

**М.М.МАЧЕВАРИАНИ**, аспирантка, *wmdmaria@gmail.com*  
**В.И.АЛЕКСЕЕВ**, канд. геол.-минерал. наук, доцент, *wia59@mail.ru*  
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

**M.M.MACHEVARIANI**, post-graduate student, *wmdmaria@gmail.com*  
**V.I.ALEKSEEV**, PhD in geol. & min. sc., associate professor, *wia59@mail.ru*  
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

## КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКАЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ ЦИРКОНОВ ИЗ ГРАНИТОВ ПРИАМУРЬЯ

Проведено методическое сравнение кристалломорфологического и термодинамического подходов к термометрии циркона. Для оценки термической эволюции гранитоидов целесообразно комплексное использование выбранных методов. Выявлены главные черты термической эволюции Верхнеурмийского массива гранитов. Полученные температурные тренды подтвердили существующие представления о геологическом развитии Баджальской вулканической зоны.

**Ключевые слова:** циркон, кристалломорфология, термометрия, гранитоиды, Приамурье.

## CRYSTAL MORPHOLOGICAL AND GEOCHEMICAL THERMOMETRY OF ZIRCONS FROM PRIAMURIE GRANITES

In terms of current research, the methodological comparison of the evolutionary crystal morphological analysis and the thermodynamic approach to the zircon thermometry was carried out. The complex application of the both methods is the most appropriate to assess the thermal evolution of the granites. The main features of the thermal evolution in granites of the Verkhneurmisky massif were revealed. The obtained trends of the thermal evolution confirms the existing conception of the geological evolution of the Badzhalskaya volcanic zone.

**Key words:** zircon, crystal morphology, thermometry, granitoids, Amur region.

**Введение.** В районе Баджальского и Мяо-Чанского хребтов Приамурья широко распространены гранитоидные плутоны, которые играют важную роль в локализации месторождений крупнейшего Баджало-Комсомольского оловорудного района [1]. Верхнеурмийский массив представляет собой многофазную интрузию, становление которой происходило на фоне постепенного накопления в расплаве летучих компонентов, снижения температуры его кристаллизации и сопровождалось дифференциацией пород с последовательным повышением содержания щелочных и редких элементов в более молодых гранитах [2]. Главными продуктами интрузивного магматизма района

являются биотитовые граниты баджальского комплекса: крупно- и среднезернистые (главная фаза – I), мелкозернистые (дополнительная фаза – II), аплиты и пегматиты (жильная фаза – III). К наиболее поздним образованиям отнесены, по данным изотопной геохронологии, редкометалльные цинквальдитовые граниты правоурмийского онгонитового комплекса.

Циркон является уникальным акцессорным минералом гранитоидов – геохронометром, индикатором кислотно-щелочного режима среды породообразования, а также относительным геотермометром. Оценка диапазона температур образования циркона стала возможна благодаря методике эволю-

## Характерные морфотипы и температуры кристаллизации циркона в гранитах Верхнеурмийского массива

Вид гранита	Данные кристалломорфологической термометрии		Данные геохимической термометрии	
	Характерный морфотип циркона	Температура кристаллизации, °С	Содержание Ti, ppm	Температура кристаллизации, °С
Биотитовый гранит I фазы	P <sub>4</sub>	800	48,63 ± 19,84	839,6 ± 67,6
Биотитовый микрогранит II фазы	P <sub>4</sub>	800	15,20 ± 8,1	731,5 ± 66,7
Циннвальдитовый гранит	P <sub>1</sub> -P <sub>3</sub>	650-750	51,77 ± 15,12	832,5 ± 54,3

ционного кристалломорфологического анализа (ЭКА) [3, 5]. Разработаны термодинамические модели так называемых «Ti-in-zircon» и «Zr-in-rutile» термометров [4, 6]. В статье проведено методическое сравнение эволюционно-кристалломорфологического и термодинамического подходов к термометрии циркона, сделаны генетические выводы о термической эволюции Верхнеурмийского массива гранитоидов.

**Кристалломорфологическая термометрия циркона.** Эволюционный кристалломорфологический анализ морфотипов циркона был проведен для гранитов трех последовательно образованных видов: субвулканического гранит-порфира, биотитового гранита главной фазы и циннвальдитового гранита. При измерениях использовано около 300 реальных зерен, а также электронные и катодоллюминесцентные изображения зерен циркона малого (менее 100 мкм) размера. Визуальная морфологическая оценка была оптимизирована путем построения стереографической проекции и расчета видимых углов между гранями различных простых форм. На диаграммах Ж.Пюпина были оконтурены поля морфотипов циркона («штоки»), отражающие условия формирования минеральных генераций. Установлено сходство температур кристаллизации биотитовых гранитов главной и дополнительной фаз и существенное снижение температуры образования циннвальдитового гранита (табл.1).

**Геохимическая термометрия циркона.** Термодинамическая модель термометра «Ti-in-zircon» основана на экспериментальных данных о том, что замещение Ti → Si в цирконе является доминирующим, а незави-

симыми фазами в его составе являются не ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, а ZrSiO<sub>4</sub>, ZrTiO<sub>4</sub> и TiSiO<sub>4</sub>:



Следовательно, содержание Ti в цирконе зависит от активности TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и температуры кристаллизации. По закону действующих масс

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_1^0 - T \Delta \bar{S}_1^0 + P \Delta \bar{V}_1^0 + RT \ln a_{\text{ZrTiO}_4} + \\ + RT \ln a_{\text{SiO}_2} - RT \ln a_{\text{ZrSiO}_4} - RT \ln a_{\text{TiO}_2} = 0. \quad (3) \end{aligned}$$

Значение  $a_{\text{ZrSiO}_4}$  рассчитывается в соответствии с законом Рауля как разность  $1 - X_{\text{ZrO}_2}$ . В результате калибровки получена формула «Ti-in-zircon» термометра с достоверной вероятностью 0,95 [6]:

$$\begin{aligned} \log(\text{Ti-in-zircon}) = ((5,711 \pm 0,072) - \\ - (4800 \pm 86))/T(K) - \log a_{\text{SiO}_2} + \log a_{\text{TiO}_2}. \quad (4) \end{aligned}$$

Данная модель была использована для оценки температур кристаллизации цирконов из гранитов упомянутых выше видов. При измерениях использованы результаты вторично-ионной масс-спектрометрии – около 30 зерен циркона (Cameca IMS-4f, Ярославский филиал ФТИАН). Значения достоверных интервалов указывают на возрастание температуры кристаллизации циркона при смене вулканического этапа интрузивным и статистически незначимое снижение температуры на этапе кристаллизации циннвальдитовых гранитов (табл.1).

Среднее содержание изоморфных примесей в цирконах из гранитов Верхнеурмийского массива, ppm

Вид гранита	$\Sigma$ LREE	$\Sigma$ HREE	Hf	Th	U
Биотитовый гранит I фазы	1,86	30,29	1,32	9,91	13,67
Биотитовый микрогранит II фазы	9,78	61,36	4,57	25,18	26,12
Циннвальдитовый гранит	47,90	277,23	13,23	54,25	37,02

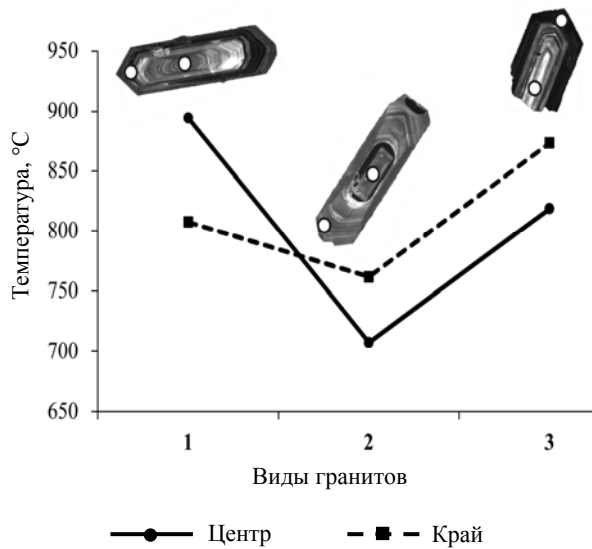


Рис.1. Эволюция температур кристаллизации циркона в гранитах Верхнеурмийского массива, рассчитанных с помощью модели «Ti-in-zircon» в центральных и краевых частях кристаллов

Виды гранитов: 1 – биотитовый гранит главной фазы; 2 – микрогранит дополнительной фазы; 3 – циннвальдитовый гранит. На катодолуминесцентных изображениях цирконов показаны точки зондирования

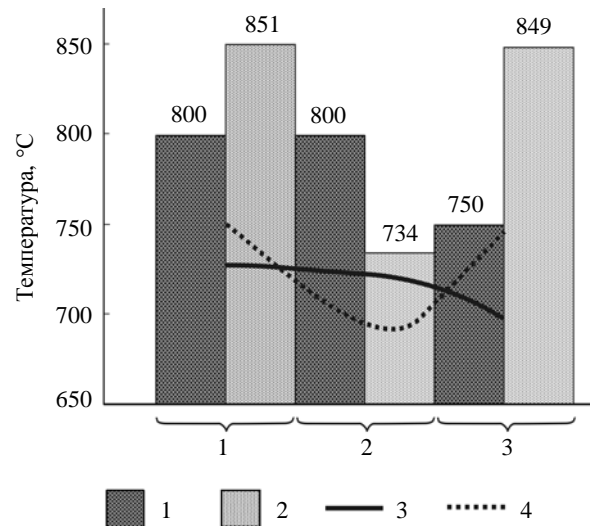


Рис.2. Термическая эволюция циркона из гранитов Верхнеурмийского массива по данным кристалломорфологической и геохимической термометрии

Виды гранитов: 1 – биотитовый гранит главной фазы; 2 – микрогранит дополнительной фазы; 3 – циннвальдитовый гранит

Условные обозначения: 1, 2 – модальные значения температуры по данным кристалломорфологической (1) и геохимической (2) термометрии; 3-4 – тренды термической эволюции по данным кристалломорфологической (3) и геохимической (4) термометрии

Модель «Ti-in-zircon» имеет ряд погрешностей, снижающих ценность геотермических реконструкций. Так, значительное содержание изоморфных примесей в изученных цирконах определяет отклонение активности  $a_{ZrSiO_4}$  от единицы и завышение полученных температур. Особенно существенное завышение характерно для цирконов циннвальдитовых гранитов, отличающихся высочайшими содержаниями Hf, Th, U и REE (табл.2).

Неоднородное распределение примесей и структурных дефектов, регулирующих входение Ti в состав циркона, также ведет к существенному расхождению расчетных температур даже в пределах одного зерна. Расхождение температур обусловлено ос-

цилляторной зональностью цирконов в биотитовых гранитах и наличием в поздних цирконах гидротермально измененных каемок, резко обогащенных примесями (рис.1).

Установлено понижение температур кристаллизации биотитовых гранитов от главной фазы к дополнительной и существенное повышение расчетной температуры образования циннвальдитового гранита (см. табл.1).

**Сравнительный анализ результатов термометрии.** Сопоставление температур, определенных двумя методами, показывает определенное сходство полученных трендов. Наблюдается снижение температур кристаллизации цирконов от биотитовых гранитов к циннвальдитовым (рис.2,

тренд 3). Завышение расчетной температуры кристаллизации циннвальдитовых гранитов (рис.2, тренд 4) объясняется отмеченным отклонением состава характерного для них цирколита от нормативного состава. Резкое изменение температуры кристаллизации цирконов при переходе от нормальных биотитовых гранитов к циннвальдитовым подтверждает представления о самостоятельном позднем этапе редкометалльного онгонитового магматизма Баджальского района.

Наблюдаемое различие абсолютных значений температур, измеренных кристалломорфологическим и геохимическим методами, имеет объективные теоретические и субъективные методические причины. Объективными факторами являются: конвергенция и дивергенция морфотипов цирконов, их онтогеническое изменение, недосыщение кремнеземом при замещении  $Ti \rightarrow Si^{4+}$ , обогащение изоморфными примесями и снижение фактической активности  $a_{ZrSiO_4}$  относительно модельной, что отражается в завышении расчетной температуры примерно на 70 °С [4], а также неравновесное вхождение  $Ti$  в структуру циркона и его субсолидусное замещение. К субъективным факторам относятся неточность визуальной оценки кристалломорфологических параметров, неопределенность при выборе точек микрогеохимического исследования.

### Выводы

1. Применение кристалломорфологического метода целесообразно при наличии представительного количества зерен циркона с хорошо проявленной морфологией, обеспечивающего учет разброса морфотипов в пробе. Геохимический термометр является важным инструментом получения информации о термальном режиме образования магматических пород. Метод применим при наличии высокоточных аналитических данных о составе циркона; точность

термометра повышается при введении поправок на физико-химические и термодинамические условия среды минералообразования. Комплексное использование количественного, неразрушающего и дешевого метода ЭКА и количественного, частично разрушающего и дорогого метода «Ti-in-zircon» должно обеспечить гибкое сочетание их достоинств и нивелировать недостатки при геотермометрических исследованиях.

2. Установлено регрессивное геотермическое развитие интрузивной системы Верхнеурмийского гранитного массива. Резкое изменение температуры кристаллизации цирконов при переходе от нормальных биотитовых гранитов к циннвальдитовым подтверждает представления о самостоятельном позднем этапе редкометалльного онгонитового магматизма Баджальского района.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-05-00868-а) и Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.740.11.0192).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев С.И. Особенности вещественного состава позднемезозойских гранитоидов Баджальского и Комсомольского рудных районов, их петрогенезис и связь с оруденением // Региональная геология и металлогения. 1997. № 6. С.103-115.
2. Кривовичев В.Г. Абсолютный возраст и геохимические особенности гранитов Верхнеурмийского массива (Приамурье, Дальний Восток) / В.Г.Кривовичев, А.И.Брусницин, А.Н.Зайцев // Геохимия. 1996. № 2. С.106-111.
3. Реставрация условий и кинетики становления гранитов редкометалльных формаций по кристалломорфологии акцессорного циркона / Р.Л.Бродская, Е.Ю.Марина, Г.К.Шнай и др. // Записки ВМО. 1986. № 1. С.50-62.
4. Fu B. Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations / B.Fu, F.Z.Page, A.J.Cavosie, J.Fournelle // Contrib. Mineral. Petrol. 2008. Vol.156. P.197-215.
5. Pupin J.P. Zircon and granite petrology // Contrib. Mineral. Petrol. 1980. Vol.73. P.207-220.

6. *Watson E.B.* Crystallization thermometers for zircon and rutile / *E.B.Watson, D.A.Wark, J.B.Thomas* // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2006. Vol.151. P.413-433.

#### REFERENCES

1. *Grigoriev S.I.* Aspects of material composition of the Late Mesozoic granitoids from Badjalsky and Komso-molsk ore districts, it's petrogenesis and correlation with mineralization // *Regional geology and metallogeny.* 1997. N 6. P.103-115.

2. *Krivovichev V.G., Brusnicin A.I., Zaicev A.N.* Absolute age and geochemical characteristics of the granites from

Verhneurmiskii massif (Amur Region, Far East) // *Geochemistry.* 1996. N 2. P.106-111.

3. *Brodskaya R.L., Marina E.Yu., Shnai G.K. et al.* Restoration of conditions and kinetics of establishing of REE-granites formations based on accessory zircon crystal morphology // *Proceedings VMO.* 1986. N 1. P. 50-62.

4. *Fu B., Page F.Z., Cavosie A.J., Fournelle J.* Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2008. Vol.156. P.197-215.

5. *Pupin J.P.* Zircon and granite petrology // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1980. Vol.73. P.207-220.

6. *Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B.* Crystallization thermometers for zircon and rutile // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2006. Vol.151. P.413-433.