf (58–157) фіксують у цирконі Чернігівського масиву (0,36–0,98 % HfO<sub>2</sub>), що відрізняє його від мінералу з лужних порід Дністерсько-Бузького району, у яких простежено підвищену концентрацію цього елемента (0,91–2,14 % HfO<sub>2</sub>) за зниженого значення Zr/Hf (31–80).

Як відомо, у цирконі всіх типів порід серед РЗЕ переважають важкі (Yb, Dy, Er). Ця ж особливість простежена і в цирконі лужних порід УЩ, у якому головними домішками, крім Hf, є Y і Yb. Однак нині ми не маємо (або їх зовсім мало) надійних визначень РЗЕ в цирконі лужних порід УЩ. За наявними даними, концентрація цих елементів також є досить відмінною в цирконі з лужних порід різної формаційної належності. Зокрема, у мінералі з нефелінових сієнітів Дністерсько-Бузького району фіксують 31–622 г/т Y за низької концентрації La (до 22,5) та підвищеної Yb (14–348 г/т). Водночас у цирконі з маріуполітів Октябрського масиву зареєстровано 0,08–0,53 % РЗЕ (до 1,54 % у цирконі з сієнітів). Зростає і концентрація Y (до 1,07 %) у цирконі цього масиву, а в мінералі з сієнітів Азовського і Яструбецького масивів є до 0,23 і 0,88 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Підвищений вміст Y зафіксували також у цирконі з егіринових сієнітів Коростенського плутону (0,34 %). Поряд з цим виявлено зростання вмісту важких РЗЕ. Наприклад, у цирконі з маріуполітів Октябрського масиву, де концентрація Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить 0,07–0,11 %, зафіксовано 0,17–0,24 % Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нагадаємо, що такі варіації в концентрації РЗЕ циркону як Октябрського масиву, так і Азовського родовища є наслідком зональної будови кристалів та наявності численних включень силікатних мінералів і РЗЕ-фаз [1, 6, 7].

Як відомо з літературних даних, циркон із лужних порід і карбонатитів (а також кімберлітів) вирізняється мінімальною концентрацією урану, інколи торію. Водночас циркон із лужних порід і карбонатитів УЩ стосовно цього майже не вивчений, або даних про низькоторієві та низькоуранові різновиди немає. Можна зазначити лише про наявність торієвих фаз (33,5 % ThO<sub>2</sub>) у цирконі з сієнітів Яструбецького масиву [2] та пірохлору, бастнезиту й паризиту в цирконі маріуполітів. Загалом концентрація Th в цирконі Яструбецького масиву варіює від 0,02 до 0,37 % ThO<sub>2</sub>. Збагаченими Th є також кристали циркону Октябрського масиву, у яких співвідношення U/Th близьке до 0,1. У цирконі з сієнітів Азовського родовища U/Th збільшується до 1,0–2,5 [6], проте концентрація Th (до 0,15 %) і U (0,0002–0,07 %) незначна. Розподіл U і Th у кристалах циркону Азовського родовища неоднорідний. Ці елементи можуть також утворювати мінеральні включення (ураноторит) [1]. Точніші дані з визначення концентрації цих елементів ми отримали з взірців циркону Антонівського та Проскурівського масивів (Дністерсько-Бузький район), де зафіксовано подібний вміст Th (16–863 г/т) і U (31–861 г/т). Між концентраціями цих елементів у цирконі зазначених масивів простежено чітку позитивну кореляцію, а U/Th змінюється від 0,7 до 3,3. В окремих зернах фіксували суттєве підвищення концентрації Th і U (до 1 450 г/т кожного). Проте такі взірці мають підвищену концентрацію і РЗЕ, Y, Sr, Mn, Ca, Fe, Ti, що зумовлено захопленням цих кристалів із вмісних гранітоїдів.

**Особливості хондрит-нормованих спектрів РЗЕ циркону з нефелінових сієнітів Дністерсько-Бузького району.** Серед усіх згаданих масивів і проявів лужних порід УЩ найповніше спектр РЗЕ розкритий (LA ICP-MS) тільки в цирконі з нефелінових сієнітів Дністерсько-Бузького району (Проскурівський і Антонівський масиви). Концентрація РЗЕ в таких взірцях коливається в межах 39–613 г/т.

Загальною рисою хондрит-нормованих спектрів РЗЕ є їхній позитивний нахил з суттєвим переважанням важких РЗЕ над легкими, з поступовим зростанням концентрації від La до Lu. Форма хондрит-нормованих спектрів РЗЕ може суттєво відрізнитися в різних кристалах циркону навіть з однієї проби (див. рисунок).



Хондрит-нормовані спектри РЗЕ в цирконі з нефелінових сієнітів Дністерсько-Бузького району УЩ:

*а* – Антонівський масив; *б-г* – Проскурівський масив. Кожний графік відповідає окремій пробі, а кількість спектрів на графіку – кількості проаналізованих кристалів циркону з цієї проби.

Нагадаємо, що незначні або слабо виявлені негативні Eu-аномалії поряд з виразними позитивними Ce-аномаліями були характерними і для хондрит-нормованих спектрів РЗЕ циркону нефелінових і лужних сієнітів інших масивів [8]. За даними [8], негативних Eu-аномалій ( $Eu/Eu^*$ ) (з незначними позитивними Ce-аномаліями ( $Ce/Ce^*$ ) і зниженою концентрацією важких РЗЕ) нема, або вони слабо виявлені в цирконі з порід, які мають мантієне походження (карбонатити, кімберліти, мантієні ксеноліти).

На підставі літературних даних щодо концентрації РЗЕ в цирконі та форми їхніх хондрит-нормованих спектрів ми вважаємо, що частина зерен циркону нефелінових сієнітів Проскурівського й Антонівського масивів могла бути захоплена з навколишніх гра-

нітоїдних порід. На цьому етапі досліджень до сингенетичних нефелінових сієнітам ми схильні зачислити лише такий циркон, у якому виявлено значне переважання важких РЗЕ над легкими і, відповідно, який має високі значення  $(Lu/Sm)_n$ , а для його спектра характерний позитивний нахил з добре виявленими позитивними Се-аномаліями. Наявність Се-аномалій на спектрах РЗЕ зумовлена ізоморфним входженням до кристалічної ґратки циркону переважно  $Se^{4+}$ , іонний радіус якого близький до Lu.

Для багатьох досліджених зрізів циркону Проскурівського й Антонівського масивів характерні спектри з низьким вмістом легких РЗЕ і значні позитивні Се- (до 36) та негативні Eu-аномалії. Щодо Eu-аномалій, то найглибші негативні Eu-аномалії (0,16–0,64) зафіксовано в цирконі з нефелінових сієнітів Антонівського масиву. Водночас у Проскурівському масиві суттєвих негативних аномалій не виявлено, а в деяких спектрах наявні й позитивні Eu-аномалії (0,57–1,66).

За отриманими даними, для циркону Антонівського масиву характерне суттєвіше переважання важких РЗЕ ( $(Lu/Sm)_n = 172–397$ ), що також, на нашу думку, свідчить про сингенетичну належність циркону в нефелінових сієнітах. Подібні значення ( $(Lu/Sm)_n = 124–324$ ) характерні для кристалів циркону Проскурівського масиву, нормовані спектри яких мають високе значення  $Se/Se^*$ . Проте за зниження  $Se/Se^*$  до 1–3 відбувається значне зменшення співвідношення  $(Lu/Sm)_n = 1–70$ .

За деякими літературними даними [8], хондрит-нормовані спектри РЗЕ в цирконі з різних типів магматичних порід не мають суттєвих варіацій і є досить подібними. Проте підвищення концентрації легких РЗЕ, як це простежено для деяких зрізів циркону Проскурівського масиву, більше характерне для мінералу з гранітоїдних порід. Тому пологий кут нахилу спектрів РЗЕ або вирівнювання їхньої форми з нівелюванням позитивних Се-аномалій у деяких кристалах циркону цього масиву є ознакою їхньої ксеногенної природи. Концентрація La в первинному цирконі нефелінових сієнітів цих масивів найчастіше становить < 1 г/т, тоді, як у зернах, які ми вважаємо захопленими, його концентрація підвищується до 3–12 г/т (в одному кристалі – до 33 г/т).

Серед загальних особливостей концентрації й розподілу елементів-домішок у цирконі з нефелінових сієнітів Дністерсько-Бузького району назвемо тісний взаємозв'язок між концентрацією елементів-домішок і значеннями  $Eu/Eu^*$ . Наприклад, з одного боку, простежується зростання концентрації РЗЕ, Y та U зі зменшенням  $Eu/Eu^*$ , з іншого, – зниження вмісту Fe, Mn, Ti, Ca, Ba та Hf з поглибленням негативної Eu-аномалії. Крім того, виявлено позитивну кореляцію між концентрацією РЗЕ і таких елементів, як Y, Th, U, P. Такі геохімічні характеристики циркону, на нашу думку, можна пояснити перевагою кристалізаційної диференціації з поступовим зростанням концентрації некогерентних елементів (і зменшенням когерентних) у залишковому розплаві.

Як наслідок, концентрація некогерентних елементів поступово зростала від ранніх до пізніх генерацій циркону. Кристалізація циркону з негативними Eu-аномаліями в нефеліновому сієніті Антонівського масиву зумовлена, очевидно, переважним входженням Eu в польові шпати. Водночас незначні негативні Eu-аномалії (або їхня відсутність у цирконі Проскурівського масиву) зумовлені його більш ранньою кристалізацією.

Отже, серед особливостей концентрації та закономірностей розподілу елементів-домішок у цирконі з лужних порід УЩ, найінформативнішими є РЗЕ, Y, U і Th. Для циркону з порід габро-сієнітової формації, порівняно з однойменними мінералами лужно-ультраосновних порід і карбонатитів, характерні підвищені концентрації цих елементів. Концентрація Hf може значно змінюватися навіть у цирконі з порід одного масиву, од-

нак співвідношення Zr/Hf зменшується зі збільшенням диференційованості порід. Загальною характеристикою для більшості циркону лужних порід УЩ є збагаченість U і Th та знижена концентрація Hf.

Циркон у нефелінових сієнітах Дністерсько-Бузького району УЩ вирізняється різноманітністю хондрит-нормованих спектрів РЗЕ, що пояснюють їхньою гетерогенністю. З'ясовано, що дослідження геохімічних особливостей циркону лужних порід прецизійними методами може значно допомогти (під час відбирання зрізів для ізотопно-геохімічних досліджень) у вирішенні питань, пов'язаних з визначенням генетичної належності та сингенетичності циркону до певних типів магматичних порід.

1. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности / В. С. Мельников, Д. К. Возняк, Е. Е. Гречановская [и др.] // Минерал. журн. – 2000. – Т. 22, № 1. – С. 42–61.
2. Акцессорные минералы Украинского щита / [Н. А. Беспалько, А. Н. Донской, Г. Д. Елисеева и др.]. – Киев : Наук. думка, 1976. – 260 с.
3. Кривдик С. Г. Петрология щелочных пород Украинского щита / С. Г. Кривдик, В. И. Ткачук. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
4. Кристаллогенезис циркона из сиенитов Корсунь-Новомиргородского плутона (Украинский щит) / В. М. Крочук, Г. В. Легкова, Ю. А. Галабурда [и др.] // Минерал. журн. – 1989. – № 5. – С. 18–30.
5. Циркон из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) – индикатор условий их кристаллизации / С. В. Нечаев, С. Г. Кривдик, В. М. Крочук [и др.] // Минерал. журн. – 1985. – Т. 8, № 2. – С. 45–56.
6. Crystallochemistry and history of zircon from alkaline and subalkaline rocks of Azov area / V. Khomenko, L. Stepaniuk, S. Kryvdik, O. Ponomarenko // Petrology, Mineralogy, Geochemistry : Sci. Conf., dedicated to memory of J. A. Morozevicz. – Kyiv, 2010. – P. 32–33.
7. Dumanska-Slowik M. Dissolved-recrystallized zircon from mariupolite in the Mariupol Massif, Priazovje (SE Ukraine) / M. Dumanska-Slowik, M. Sikorska, W. Heflik // Acta Geologica Polonica. – 2011. – N 3. – P. 277–288.
8. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type / E. A. Belousova, W. L. Griffin, S. Y. O'Reilly, N. I. Fisher // Contrib. Mineral. Petrol. – 2002. – Vol. 143. – P. 602–622.

## CHEMISTRY OF ZIRCON FROM ALKALINE ROCKS OF THE UKRAINIAN SHIELD

O. Dubyna, S. Kryvdik

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU  
Acad. Palladin Av. 34, UA – 03142 Kyiv, Ukraine  
E-mail: dubyna\_a@ukr.net*

The peculiarities of concentration and distribution regularity of rare elements in zircon from Ukrainian Shield alkaline rocks are described. The concentration of REE, Y, U and Th are the most indicative in zircon. Enriched concentration of these elements is typical for zircon of gabbro-syenitic complexes (as compared to zircon from alkaline-ultrabasic rocks and carbonatites). Hafnium content is very changeable even in zircon of the same massif. However Zr/Hf ratio decreases with increasing degree of rock differentiation. General characteristic of zircon majority from alkaline rocks of the Ukrainian Shield is low U and Th concentration.

*Key words:* zircon, rare-earth elements, alkaline rocks, Ukrainian Shield.

## ТИПОХИМИЗМ ЦИРКОНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД УКРАИНСКОГО ЩИТА

А. Дубина, С. Кривдик

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03142 г. Киев, просп. акад. Палладина, 34  
E-mail: dubyna\_a@ukr.net*

Рассмотрены особенности концентрации и закономерности распределения элементов-примесей в цирконе из щелочных пород Украинского щита. Наиболее информативными в цирконе являются концентрации РЗЭ, Y, U и Th. Для циркона из пород габбро-сиенитовой формации, по сравнению с одноименными минералами щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов, характерны повышенные концентрации этих элементов. Концентрация Hf может значительно изменяться даже в цирконе одного массива, однако соотношение Zr/Hf уменьшается с увеличением дифференцированности пород. Общей характеристикой для большинства кристаллов циркона щелочных пород Украинского щита является низкая концентрация U и Th.

*Ключевые слова:* циркон, редкоземельные элементы, щелочные породы, Украинский щит.

Стаття надійшла до редколегії 22.05.2012  
Прийнята до друку 29.05.2012