ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2020, том 491, № 2, с. 71–76

ГЕОХИМИЯ

УДК 550.42: 549.514.81

АНОМАЛЬНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА В ЦИРКОНЕ ИЗ КОРУНДСОДЕРЖАЩИХ МЕТАСОМАТИТОВ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ДЯДИНА ГОРА, БЕЛОМОРСКИЙ ПОДВИЖНЫЙ ПОЯС

© 2020 г. С. Г. Скублов[1,2,*], С. А. Бушмин[1], член-корреспондент РАН А. Б. Кузнецов[1], С.-Х. Ли[3], Ч.-Л. Ли[3], Е. В. Левашова[1], Е. В. Савва[1]

Поступило 28.01.2020 г.
После доработки 07.02.2020 г.
Принято к публикации 10.02.2020 г.

Впервые определен изотопный состав кислорода, содержание редких элементов и U–Pb-возраст циркона из кианит-жедритового метасоматита рудопроявления корунда Дядина гора, Беломорский подвижный пояс, Фенноскандинавский щит. Ядра циркона, сохранившиеся от протолита, характеризуются магматическим распределением REE и средним значением $\delta^{18}O$ около 3.0‰, а их возраст близок к 2400 млн лет. Внутренние зоны вокруг ядер и каймы циркона были образованы при метасоматических процессах во время свекофеннского метаморфизма около 1870–1880 млн лет, испытали мощную флюидную переработку и отличаются пониженным до –0.9‰ значением $\delta^{18}O$.

Ключевые слова: циркон, изотопный состав кислорода, рудопроявление Дядина гора, Беломорский подвижный пояс

DOI: 10.31857/S2686739720040179

В пределах Беломорского подвижного пояса (БПП) обнаружены высокоглиноземистые гнейсы и амфиболиты с аномальным обогащением изотопом ^{16}O. Значения $\delta^{18}O$ в этих породах в районе рудопроявления корунда Хитостров достигают –27.3‰ (VSMOW), что значительно ниже, чем в любых других силикатных породах земного или космического происхождения [1, 2]. Эффект аномального фракционирования изотопов кислорода для метасоматических пород БПП впервые был охарактеризован Д.П. Крыловым [3], а специфической особенностью этих пород является присутствие корунда в зонах контакта высокоглиноземистых гнейсов с метабазитами разного возраста (например, [4]).

Циркон с гетерогенным строением является ключевым минералом для определения возраста протолита, решения сложного вопроса о времени метасоматического изменения вмещающих пород и составе флюидов. Локальное исследование изотопного состава кислорода в разновозрастных доменах циркона ранее было выполнено для корундового рудопроявления Хитостров, а также для корундовых рудопроявлений Варацкое, Высота 128 м и Лягкомина [1, 5–7]. Для корундового рудопроявления Дядина гора изотопный состав кислорода был определен в валовой породе и породообразующих минералах классическим методом [3, 6, 8]. Изотопный состав кислорода в цирконе из пород корундового рудопроявления Дядина гора ранее не исследовался. Опубликованные значения U–Pb-возраста (метод SIMS) для циркона рудопроявления Дядина гора, за исключением одного, показали время свекофеннского метаморфизма [1]. Восполнить недостающую изотопно-геохимическую информацию по уникальному объекту Беломорского подвижного пояса явилось целью настоящего исследования.

Рудопроявление корунда Дядина гора (66°, 472′ с.ш., 32°, 681′ в.д.) отличается сложным геологическим строением, обусловленным интенсивной метасоматической переработкой метагаббронаритов (гранатовых амфиболитов) в краевой части небольшого интрузивного массива лерцолитов–габбро-норитов [4]. Образец BDG-1, отобранный в центральной части рудопроявления, представляет собой крупнозернистую кианит (~30%)-жедритовую (~70%) метасоматическую породу, содержащую плагиоклаз, рутил и корунд.

[1] *Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Институт геологии и геофизики Китайской академии наук, Лаборатория эволюции литосферы, Пекин, Китай*
**E-mail: skublov@yandex.ru*

Таблица 1. Изотопный состав кислорода в цирконе из обр. BDG-1

Характеристика домена циркона	Номер точки	$\delta^{18}O$, ‰	±, ‰
Ядра	6	1.82	0.17
	7	3.02	0.16
	9	4.39	0.17
	12	4.21	0.16
	14	1.38	0.21
	19	2.07	0.21
	21	3.79	0.24
Измененные ядра	1	0.41	0.20
	11	–0.13	0.13
	23	0.34	0.10
Внутренние зоны вокруг ядер и краевые зоны (каймы)	2	–0.50	0.17
	3	–0.78	0.29
	8	–0.93	0.14
	10	–0.74	0.16
	13	–0.63	0.14
	15	–0.48	0.21
	16	–0.90	0.21
	17	–0.57	0.24
	18	–0.18	0.13
	20	–0.31	0.10
	22	–0.89	0.22
	24	–0.33	0.26

Циркон из обр. BDG-1 был выделен в ИГГД РАН по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей. Изучение U–Pb-системы циркона проведено в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ на ионном микрозонде SHRIMP-II по стандартной методике (аналитик С.Л. Пресняков). Изотопный состав кислорода изучен в максимально однородных доменах циркона, с некоторым смещением от точек анализа U–Pb-возраста и редких элементов, в 11 зернах на ионном микрозонде Cameca IMS-1280 (Институт геологии и геофизики Китайской академии наук). Первичный пучок Cs^+ определял размер анализируемой области в форме квадрата со стороной около 15–20 мкм [9]. Каждый анализ состоял из 16 циклов измерения с внутренней воспроизводимостью 0.21‰ при определении $^{18}O/^{16}O$-отношения. Измеренные $^{18}O/^{16}O$ были нормализованы на стандарт VSMOW ($^{18}O/^{16}O$ = 0.0020052). Фактор приборного фракционирования масс (IMF) определялся с помощью измерения стандарта циркона Temora-2 (8 анализов) и контролировался независимым измерением стандарта 91500 (3 анализа), имплантированными в тот же препарат. Значения $\delta^{18}O$ и индивидуальные погрешности измерения с доверительным интервалом 2SE приведены в табл. 1. Содержание редких элементов (табл. 2) определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН.

Большая часть зерен циркона имеет удлиненную, преимущественно призматическую форму, иногда с острой дипирамидой, с коэффициентом удлинения около 3 (рис. 1). Часть зерен выделяется изометричным обликом, вплоть до неправильного, со сложной конфигурацией внешних границ. Для большинства зерен циркона в режиме катодолюминесценции (CL) установлено гетерогенное строение. Центральная часть, более темная, в ряде случаев однозначно интерпретируется как ядро, например, зерно с точкой 21 (рис. 1). Ядра иногда выглядят как сростки мелких зерен циркона (срастание по призме или под углом – по пирамиде), по-видимому, ранее принадлежавших магматическому протолиту. Граница ядер обычно неровная “корродированная”. Ядра, как правило, окаймляет яркая в CL отчетливо выраженная тонкая полоска. Внутренние зоны зерен циркона вокруг ядер и краевые зоны (каймы) имеют преимущественно однородное строение и отличаются оттенками серого цвета в CL-изображении. По объему, оцениваемому в полированном препарате, центральные и краевые части зерен циркона соизмеримы.

В ядрах циркона изотопный состав кислорода проанализирован в семи точках (табл. 1). Среднее значение $\delta^{18}O$ в ядрах составило 2.96‰ при вариациях от 1.38‰ до 4.39‰. Величина $\delta^{18}O$ во внутренних зонах циркона вокруг ядер и краевых зонах варьирует от –0.18 до –0.93‰, а среднее значение $\delta^{18}O$ для 12 точек равно –0.60‰ (табл. 1). Среднее значение $\delta^{18}O$ в ядрах без четких границ и повышенным количеством ярких CL-зон (точки 1, 11 и 23, рис. 1) понижается до 0.21‰. Вероятно, неоднородные домены циркона, для которых определены промежуточные значения $\delta^{18}O$ (от –0.13 до 0.41‰), представляют собой перекристаллизованные ядра, переработанные флюидом в процессе дорастания краевых зон циркона.

Для двух точек в ядрах циркона было рассчитано конкордантное значение U–Pb-возраста 2390 ± 35 млн лет (СКВО = 4.3). Через эти же точки возможно построить дискордию с более точным значением верхнего пересечения 2394 ± 11 млн лет (рис. 2). Следовательно, значение около 2400 млн лет, полученное для ядер циркона, можно рассматривать в качестве возраста протолита метабазитов и метасоматитов рудопроявления Дядина гора. Аналогичное единственное определение $^{207}Pb/^{206}Pb$-возраста 2393 ± 11 млн лет для циркона из метабазита рудопроявления Дядина гора было опубликовано в работе (обр. DG150, [1]).

Таблица 2. Содержание редкоземельных и редких элементов (ppm) в цирконе из обр. BDG-1

Компонент	Ядра		Внутренние зоны вокруг ядер и краевые зоны (каймы)						
	6	7	18	17	16	8	10	5	22d
La	0.32	1.74	10.8	1.47	13.1	0.37	1.56	18.4	0.27
Ce	69.9	94.7	52.4	8.95	52.9	5.14	7.71	136.4	2.04
Pr	0.37	1.86	4.88	1.43	6.99	0.60	1.08	14.2	0.19
Nd	3.81	12.6	18.9	9.21	31.2	4.63	6.15	74.1	0.91
Sm	6.30	11.7	5.18	5.60	12.9	1.00	3.15	42.6	0.61
Eu	0.49	2.30	0.39	1.50	1.83	0.09	0.95	4.91	0.10
Gd	33.7	43.6	7.13	7.59	16.5	2.15	5.93	49.8	2.29
Dy	148	157	11.9	12.8	24.7	7.76	14.7	52.5	10.3
Er	463	338	24.4	16.3	28.7	15.4	22.7	41.8	21.6
Yb	1300	635	46.3	24.4	34.5	26.3	29.1	51.4	32.8
Lu	243	103	7.84	4.00	5.86	4.19	4.70	8.26	5.14
Li	10.1	13.4	18.1	17.8	16.0	32.0	32.8	25.7	30.3
P	362	458	101	33.3	95.7	46.6	54.3	73.5	70.1
Ca	94.7	52.5	26.6	145	142	8.27	13.7	52.8	26.8
Ti	24.3	14.8	4.25	4.30	6.30	2.65	4.35	10.2	6.53
Sr	5.58	1.32	1.15	4.04	3.66	0.58	1.18	1.41	1.17
Y	2302	2042	143	115	197	100	144	271	132
Nb	21.9	27.5	31.7	21.8	21.0	16.6	14.6	14.5	6.23
Ba	3.17	1.67	1.46	2.90	2.39	1.07	3.15	2.66	1.65
Hf	7026	8018	8912	8488	8456	8926	9422	8461	8495
Th	562	868	5.37	3.79	4.86	4.24	4.21	4.84	3.60
U	847	902	586	724	844	883	905	727	674
Th/U	0.66	0.96	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01	0.01
Eu/Eu*	0.10	0.31	0.20	0.70	0.38	0.18	0.67	0.33	0.25
Ce/Ce*	49.2	12.7	1.75	1.49	1.33	2.63	1.43	2.04	2.14
ΣREE	2267	1402	190	93.2	229	67.6	97.8	494	76.2
ΣLREE	74.4	111	87.0	21.1	104	10.7	16.5	243	3.41
ΣHREE	2186	1277	97.6	65.1	110	55.8	77.1	204	72.0
Lu_N/La_N	7310	569	7.01	26.3	4.29	108	29.0	4.31	181
Lu_N/Gd_N	58.3	19.1	8.90	4.27	2.88	15.8	6.42	1.34	18.2
Sm_N/La_N	31.5	10.8	0.77	6.12	1.57	4.31	3.23	3.70	3.56
T(Ti), °C	828	779	673	674	704	638	674	745	707

Через 11 точек во внутренних зонах циркона вокруг ядер и в краевых зонах (каемках) построена дискордия с нулевым нижним пересечением и верхним пересечением, отвечающим возрасту 1880 ± 8 млн лет (СКВО = 1.8, рис. 2). По ранее опубликованным ограниченным данным рассчитывается несколько меньший средневзвешенный $^{207}Pb/^{206}Pb$-возраст 1868 ± 7 млн лет [1]. Таким образом, упомянутый выше возраст краевых зон (каемок) циркона из метасоматитов рудопроявления Дядина гора попадает во временные рамки свекофеннского метаморфизма [1, 10].

Помимо различий в $\delta^{18}O$ и U–Pb-возрасте, ядра и краевые части зерен циркона контрастно отличаются по распределению редких и редкоземельных элементов. Спектр распределения REE в ядрах циркона с возрастом около 2400 млн лет демонстрирует резкий рост тяжелых REE (рис. 3а). Для этой генерации циркона установлены четко выраженные положительная Ce-аномалия (Ce/Ce* составляет 49 и 13) и отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu* достигает 0.10 и 0.31). Содержание фосфора составляет 360 и 460 ppm. Содержание Th и U достаточно высокое, на уровне 560–900 ppm

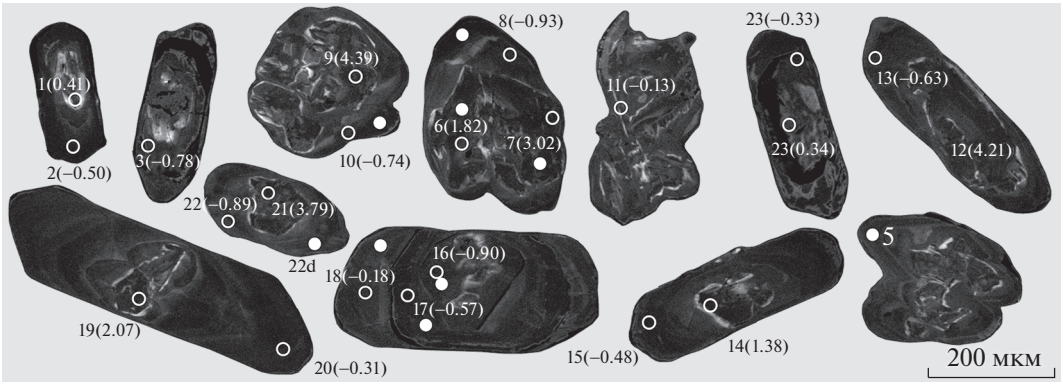

Рис. 1. Изображение изученных зерен циркона (обр. BDG-1) в режиме CL. Показано положение кратеров при анализе изотопного состава кислорода (полые кружки) и редких элементов (белые кружки). В скобках приведено измеренное значение $\delta^{18}O$, ‰. Номера точек соответствуют табл. 1 и 2.

при Th/U-отношении 0.66 и 0.96 (табл. 2). Перечисленные характеристики состава соответствуют типичным цирконам магматического генезиса (например, [11]).

Циркон во внутренних зонах вокруг ядер и в краевых зонах (каймах) отличается варьирующим в пределах двух порядков (рис. 3б) пологим распределением легких REE (характерным для циркона гидротермально-метасоматического типа), редуцированной Ce-аномалией (Ce/Ce* уменьшается в среднем до 1.8) и резко пониженным содержанием тяжелых REE (в среднем до 100 ppm, табл. 2). Содержание Y коррелируется с содержанием тяжелых REE и понижается в среднем до 160 ppm, что объясняется перераспределением этих элементов в гранаты, которые в метасоматических породах рудопроявления Дядина гора достигают гигантских размеров (по нашим данным, диаметром до ~13–14 см). Содержание фосфора уменьшается до 30–100 ppm. В этой популяции циркона резко падает содержание Th (до 3–5 ppm), отношение Th/U не превышает 0.01. Температура

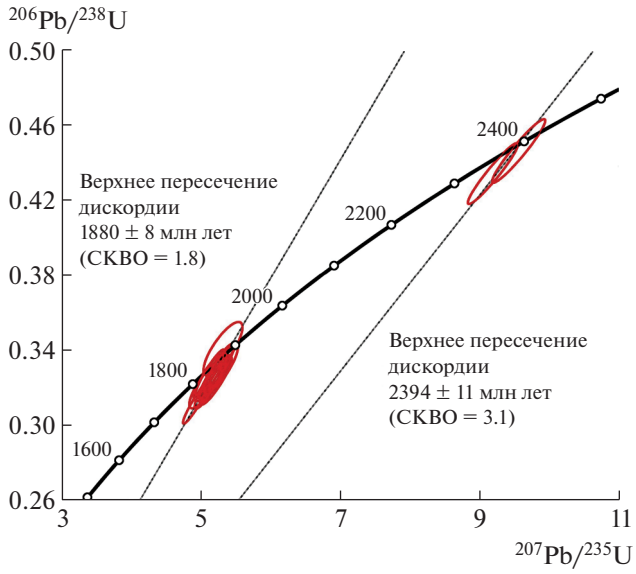

Рис. 2. График с конкордией для циркона (обр. BDG-1). Эллипсы ошибок соответствуют 2σ.

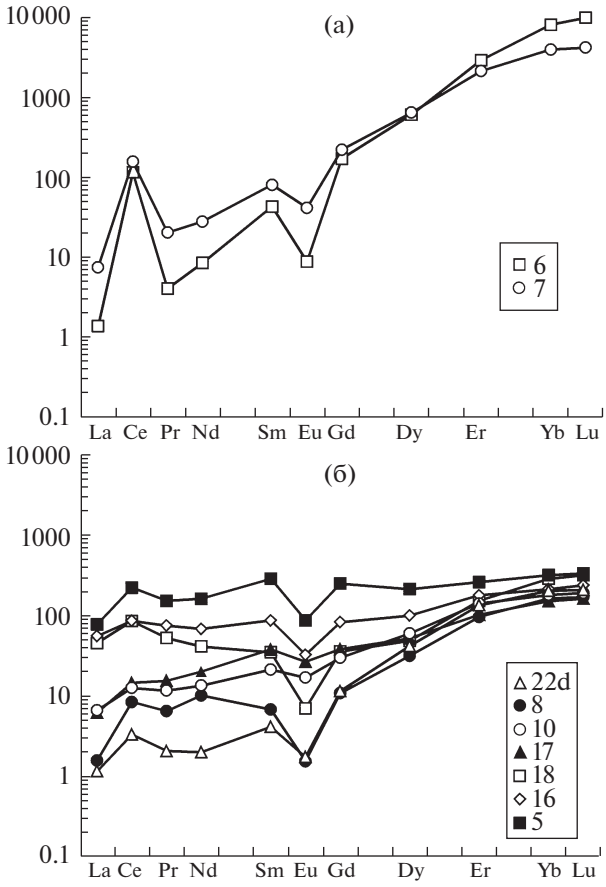

Рис. 3. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI, для ядер (а) и внутренних зон вокруг ядер и кайм (б) зерен циркона.

образования краевых частей и кайм циркона составляет около 700°С по данным “титан-в цирконе”-термометра [12]. Такой характер распределения редких элементов характерен для доменов циркона свекофеннского возраста из пород с аномально низким $\delta^{18}O$ в пределах БПП [1, 7, 10].

Причина аномального обогащения ^{16}O метаморфических и метасоматических пород БПП по-прежнему является дискуссионным вопросом. В ряде работ возникновение такой аномалии связывается исключительно с взаимодействием талых снежно-ледниковых вод глобального оледенения с интрузиями лерцолит–габбро-норитов (возраст которых 2.4–2.45 млрд лет) и глиноземистыми гнейсами. По мнению авторов одной из моделей [1, 2], аномальное понижение величины $\delta^{18}O$ в рассматриваемых магматических породах, слагающих их минералах и вмещающих глиноземистых породах, произошло при контакте поверхностных вод, попавших в глубинные условия высоких температур, на дометаморфическом этапе при кристаллизации габбро-норитов. При этом, другими авторами (например, [8]) образование корундовых метасоматитов вблизи интрузии габбро-норитов рассматривается вне связи с процессом изотопного обогащения ^{16}O. Более того, рудопроявление Дядина гора иногда выводится из перечня $\delta^{18}O$-аномальных объектов БПП по причине положительных значений $\delta^{18}O$ для корунда [8].

Оптимальным минералом для проверки сценариев возникновения кислородных изотопных аномалий является циркон, сохранившийся в метабазитах или метасоматически измененных метабазитах, ядра которого отвечают магматическому протолиту с возрастом около 2.4 млрд лет. Среди множества определений изотопного состава кислорода в цирконе, опубликованных в [1], данные для доменов гетерогенного циркона из метабазитов магматического генезиса с возрастом 2.4 млрд лет практически отсутствуют. Приведенные в настоящем сообщении данные для ядер циркона с возрастом около 2.4 млрд лет из метасоматитов рудопроявления Дядина гора демонстрируют лишь незначительные, не более чем на 1–1.5‰, вариации величины $\delta^{18}O$, типичной для магматического циркона из базитов. Эта оценка сделана, исходя из значений $\delta^{18}O$, приведенных в базе данных для циркона различного генезиса и возраста [13], а также неопубликованных авторских данных для магматической генерации циркона (U–Pb-возраст 2.4 млрд лет, обр. 202, [14]) из метагаббро-норитов о-ва Сидоров (Керетский архипелаг) в географически близкой части БПП – 3.8–4.6‰ (в среднем 4.2‰ по 5 точкам).

Значение $\delta^{18}O$ в ядрах циркона снижается в зависимости от степени его гидротермальной переработки во время свекофеннского метаморфизма. Чем интенсивней переработана флюидом магматическая генерация циркона, о чем косвенно можно судить по изображению в CL, тем ниже значение $\delta^{18}O$ (табл. 1). Минимальные значения $\delta^{18}O$, достигающие –0.93‰, установлены во внутренних зонах, окружающих ядра, и краевых зонах (каймах) циркона свекофеннского возраста. Это позволяет связать аномальное понижение $\delta^{18}O$ в поздних генерациях с аномальным составом метаморфического и/или метасоматического флюида свекофеннского возраста, приуроченного к локальным сдвиговым зонам [7]. Косвенным подтверждением такого аномального состава служат находки в пределах БПП (о-в Столбиха в районе с. Гридино) циркона свекофеннского возраста, значительно обогащеенного Y, REE, водой и F, образование которого было возможно только при активном участии флюида [15].

Таким образом, для циркона из корундсодержащих метасоматитов рудопроявления Дядина гора установлено, что ядра циркона, сохранившиеся от протолита, имеют возраст около 2400 млн лет, характеризуются магматическим распределением REE и средним значением $\delta^{18}O$ около 3.0‰, близким к типовым значениям для базитов БПП. В отличие от этого, внутренние зоны вокруг ядер и каймы циркона, которые были образованы около 1870–1880 млн лет, характеризуются пониженным $\delta^{18}O$ до –0.9‰ и пологим распределением легких REE, что отражает мощную флюидную переработку. Полученные нами результаты не позволяют связывать возникновение $\delta^{18}O$-аномалии в породах БПП с внедрением габбро-норитов, но свидетельствуют о явной корреляции со свекофеннскими метаморфическими и метасоматическими процессами. В тоже время, они позволяют отвергнуть наиболее принятые сейчас представления об образовании этих пород под воздействием флюида, производного от талых метеорных вод в период глобального оледенения 2.4 млрд лет назад. Также подчеркнем, что происхождение “легкого” по изотопному составу кислорода флюида, участвующего в эндогенных процессах, остается неизвестным.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят О.Л. Галанкину (ИГГД РАН), С.Г. Симакина и Е.В. Потапова (ЯФ ФТИАН) за помощь в исследовании циркона.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 18–55–53022) и the National Natural Science Foundation of China (grant 41673018) в рамках НИР ИГГД РАН (№ 0153–2019–0002 и темы лаборатории флюидных процессов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K., Vazquez J.A., Guan Y., Azimov P.Ya., Astafiev B.Yu., Palandri J., Dobrzhinetskaya L.* // Geosphere. 2014. V. 10. P. 308–339.
2. *Zakharov D.O., Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Prave A.R., Azimov P.Y., Babarina I.I.* // Prec. Res. 2019. V. 333. 105431.
3. *Крылов Д.П., Глебовицкий В.А.* // ДАН. 2007. Т. 412. № 5. С. 679–681.
4. *Терехов Е.Н., Левицкий В.И.* // Изв. вузов. Геол. и Разв. 1991. № 6. С. 3–13.
5. *Bindeman I.N., Schmitt, A.K., Evans D.A.D.* // Geology. 2010. V. 38. P. 631–634.
6. *Bindeman I.N., Serebryakov N.S.* // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. V. 306. P. 163–174.
7. *Скублов С.Г., Азимов П.Я., Ли С.-Х., Глебовицкий В.А., Мельник А.Е.* // Геохимия. 2017. № 1. С. 3–16.
8. *Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И., Нечаев В.П., Веливецкая Т.А., Яковенко В.В.* // Геохимия. 2014. № 9. С. 843–843.
9. *Gao Y.-Y., Li X.-H., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wang Y.-F.* // Lithos. 2014. V. 192–195. P. 180–191.
10. *Крылов Д.П., Глебовицкий В.А., Скублов С.Г., Толмачева Е.В.* // ДАН. 2012. Т. 443. № 3. С. 352–357.
11. *Балашов Ю.А., Скублов С.Г.* // Геохимия. 2011. № 6. С. 622–633.
12. *Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B.* // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 151. P. 413–433.
13. *Valley J.W., Lackey J.S., Cavosie A.J., Clechenko C.C., Spicuzza M.J., Basei M.A.S., Bindeman I.N., Ferreira V.P., Sial A.N., King E.M., Peck W.H., Sinha A.K., Wei C.S.* // Contrib. Mineral. Petrol. 2005. V. 150. P. 561–580.
14. *Березин А.В., Скублов С.Г.* // Петрология. 2014. Т. 22. № 3. С. 265–286.
15. *Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мыскова Т.А., Астафьев Б.Ю.* // ДАН. 2011. Т. 441. № 6. С. 792–799.

ABNORMAL ISOTOPIC COMPOSITION OF OXYGEN IN ZIRCON FROM CORUNDUM-BEARING METASOMATITES OF THE DYADINA GORA ORE OCCURRENCE, THE BELOMORIAN MOBILE BELT

S.G. Skublov[a,b,#], S.A. Bushmin[a], Corresponding-Member of the RAS A.B. Kuznetsov[a], X.-H. Li [c], Q.-L. Li[c], E.V. Levashova[a], and E.V. Savva[a]

[a] *Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation*

[b] *Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation*

[c] *State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China*

[#] *E-mail: skublov@yandex.ru*

For the first time determined the isotopic composition of oxygen, the content of trace elements and U-Pb age of zircon from kyanite-gedrite metasomatites from the Dyadina Gora ore occurrence, Belomorian Mobile Belt, Fennoscandian Shield. The zircon cores preserved from the protolith are characterized by a magmatic REE distribution and an average value of $\delta^{18}O$ of about 3.0‰, and their age is close to 2400 Ma. The inner zones around the cores and rims of zircon were formed during metasomatic processes at the time of the Svecofennian metamorphism about 1870–1880 Ma, experienced powerful fluid reworking and are characterized by a reduced value of $\delta^{18}O$ to –0.9‰.

Keywords: zircon, oxygen isotope composition, Dyadina Gora ore occurrence, the Belomorian Mobile Belt