

УДК 549.514.51.81.283:551.71(470.22)

ГЕОХИМИЯ И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ЦИРКОНОВ ИЗ РУДНЫХ (PGE-Au) АМФИБОЛИТОВ МАССИВА ТРАВЯНАЯ ГУБА, СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ

В. Н. Кожевников, С. Н. Ивашевская, В. И. Кевлич

Институт геологии Карельского научного центра РАН

В статье приводятся результаты комплексного изучения локальными методами морфологии, прецизионной геохимии и рамановских спектров гетерогенных и полигенных зерен цирконов из основных пород предположительно палеопротерозойского возраста – рудных (Pt-Pd-Au) амфиболитов в массиве Травяная Губа, расположенном в Беломорском подвижном поясе. Охарактеризованы две группы цирконов, различающихся по морфологии и по содержанию U, REE и ряда других микроэлементов. Впервые дается описание обрастаний (shells) или оболочек (rims) и внутренних (cores) частей зерен двух морфотипов цирконов – цирконов-1 и цирконов-2. Анализ рамановских спектров показал, что среди высокоурановых зерен циркона-1 обнаруживаются как зерна с высокой степенью сохранности кристаллической решетки, так и аморфные метамиктизированные зерна. Широкие вариации типов спектров в пределах одного зерна отражают гетерогенное строение с разной степенью кристалличности/аморфности его решетки, связанное с неравномерным распределением элементов, главным образом, урана и тория. Степень кристалличности оболочек цирконов-1 выше, чем ядер, представляющих радиационно-поврежденный циркон, дающий два сигнала: один из искаженной кристаллической решетки, а другой – от аморфизованного циркона. Низкоурановые зерна циркона-2 характеризуются более однородным строением кристаллической решетки с четкими сигналами на спектрах. Показано, что комплексное изучение локальными методами морфологии, микроэлементной геохимии и строения кристаллической решетки внешних и внутренних частей гетерогенных и полигенных зерен цирконов является эффективным механизмом для реконструкции полистадийных петрологических и рудогенных процессов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гидротермальные цирконы, редкоземельные элементы, рамановская спектроскопия, рудные амфиболиты, массив Травяная Губа, Карелия.

V. N. Kozhevnikov, S. N. Ivashetskaya, V. I. Kevlich. GEOCHEMISTRY AND RAMAN SPECTRA OF ZIRCONS FROM ORE (PGE-Au) AMPHIBOLITES OF THE TRAVYANAYA GUBA MASSIF, NORTH KARELIA

The results of an integrated morphological, precision geochemistry and Raman spectroscopy study of heterogeneous and polygenic zircons from the likely paleoproterozoic mafic rocks – ore (Pt-Pd-Au) amphibolites of the Travyanaya Guba massif located in the Belomorian mobile belt, are reported. Two types of zircons differing in morphology and U, Σ REE and some other trace element concentrations are described. The outer parts of grains (shells or rims) and inner cores of zircons-1 and zircons-2 are characterized for the first time. Analysis of Raman spectra has shown that both highly crystalline and amorphous metamictized grains occur among high-U zircon-1 grains.

Considerable variations in spectra within one grain reflect a heterogeneous structure and varying crystallinity/amorphism of its lattice, which is associated with an irregular distribution of elements, chiefly uranium and thorium. The degree of crystallinity of the shells of zircons-1 is higher than that of the cores, which are composed of radiation-damaged zircon which emits two signals: one from the distorted crystalline lattice and the other from the zircon affected by amorphism. Low-uranium zircon-2 grains display a more homogeneous structure and a highly crystalline lattice with clear signals in the spectra. It has been shown that the integrated study of the morphology, trace element geochemistry and state of the crystalline lattice of the rims and cores of heterogeneous and polygenic zircon grains by local methods is an efficient tool for the reconstruction of multi-stage petrological and ore-forming processes.

Key words: hydrothermal zircons, rare earth elements, Raman spectroscopy, ore amphibolites, Travyanaya Guba massif, Karelia.

Введение

При изучении цирконов из пород порфировых, эпи- и мезотермальных золоторудных месторождений, связанных с кисло-средним магматизмом, установлены существование и смена их типов в ряду «магматический циркон – гидротермально-измененный – гидротермальный» [Claoué-Long et al., 1990; Rubin et al., 1993; Kerrich, Kyser, 1994; Ballard et al., 2002; Hoskin, Schaltegger, 2003; Mernagh et al., 2004; Hoskin, 2005; Kebede et al., 2007; Guo et al., 2011]. Это позволило реконструировать временную последовательность магматических и постмагматических процессов, включая время отложения рудного вещества [Vakh et al., 2011; von Quadt et al., 2011]. Не меньший интерес представлял вопрос, насколько эффективным сможет оказаться изучение мультиэлементной геохимии полихронных и полигенных цирконов как индикаторов эволюции благороднометалльных гидротермальных систем, связанных с раннекембрийским базитовым магматизмом. Поэтому были исследованы цирконы из горизонта рудных амфиболитов в базит-гипербазитовом массиве Травяная Губа в Северной Карелии (рис. 1), геология, петрология [Степанов, Карпова, 1991; Степанов, 2001] и рудная минералогия [Кулешевич и др., 2007] которого были изучены достаточно глубоко. В результате впервые выполненного комплексного изучения локальными методами мультиэлементной геохимии цирконов с последующим статистическим анализом, а также твердых минеральных включений в цирконах и роговых обманках удалось: выделить сформированные в ходе длительного гидротермального процесса две ассоциации амфиболов и цирконов; установить, что многофазные включения сложных соединений Pd и Pt обнаруживаются в крупных амфиболах поздней, более низкотемпературной генерации, с которыми ассо-

цируют крупные зерна циркона; наметить связи в группах элементов с REE и с Au, откладываясь совместно с платиноидами; продемонстрировать, что на ранних стадиях гидротермального процесса, когда происходила кристаллизация светлых цирконов, флюид обладал цериевой спецификой с типоморфной ассоциацией LREE-Au-Co-Ni-Cu-Ag-Cd; на завершающем этапе гидротермального процесса, когда происходили рост темных зерен и модификация светлых, сопровождаемые привнесом «неформульных» элементов (Fe, Al, Ca, Na и др.), специфика флюида сменилась на иттриевую с типоморфной ассоциацией HREE-Au-Mo-Ag-Cd-Te [Кожевников, Земцов, 2014].

В связи с тем, что эти результаты были получены только по двум морфотипам крупных цирконов со светлым и темным BSE-изображениями, которые не исчерпывали многообразия типов зерен, было необходимо провести вторую серию исследований монофракции цирконов VZ-1005. Чтобы наиболее полно описать систему «ядро-оболочка», весь комплекс аналитических методов исследования был применен как для внешней, так и для внутренней частей зерен. Кроме этого, внутренние сечения зерен цирконов были впервые в нашей практике проанализированы методом дисперсионной Раман-спектроскопии. Преимущество этого метода состоит в том, что по характеру рамановских спектров или спектров комбинационного рассеяния света он позволяет очень локально (< 1 мкм) оценивать в первую очередь степень кристаллически-метамиктности кристаллической решетки зерна, т. е. вскрывать тонкие нюансы гетерогенного строения изучаемых цирконов.

Таким образом, представляемые материалы можно рассматривать в контексте развития представлений о роли цирконов как индикаторов эволюции благороднометалльных гидротермальных систем в мафических средах.

В значительной мере это стало возможным благодаря расширению арсенала аналитических методов при изучении цирконов.

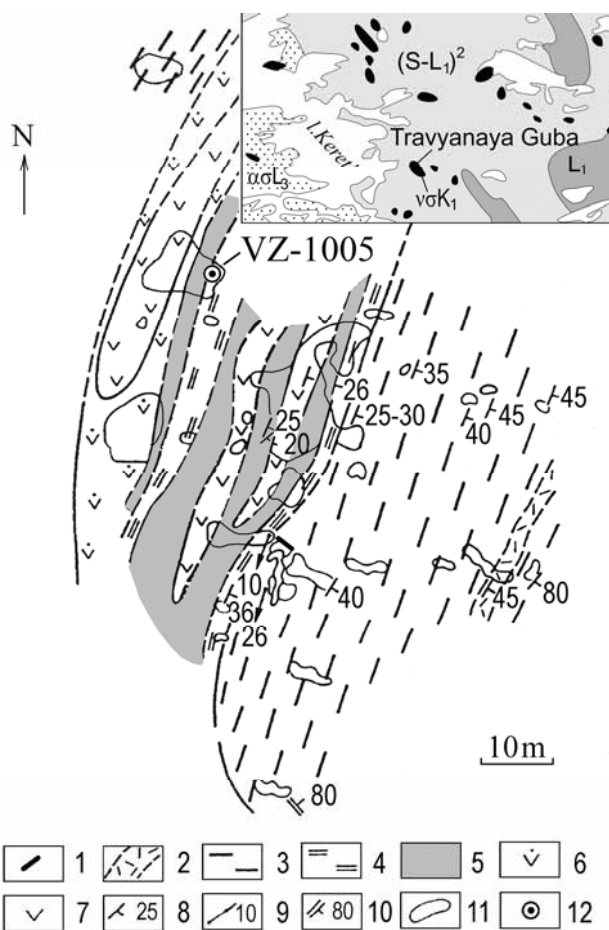


Рис. 1. Геологический план участка Травяная Губа, по: [Степанов, Карпова, 1991].

Усл. обозн.: 1 – пегматитовые жилы; 2 – светлые плагиоклазовые амфиболиты; 3 – гранатовые и гранат-полевошпатовые амфиболиты; 4 – рудные амфиболиты (Орх и Срх); 5 – рудные вебстериты; 6 – рудные перидотиты с участками симплектитового строения; 7 – рудные перидотиты; 8 – элементы залегания контактов; 9 – минеральная линейность; 10 – ОП мелких складок; 11 – контуры обнажений; 12 – место отбора пробы. На врезке – фрагмент «Карты размещения месторождений и проявлений металлических полезных ископаемых Республики Карелия, М 1 : 1000 000, 2005 г. (Приложение к [Минерально-сырьевая..., 2006]), на которой показано положение массива Травяная Губа

Краткая геологическая и минералогическая характеристика объекта опробования

В Беломорском подвижном поясе в субмеридиональной полосе развития гранатовых амфиболитов на участке Травяная Губа имеются реликты дифференцированного габбро-анортозитового массива предположительно палеопротерозойского возраста, сложенного габбро, оливковыми и рудными вебстеритами и амфиболитами по ним [Степанов, Карпова, 1991; Степанов, 2001]. В пла-

стовых рудных телах представлены два типа руд. Богатые вкрапленные и титаномагнетитом, ильменитом и их сидеронитовые руды первого типа сложены симплектитовыми сростаниями с оливином и ортопироксеном. К ним приурочена малосульфидная благороднометаллическая (ΣPGE до 1,58 г/т, Au до 2,5 г/т) минерализация [Степанов, 2001], представленная ассоциацией халькопирита, борнита, Pd-Pt-стибиоарсенидов, в том числе с Bi и Te, редких интерметаллидов (Pd-Cu-Sn), самородной платины и селена [Кулешевич и др., 2007; Kuleshevich, Zemtsov, 2009]. Руды второго ильменитового типа, обнаруживаемые в гранатовых амфиболитах, были перекристаллизованы и переотложены при метаморфизме. В ильменитовых рудах и прожилках вблизи пегматитов в основном встречаются арсениды Pd и Pt, но появляются галенит, самородные Ag и Bi и нерудные минералы – торит, апатит, циркон, барит, монацит [Кулешевич, Земцов, 2009].

В гранатовых амфиболитах существуют по две морфологические группы амфиболов и цирконов, находящихся в сложных соотношениях между собой и с рудными гидротермальными минералами, в том числе с минералами платиновой группы. Крупные зерна роговой обманки, слагающие основную массу рудных амфиболитов, содержат включения мелких (до 20 мкм) неограниченных округлых зерен цирконов и многочисленные микронные полифазные включения разнообразных минералов-соединений Pt и Pd с As, Sb, Bi и Te (винцентит, котульскит, сперрилит, мертинит, соболевскит и стиллвотерит), редко золота и электрума [Кожевников, Земцов, 2014].

Новые результаты изучения гетерогенных цирконов локальными методами

Как отмечено во введении, в предыдущую схему изучения цирконов локальными методами были внесены дополнения. Так, чтобы изучить морфологию поверхности зерен и состав внешних выросших оболочек (shell) или оболочек зерна (rim), цирконы в виде дорожек наклеивались на двусторонний скотч, декорировались углеродом и изучались на энергодисперсионном анализаторе VEGA II LSH. После этого, используя BSE-изображения зерен, выполнялся анализ содержания золота, малых, редких и редкоземельных элементов в поверхностных частях зерен с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-SERIES 2 (Thermo scientific) с приставкой лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Research). Новейшая развернутая информация по характеристикам использованного метода LA-ICP-MS приведена в настоящем номере [Светов и др., 2015]. Далее по стандартной схеме цирконы имплантировались

в шайбу из эпоксидной смолы, вскрывались и изучались сначала на энергодисперсионном анализаторе, а затем на квадрупольном масс-спектрометре. Таким способом получались два массива данных по морфологии, минеральному составу и геохимии внешних и внутренних частей всех разновидностей цирконов. Последующее изучение срезов зерен в шайбе после предварительного снятия углеродного напыления завершалось съемкой рамановских спектров на дисперсионном Раман-спектрометре Nicolet Almega XR, чтобы за счет очень высокой локальности (< 1 мкм) данного метода оценить степень гомогенности-гетерогенности разных морфотипов зерен. Это оказалось особенно важным из-за малой (< 20 мкм) толщины выросших оболочек и, тем более, внешних оболочек гомогенных зерен (толщина- н-мкм) при отсутствии обрастания их оболочкой более позднего циркона. Более полно методические аспекты, связанные с рамановской спектроскопией, будут изложены в разделе, посвященном этой части исследования.

Анализ морфологии и строения зерен по результатам, полученным на энергодисперсионном микроанализаторе

Морфологические характеристики около 80 крупных зерен цирконов и минеральные включения в них, изученные на энергодисперсионном анализаторе VEGA II LSH, позволили провести их типизацию на основе специфики внешней формы и внутреннего строения. Важно отметить, что было обнаружено всего одно зерно, в котором в BSE-изображении были признаки магматической зональности при наличии темного псевдоядра, т. е. отсутствие осцилляционной или секториальной зональности является типоморфным признаком всей совокупности изученных цирконов. По морфологии зерен она разделяется на два типа, в каждом из которых наблюдаются вариации строения, химизма и рамановских спектров.

Первый тип (далее цирконы-1) объединяет большую часть (около 85 %) изученных зерен, главным признаком которых является наличие внешней оболочки (shell) толщиной от нескольких до 20 микрон и внутреннего ядра (core), при сложном строении которого могут быть выделены светлые (light) и темные (dark) области (рис. 2). Часто такие ядра содержат обильные минеральные включения, представленные мелкими (до 20 мкм) округлыми, редко ограниченными зернами роговой обманки (рис. 3, 1) и торита иногда в ассоциации с биотитом. Отмечены единичные включения клино- и ортопироксена, хлорита, монацита, бадделеита, паризита и смеси гидратированных фаз, содержащих Th, Fe

и кремнезем [Кожевников, Земцов, 2014]. Зерна циркона-1 могут обладать светлым, лишенным минеральных включений ядром (рис. 3, 2 и 3, 3). Таких светлых ядер может быть два (рис. 3, 5) или несколько (рис. 3, 6 и 3, 7). В этом случае зерно приобретает комковатую форму, из-за своеобразия которой такие цирконы описаны в литературе как цирконы типа «цветной капусты» (cauliflower zircon) [Краснобаев, 1986; Peucat et al., 1990; Пыстина, Пыстин, 2006, 2008]. Светлые ядра цирконов-1 могут частично (рис. 3, 4) или почти полностью (рис. 3, 8–3, 9) подвергаться гидротермальным изменениям, сопровождаемым вхождением в решетку, так называемых, «неформульных» элементов – Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Y, P и др. [Geisler et al., 2007; Hay, Dempster, 2009]. Именно с этим процессом связано образование темных измененных доменов самой разнообразной формы, в которых нередко обнаруживаются обильные каплевидные микронные выделения минералов ряда галенита PbS – клаусталлита PbSe с содержанием Se (до 0,5 ф. е.) и единичные зерна халькопирита и железистого сфалерита [Кожевников, Земцов, 2014]. Во внешних оболочках зерен циркона-1 почти постоянно отмечаются системы трещин, которые могут иметь нерегулярную форму, напоминающую трещины усыхания типа «такыров» (рис. 3, 9 и рис. 4, 1), либо форму ромбовидной сетки, образованной трещинами скалывания под углом около 60° (рис. 4, 2–4). В срезах зерен видно, что они не проникают в ядерную часть зерна и локализуются только в выросшей оболочке в виде радиальных трещин. Это явление неоднократно описывалось в литературе.

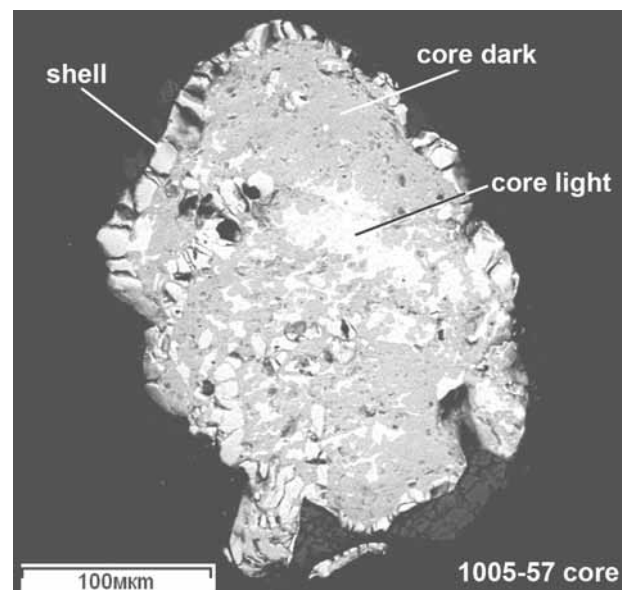


Рис. 2. BSE-изображение среза зерна циркона-1 с выделенными элементами сложного строения

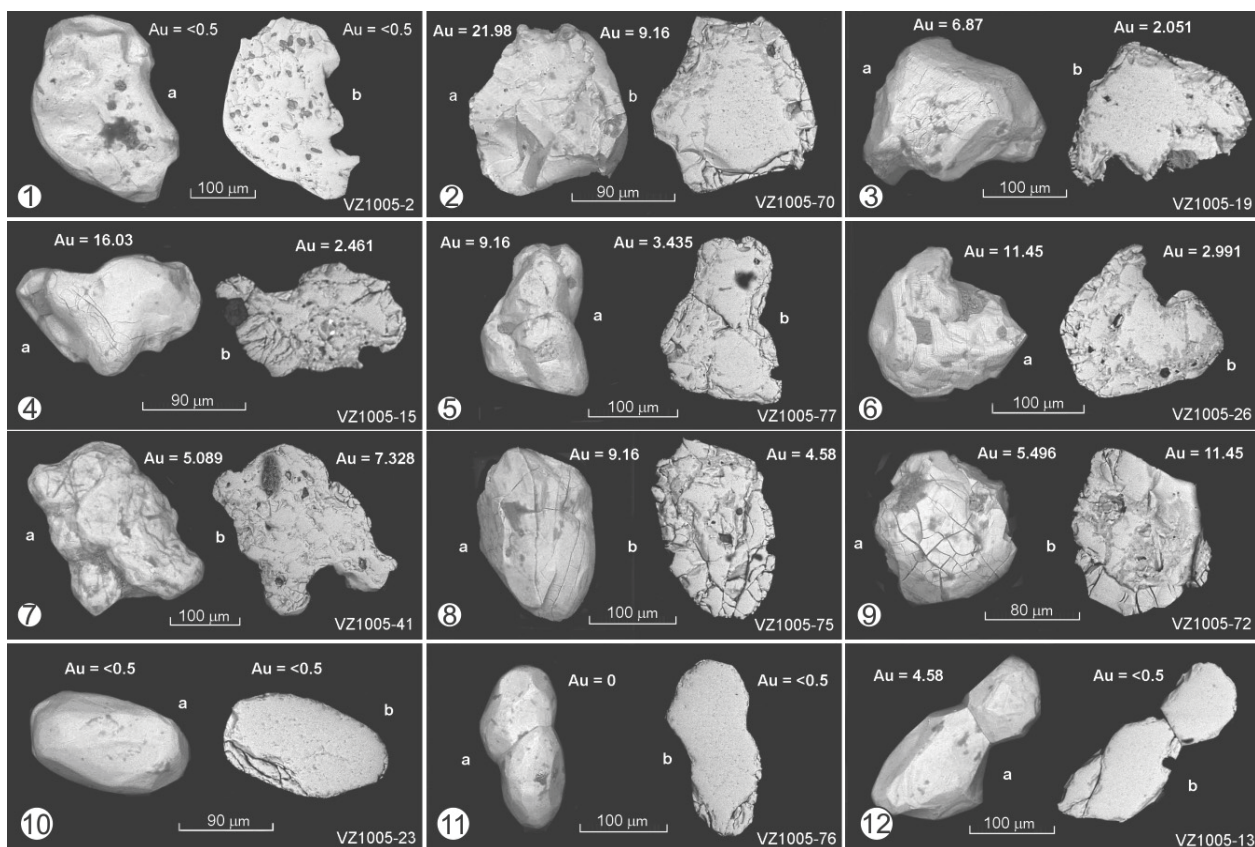


Рис. 3. BSE-изображения (a – поверхности зерна, b – среза) цирконов-1 (1–9) и цирконов-2 (10–12) из рудных амфиболитов массива Травяная Губа. Содержания золота приведены в ppm. Пояснения в тексте

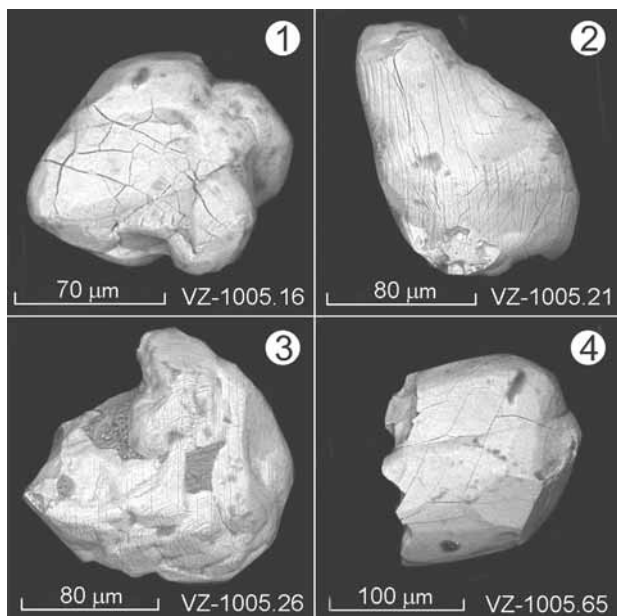


Рис. 4. BSE-изображения поверхности зерен цирконов-1 с нерегулярной системой трещин (1) и с системой трещин скалывания (2–4) в оболочке обрастания

Цирконы второго типа (далее цирконы-2) представлены однородными округлыми или с элементами сглаженной огранки отдельными

зернами или их срастаниями, обладающими светлым BSE-свечением, в которых отсутствуют оболочки нарастания более позднего циркона или других минералов (рис. 3, 10–12). В отличие от зерен циркона-1 поверхность этих зерен является гладкой, в ней отсутствует трещиноватость. Как будет показано ниже, по содержаниям микроэлементов, геохимическим характеристикам и рамановским спектрам эта группа, в которую входит около 15 % зерен, также заметно отличается от остальных зерен циркона.

Геохимия микроэлементов во внутренних и внешних частях зерен цирконов по результатам лазерной абляции

В предыдущем исследовании [Кожевников, Земцов, 2014] при изучении геохимии ядерных частей зерен цирконов-1 были выявлены статистические различия в содержаниях микроэлементов в свежих, минимально затронутых наложенными процессами доменах, имеющих светлое BSE-свечение, и в измененных темных зернах или доменах. В настоящем исследовании изучены как внутренние, так и внешние части зерен цирконов обоих типов, что дает возможность провести их сравнительный

Таблица 1. Диапазоны и средние значения содержания (в ppm) ряда элементов в центральных (core 1 и core 2) и внешних (shell 1 и rim 2) частях зерен цирконов обоих типов

Группа	СИДЕРО-ХАЛЬКОФИЛЬНЫЕ + ПЕРЕХОДНЫЕ					ЩЕЛ. + Щ-ЗЕМЕЛЬНЫЕ	
Элемент	Cd	Ag	Te	Sc	Au	Ba	Li
core 1 n=54	48,1-2704* 1002**	129,2-1022 465,9	<10-995,6 139,8	53,6-132,6 74,29	<0,5-17,18 5,13	<0,1-116,1 12,85	22,78-147,7 53,93
shell 1 n=49	50,8-699,1 308,5	14,39-521,5 185,1	<10-366 52,17	33,37-78,2 57,24	<0,5-21,98 6,56	4,04-159,2 47,92	15,94-167,20 93,37
core 2 n=13	54,75-2376 996,3	68,93-787 424,50	18,3-541,7 117,83	49,17-112 70,13	0,92-11,45 4,48	<0,1-5,14 1,49	26,92-95,51 45,13
rim 2 n=13	27,4-566,1 170,8	4,64-351,7 105,24	<10-146,4 35,19	47,65-68,3 54,34	<0,5-9,16 3,47	2,78-58,43 22,08	25,21-248,7 74,45
группа	ТЯЖЕЛЫЕ + АКТИНОИДЫ				РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ		
элемент	U	Th	Pb	Bi	∑LREE	∑MREE	∑HREE
core 1 n=54	290-7938 2851	25,33-9024 2696	1,51-1231 264,57	<0,5-6,53 1,19	13,32-4383 646	29,82-3898 875,5	51,21-14732 3471,1
shell 1 n=49	95,47-6678 2132	20,38-7479 1228	4,78-485 112,8	<0,5-27,56 2,08	187,6-5091 1370	69,1-2958,4 788,1	47,55-6992 1205,1
core 2 n=13	240,9-2592 720,35	14,85-596,4 104,99	1,60-81,63 14,84	<0,1-2,775 0,68	4,05-686,8 89,63	11,81-591 112,75	29,56-1394 273,77
rim 2 n=13	256,7-3658 1100	23,26-628,8 145,25	8,26-158,7 46,59	<0,5-8,643 1,38	130,1-981,8 475,33	38,96-623,8 283,61	13,84-1274 236,4
группа	ВЫСОКОЗАРЯДНЫЕ + ПЕРЕХОДНЫЕ						
элемент	Ti	Nb	Co	Ni	Mo	Hf x 10 ³	
ore 1 n=54	96,7-410,9 183,43	4,76-48,8 20,70	11,51-42,69 25,55	2,32-69,35 33,88	15,54-64,07 32,24	7,15-74,33 40,43	
shell 1 n=49	53,86-2881 737,9	2,72-134,1 40,71	15,89-119,9 37,64	4,75-174,1 46,95	8,19-59,35 31,97	10,85-54,4 30,47	
core 2 n=13	72,29-340 162,02	4,58-33,31 14,36	9,1-39,76 24,28	10,4-69,25 38,23	14,39-51,26 27,31	13,8-74,4 35,845	
rim 2 n=13	26,93-5512 1157,23	10,62-297,5 66,83	22,72-367,1 63,33	5,32-225,3 59,65	18,78-47,07 30,31	11,55-51,04 31,972	

Примечание. * диапазон содержания, ** среднее содержание.

анализ по геохимическим характеристикам, а, используя рамановскую спектроскопию, и по степени совершенства/нарушенности кристаллической решетки.

В табл. 1 приведены средние значения и диапазоны содержаний в ядрах и внешних частях зерен обоих типов цирконов. Элементы объединены в пять геохимических групп. Для лантаноидов приводятся отдельные характеристики для легких (LREE = La+Ce+Pr+Nd), средних (MREE = Sm+Eu+Gd+Tb+Dy) и тяжелых (HREE = Ho+Er+Tm+Yb+Lu) элементов, поскольку, как было показано ранее [Кожевников, Земцов, 2014], именно с вариациями легких и тяжелых REE связаны вариации содержаний многих элементов, в том числе и золота. Как следует из таблицы, вариации содержания большинства элементов достигают 2-х и более порядков. Это связано, во-первых, с присутствием в анализируемом участке зерна как видимых, так и субмикроскопических и субрентгеновских включений минералов-концентраторов микроэлементов. Во-вторых, при доменном строении ядерных частей зерен циркона-1 в анализируемую область попадали подвергшиеся гидротермальному изменению участки, в которые приносился целый ряд микроэлементов. Поэтому для ядер зерен циркона-1 приведены фактиче-

ски усредненные средние значения и максимально высокие интервалы содержания элементов. Однако это не является препятствием для сравнительного анализа как обоих выделенных типов зерен между собой, так и анализа системы «ядро-оболочка».

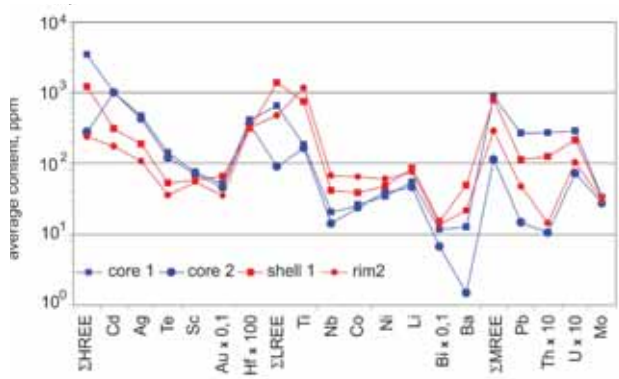


Рис. 5. Вариации средних содержаний микроэлементов во внутренних (cores) и внешних (shells и rims) частях зерен цирконов обоих типов

В графическом виде вариации средних содержаний микроэлементов во внутренних и внешних частях зерен обоих типов представлены на рис. 5. В группе, объединяющей HREE, Ag, Cd, Te и Sc и Hf, для обоих типов зерен

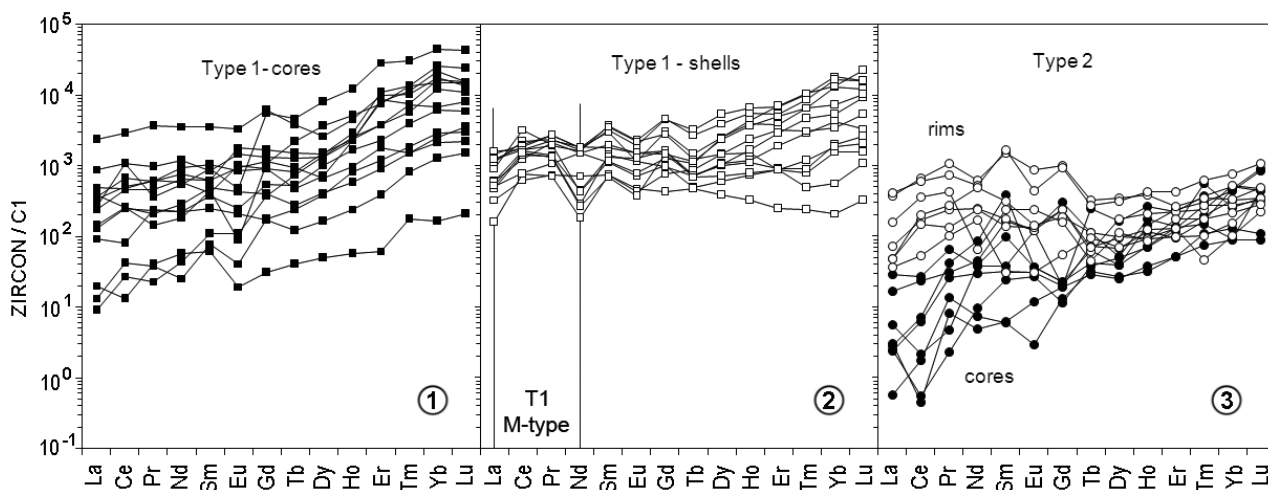


Рис. 6. Нормированные по хондриту C1 [McDonough, Sun, 1995] распределения REE во внутренних (cores) и внешних (shells и rims) частях зерен цирконов обоих типов. Пояснения в тексте

установлено обогащение этими элементами ядер относительно оболочек. При этом средние содержания Ag, Cd, Te и Sc в ядрах обоих типов близки между собой, в то время как среднее содержание HREE в зернах циркона-2 более чем на порядок ниже, чем в зернах циркона-1. Обратная тенденция наблюдается в группе элементов, которая объединяет LREE, Ti, Nb, Co, Ni, Li, Bi и Ba, средние содержания которых во внешних частях зерен значительно превышают этот параметр в ядрах. Средние содержания всех элементов этой группы, за исключением Ni, в ядрах зерен циркона-1 выше, чем у зерен циркона-2, что особенно контрастно проявлено у LREE и Ba. Эти же тенденции сохраняются и для внешних частей зерен (shell 1 и rim 2). Для группы элементов, в которую входят MREE, Pb, Th и U, характерно резкое превышение содержаний в зернах циркона-1, оболочки которых обеднены этими элементами относительно ядер, в отличие от зерен циркона-2, в которых наблюдается обратная картина. Наконец, для Au и Mo рассчитанные средние содержания и в ядрах, и во внешних частях обоих типов зерен близки. Однако необходимо подчеркнуть, что этот вывод основан на чисто статистических данных, а замеренные содержания в центральных и внешних частях индивидуальных зерен, например Au, могут различаться очень значительно (см. рис. 3).

Редкоземельные элементы наиболее часто используются для определения генезиса цирконов и оценки степени влияния наложенных процессов. В табл. 2 приведены представительные анализы содержаний REE в центральных и внешних частях зерен цирконов обоих типов. Кроме того, приведен ряд характеристик, отражающих строение нормированного

по хондриту C1 профиля содержаний REE: степени фракционирования всего профиля – $(Lu/La)_N$ и отдельных его участков – $(Nd/La)_N$ и $(Lu/Gd)_N$, величины цериевой – Ce/Ce^* и европиевой – Eu/Eu^* аномалий и значения лантаноидного тетрадного эффекта – T1.

Нормированные по хондриту C1 профили REE для обоих типов зерен цирконов и центральных и внешних их частей представлены на рис. 6. Видно, что для ядерных частей зерен циркона-1 (рис. 6, 1) характерны широкие вариации содержаний отдельных элементов и высокая степень фракционирования во всем диапазоне, преобладающе положительная ($Ce/Ce^* > 1$) цериевая и отрицательная ($Eu/Eu^* < 1$) европиевая аномалии. То есть центральные части зерен циркона-1 по этим характеристикам наиболее близки к типично магматическим цирконам, хотя среди них достаточно много зерен с профилями REE, указывающими на нарушение более ранней геохимической системы. Нормированные по хондриту C1 профили REE для внешних оболочек – shells (рис. 6, 2) заметно отличаются от предыдущих более плоским распределением LREE и MREE и, главным образом, наличием хорошо выраженного лантаноидного тетрадного эффекта, который описывается как эффект T1 M-типа и рассчитывается по формуле: $T1 = [Ce_N / (La_N^{2/3} \times Nd_N^{1/3}) \times Pr_N / (La_N^{1/3} \times Nd_N^{2/3})]^{1/2}$ [Zhenyu et al., 2010]. В зернах циркона-2 (рис. 6, 3) в центральных частях проявлены атипичные для магматических цирконов отрицательная аномалия церия и положительная – европия при достаточно фракционированном распределении REE, в основном, за счет LREE и HREE. Во внешних частях этих гомогенных зерен наблюдается выположенное распределение REE за счет роста в этих частях содержания легких и,

Таблица 2. Представительные анализы содержания REE и некоторые расчетные характеристики с использованием нормированных по хондриту С1 содержащий этих элементов в центральных и внешних частях зерен цирконов обоих типов

ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗЕРЕН ЦИРКОНА - 1 (CORE 1)																							
№№	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣHREE	(Lu/La)n	(Nd/La)n	(Lu/Gd)n	Ce/Ce*	Eu/Eu*	T1	
7	91,900	157,800	13,670	86,52	37,44	5,20	22,10	82,31	93,10	290,40	1239,00	338,70	2556,00	381,10	6462,5	349,9	4805,2	38,69	0,48	13,95	1,09	0,13	0,72
16	22,250	49,680	23,140	103,20	34,74	4,48	41,26	13,69	63,30	20,84	214,70	37,86	678,6	198,3	350,4	198,3	480,2	2,35	8,82	6,77	0,44	0,45	0,69
17	4,767	8,129	3,857	26,56	9,37	1,13	6,32	1,53	12,62	3,24	10,24	4,51	27,93	5,29	125,5	43,3	51,2	10,35	2,83	6,77	0,44	0,45	0,69
19	2,167	16,650	2,204	20,49	16,86	6,33	77,38	27,47	348,20	142,70	637,50	186,10	1155,00	203,00	2842,2	41,6	2324,3	874,08	4,80	21,22	1,88	0,54	1,26
20	33,740	156,500	20,010	132,20	75,85	24,64	82,27	10,18	106,70	32,90	150,50	37,27	356,70	56,10	1276,6	342,5	634,5	15,51	1,99	5,52	1,45	0,95	1,16
21	3,187	25,590	3,622	12,02	12,02	2,40	35,77	9,11	98,57	45,96	198,30	47,89	491,80	76,67	1062,9	44,4	860,6	224,47	1,91	17,34	1,85	0,35	2,15
24	31,210	149,800	22,420	105,30	56,43	14,54	119,70	19,41	256,30	94,05	379,10	100,20	1043,00	152,70	2637,2	308,7	1769,1	45,65	1,71	10,96	1,39	0,56	1,39
36	79,330	307,500	56,380	443,40	157,90	48,63	189,70	30,67	384,30	132,50	637,10	144,00	2046,00	278,10	4935,5	886,6	3237,7	32,71	2,84	11,86	1,13	0,86	0,97
47	520,200	791,900	94,620	573,30	103,60	60,60	171,60	27,31	327,30	134,30	674,30	202,90	1708,00	385,60	5775,5	1980,0	3105,1	6,92	0,56	18,18	0,88	1,39	0,69
67	117,600	286,700	59,880	273,50	62,62	37,47	185,60	17,99	182,20	128,30	326,00	285,90	3725,00	393,50	7102,3	737,7	5858,7	31,22	1,18	17,15	0,84	1,63	1,01
72	209,900	662,600	91,160	558,60	130,90	85,05	272,10	47,05	338,40	127,10	1436,00	192,90	2800,00	393,50	7345,3	1522,3	4949,5	17,49	1,35	11,70	1,17	1,38	0,99
75	552,600	1765,000	348,600	1682,00	552,20	195,40	1262,00	141,10	668,20	257,90	1637,00	263,40	2999,00	344,90	12669,3	4348,2	5502,2	5,82	1,54	2,21	0,99	0,72	1,12
79	86,500	409,100	57,200	354,90	96,77	55,17	235,00	34,59	169,20	55,35	298,60	38,02	432,10	89,90	2191,6	686,9	914,0	14,55	2,66	14,18	1,38	1,76	1,20
80	57,670	282,800	43,790	302,60	96,77	55,17	235,00	34,59	169,20	55,35	298,60	38,02	432,10	89,90	2191,6	686,9	914,0	14,55	2,66	3,10	1,38	1,12	1,16
82	62,280	659,400	34,860	250,20	136,60	27,58	1126,00	177,10	2053,00	683,30	4773,00	762,10	7426,00	1088,00	19259,4	1006,7	14732,4	163,00	2,04	7,82	3,47	0,21	1,68
ОБОЛОЧКИ ОБРАСТАНИЯ ЦЕНТРАЛЬНЫХ ЧАСТЕЙ ЗЕРЕН ЦИРКОНА - 1 (SHELL 1)																							
№№	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣHREE	(Lu/La)n	(Nd/La)n	(Lu/Gd)n	Ce/Ce*	Eu/Eu*	T1	
7	79,38	403,60	73,19	416,30	87,22	73,27	158,10	18,43	74,90	20,93	82,93	12,91	100,00	12,14	1613,3	972,5	228,9	1,43	2,66	0,62	1,30	1,91	1,30
16	120,80	482,50	100,40	706,30	169,10	40,51	203,30	18,05	151,60	41,12	142,20	19,77	264,50	39,31	2499,5	1410,0	506,9	3,04	2,97	1,56	1,01	0,67	1,04
17	77,34	373,30	70,23	333,00	111,00	27,58	87,13	17,30	96,82	17,99	40,28	6,05	35,56	8,09	1301,7	853,9	108,0	0,98	2,19	0,75	1,04	0,86	1,39
19	292,50	997,90	212,70	864,80	274,90	86,20	300,10	25,95	266,70	66,46	316,40	73,84	704,60	83,84	4566,9	2367,9	1245,1	2,67	1,50	2,26	0,98	0,92	1,26
20	256,90	1334,00	219,90	768,10	481,00	109,40	905,50	116,50	1346,00	364,60	113,00	254,70	3096,00	392,60	10758,2	2578,9	5220,9	14,26	1,52	3,51	1,28	0,51	1,68
21	339,40	1213,00	253,80	814,70	451,40	65,96	608,60	63,21	638,10	216,90	611,80	167,50	2199,00	302,00	7935,4	2620,9	3497,2	8,30	1,22	4,01	1,01	0,38	1,46
24	139,70	741,40	200,20	689,50	303,40	86,95	334,00	27,32	247,90	62,56	147,70	23,21	331,60	65,53	3401,0	1770,8	630,6	4,38	2,50	1,59	1,09	0,84	1,71
36	288,80	1111,00	254,70	826,30	540,20	127,40	571,50	46,02	363,60	85,92	144,40	30,11	307,00	51,39	4748,3	2480,8	618,8	1,66	1,45	0,73	1,00	0,70	1,50
67	109,30	856,60	128,80	130,00	210,90	65,90	194,80	26,31	259,70	93,34	467,50	117,50	886,00	228,80	3775,5	1224,7	1793,1	19,53	0,60	9,50	1,77	0,99	3,84
72	27,08	156,30	21,86	31,30	22,20	10,73	13,92	2,80	30,85	5,53	23,57	1,67	15,12	1,66	364,6	236,5	47,6	0,57	0,59	0,96	1,58	1,87	2,77
75	142,40	964,80	134,30	201,50	196,10	72,03	324,70	25,75	180,00	44,25	141,40	12,25	95,07	26,53	2561,1	1443,0	319,5	1,74	0,72	0,66	1,71	0,87	2,93
79	115,60	1966,00	188,20	197,40	173,90	45,97	255,10	39,19	637,70	239,90	141,00	269,60	2283,00	559,50	8212,1	2567,2	4493,0	24,21	0,46	17,74	2,22	0,67	4,07
82	124,40	909,10	124,20	121,20	103,60	21,45	292,20	43,11	581,10	205,40	823,10	167,70	1225,00	255,40	4997,0	1278,9	2676,6	19,16	0,49	7,07	1,79	0,38	3,78
ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗЕРЕН ЦИРКОНА - 2 (CORE 2)																							
№№	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣHREE	(Lu/La)n	(Nd/La)n	(Lu/Gd)n	Ce/Ce*	Eu/Eu*	T1	
11	0,578	0,334	0,220	4,553	3,747	1,583	2,369	1,415	12,620	3,962	20,12	4,928	55,32	8,907	120,7	5,7	93,2	143,79	4,00	30,42	0,23	0,23	0,23
14	0,722	0,278	0,771	2,277	0,937	0,678	3,948	1,061	6,311	2,161	8,42	2,816	21,91	2,783	55,1	4,0	38,1	35,97	1,60	5,70	0,08	1,08	0,50
27	0,133	1,066	1,294	3,434	0,925	0,171	2,683	1,179	6,856	1,784	8,46	1,903	15,16	2,248	47,3	5,9	29,6	157,71	13,10	6,78	0,63	0,33	2,40
33	0,563	3,842	2,473	13,960	4,933	1,768	4,123	2,667	17,350	6,559	15,62	4,205	81,16	22,610	181,8	20,8	130,2	374,72	12,58	44,37	0,44	1,20	1,52
39	3,938	14,520	2,967	20,950	24,670	7,073	4,123	9,334	42,150	15,090	36,45	9,461	84,54	11,310	286,6	42,4	156,9	26,80	2,70	22,19	1,04	2,14	1,00
51	0,672	4,396	3,998	40,420	59,200	2,090	4,639	2,341	9,917	4,039	22,39	3,828	15,56	11,710	185,2	49,5	57,5	162,59	30,53	20,42	0,32	0,39	1,11
53	1,344	1,319	0,444	18,370	14,800	2,090	4,639	1,560	9,917	8,078	39,81	7,655	73,89	21,470	205,4	21,5	150,9	149,06	6,94	37,44	0,42	0,77	0,21
78	6,920	16,680	6,256	17,450	5,692	6,896	61,850	4,151	13,020	10,060	22,97	14,080	43,21	8,842	238,1	47,3	99,2	11,92	1,28	1,16	0,57	1,12	1,28
НАРУЖНЫЕ ЧАСТИ ЗЕРЕН ЦИРКОНА - 2 (RIM 2)																							
№№	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣHREE	(Lu/La)n	(Nd/La)n	(Lu/Gd)n	Ce/Ce*	Eu/Eu*	T1	
11	16,96	102,00	22,75	115,50	26,430	6,896	48,400	2,257	43,840	11,750	36,73	6,052	88,890	11,850	540,3	257,2	155,3	6,52	3,46	1,98	1,27	0,59	1,50
14	11,53	89,30	12,86	112,80	21,140	7,758	48,400	2,633	23,750	6,976	21,33	6,859	46,670	8,094	420,1	226,5	89,9	6,55	4,96	1,35	0,86	0,74	1,30
27	86,50	405,50	102,80	293,80	229,400	50,970	207,800	12,220	89,250	21,690	43,81	8,781	57,31	12,21	1622,0	888,6	143,8	1,32	1,72	0,48	1,05	0,71	1,77
33	95,82	363,50	70,61	244,40	251,600	25,490	193,000	10,070	79,340	24,190	69,77	15,680	126,90	26,98	1597,4	774,3	263,5	2,63	1,29	1,13	1,04	0,35	1,44
39	34,60	102,40	17,87	37,82	37,000	5,936	59,380	3,595	6,611	3,336	3,25	1,882	4,094	1,285	319,1	192,7	13,8	0,35	0,55	0,18	1,01	0,39	1,63
51	11,53	120,90	26,32	225,30	47,740	8,323	38,970	4,208	25,240	5,461	21,45	1,177	17,400	5,686	559,7	384,1	51,2	4,60	9,92	1,18	1,17	0,59	1,53
53	8,75	32,47	9,57	79,34	4,774	1,783	11,130	3,607	17,670	5,173	16,30	2,590	25,590	8,900	227,6	130,1	58,6	9,49	6,47	0,64	0,75	0,92	0,92
78	38,11	217,30	39,82	30,50	37,000	13,790	32,470	1,679	28,280	4,839	29,46	4,456	36,730	7,184	521,6	325,7	82,7	1,76	0,41	1,79	0,81	1,22	3,76

в меньшей мере, группы средних элементов, знакопеременные цериевые и отрицательные европиевые аномалии и лантаноидный тетрадный эффект T1 M-типа. На бинарной диаграмме U-REE видно, что фигуративные точки внешних и внутренних частей зерен каждой группы попадают в единые поля (для цирконов-2 показаны единым знаком) и что между ураном и лантаноидами существует четкая зависимость, проявленная в обеих группах зерен (рис. 7). Коэффициенты корреляции (R) в паре U-REE составляют: для ядер циркона-1 (n = 52, R_{cr} = 0,27) – 0,51, для его оболочек – 0,80, а для зерен циркона-2 (n = 24, R_{cr} = 0,30) – 0,60. Таким образом, между цирконами-1 и цирконами-2 наметились существенные различия не только по морфологии зерен, но и по их геохимическим характеристикам, определяемым лантаноидами и актиноидами, т. е. теми элементами и группами элементов, которые являются чувствительными индикаторами изменения среды минералообразования и составляют основу для определения изотопного возраста. Чтобы оценить, насколько велики различия в строении кристаллических решеток в разных частях зерен цирконов-1 и цирконов-2 и различия между обеими этими группами, была выполнена съемка рамановских спектров всех зерен.

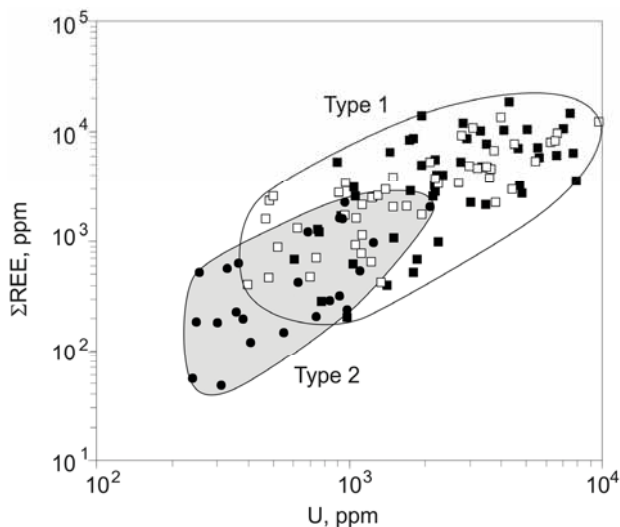


Рис. 7. Диаграмма U-ΣREE для циркона-1 (залитый квадрат – core, полый – shell) и циркона-2

Рамановские спектры цирконов

На Nicolet Almega XR Dispersive Raman спектрометре было записано от 2-х до 12 спектров комбинационного рассеяния в 80 зернах цирконов обеих групп. Максимальное число определений приходилось на зерна циркона-1, которые, как отмечено ранее, обладали наиболее сложным строением. Особое внимание при

съемке зерен циркона-2 обращалось на самую внешнюю часть зерна, где ожидалось эффекты, связанные со взаимодействием циркона с поздними флюидами. Рамановский спектр возбуждался Nd:YAG зеленым лазером (532 нм), разрешение прибора составляло ~1 мкм, признаки повреждения поверхности и изменения цвета лазерным излучением не наблюдались. Описанные в литературе рамановские спектры природных и синтетических цирконов заметно различаются, что обусловлено большим числом факторов в природной среде, влияющих на кристаллическую решетку цирконов. К ним относятся температура, давление, в том числе шок, примеси микроэлементов, в первую очередь, актиноидов- U и Th, нановключения твердых минеральных фаз, газовой-жидкие включения и др. В табл. 3 приведены характеристики стандартного рамановского спектра циркона – положение пиков на шкале рамановского сдвига (Raman shift, cm⁻¹). Влияние природных факторов на величину рамановского сдвига удается обнаружить даже в таких почти «идеальных» цирконах, как используемые при изучении изотопных возрастов во всех лабораториях мира стандарты – цирконы Temora и Mud Tank (рис. 8). Сравнение положения рамановских пиков, снятых в этих цирконах, показывает, что все они несколько сдвинуты в сторону больших значений по сравнению с табличными. Кроме того, отмечается присутствие нескольких, так называемых паразитических пиков, которые, как показали холостые съемки спектров вмещающей эпоксидной смолы, обусловлены ее присутствием в проанализированных точках цирконов.

Таблица 3. Стандартный рамановский спектр циркона (по: [Dawson et al., 1971; Nasdala et al., 2003])

Рамановский сдвиг (см ⁻¹)	«Внутренние» моды вибраций силикатного иона SiO ₄ в цирконе	«Внешние» трансляционные моды вибраций (ион SiO ₄ движется как целое)
1008	B _{1g} – (ν ₃) антисимметричные валентные колебания	
974	A _{1g} – (ν ₁) симметричные валентные колебания	
439	A _{1g} – (ν ₂) симметричные деформационные колебания	
393	B _{1g} – (ν ₄) антисимметричные деформационные колебания	
357		E _g
225		E _g
214	B _{1g} – (ν ₄) антисимметричные деформационные колебания	
202		E _g

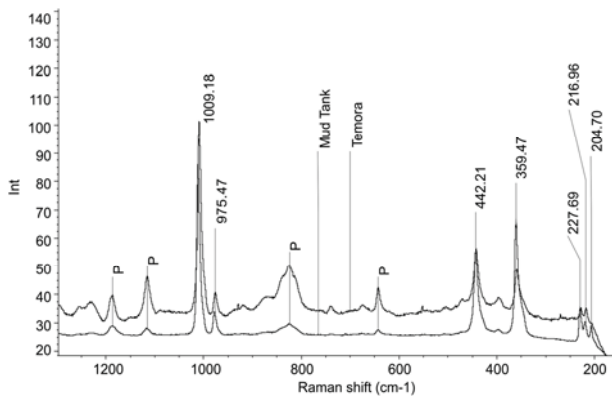


Рис. 8. Рамановские спектры стандартов Temora и Mud Tank, используемых при изотопно-геохимическом изучении цирконов. P – паразитические пики, обусловленные присутствием в анализируемых точках эпоксидной смолы, в которую имплантированы зерна циркона

Все записанные рамановские спектры в обеих группах цирконов представлены несколькими типами, причем в одном зерне циркона-1 может быть задокументировано несколько таких типов. Спектры могут представлять семейство конформных кривых, но с разной интенсивностью пиков (рис. 9, 1). В других случаях наряду с «классической» кривой со стандартными пиками присутствуют возрастающие по интенсивности в сторону большего сдвига кривые с параллельным падением интенсивности всех пиков (рис. 9, 2). Часто в цирконах-1 спектры представлены

двумя видами – гладкой прямой (или их семейством), плавно снижающейся в сторону малых значений рамановского сдвига, и аморфным гало с экстремумом в интервале $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Нередко на таких кривых отмечаются редуцированные до полного исчезновения (реликтовые?) пики 1008 , 439 и 393 cm^{-1} (рис. 9, 3). Наконец, в зерне может быть проявлена комбинация спектров, содержащая разные типы гало, в том числе волнообразные с редуцированными пиками (рис. 9, 4). Важную роль играет сравнительный анализ рамановских характеристик, полученных по внутренним (более ранним) и наружным (более поздним) частям зерен для обоих типов, с последующим сравнением цирконов-1 с цирконами-2. На рис. 10 представлены 8 BSE-изображений зерен циркона-1 с точками, в которых были сняты рамановские спектры, сами спектры и нормированные по хондриту C1 распределения REE во внутренних ядрах и внешних оболочках зерен. Из 8 зерен в 6 в рамановских спектрах ядер стандартные цирконовые пики отсутствуют, но проявлены в оболочках (рис. 10, 2, 4–8). Спектры могут быть представлены комбинацией гало и параллельных абсциссе гладких кривых. В ядре лишь одного зерна проявлены стандартные пики циркона, а спектры наружной оболочки имеют форму аморфного гало с признаками редуцированного пика 1008 cm^{-1} (рис. 10, 3). Для всех представленных рамановских спектров

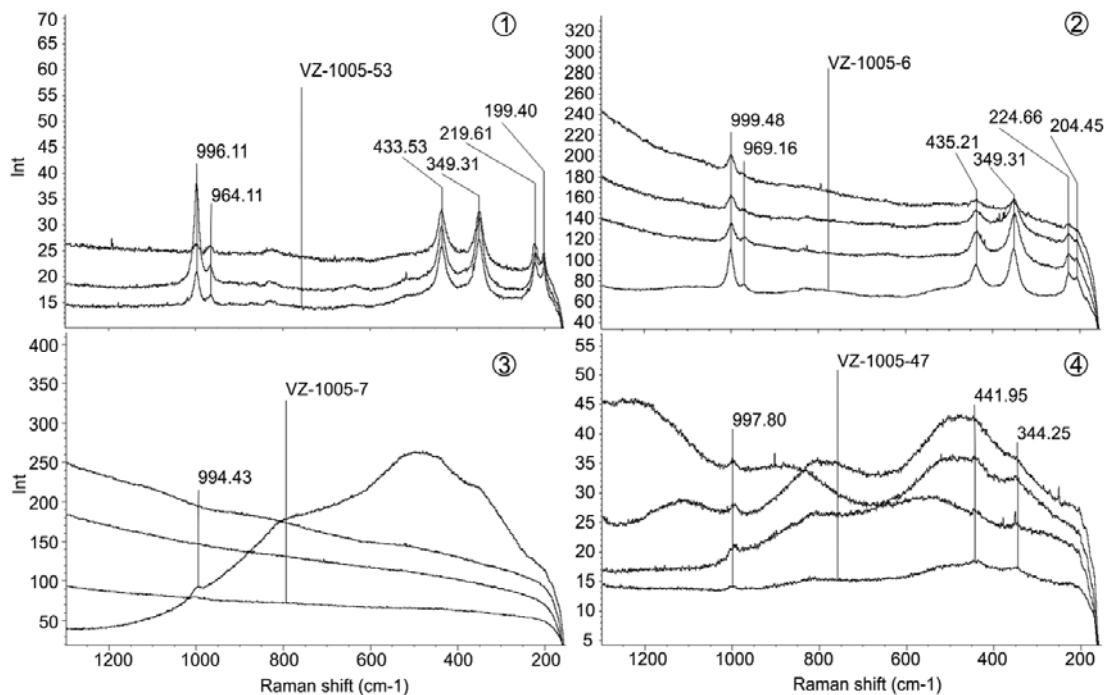


Рис. 9. Некоторые типы рамановских спектров в отдельных зернах цирконов. Пояснения в тексте

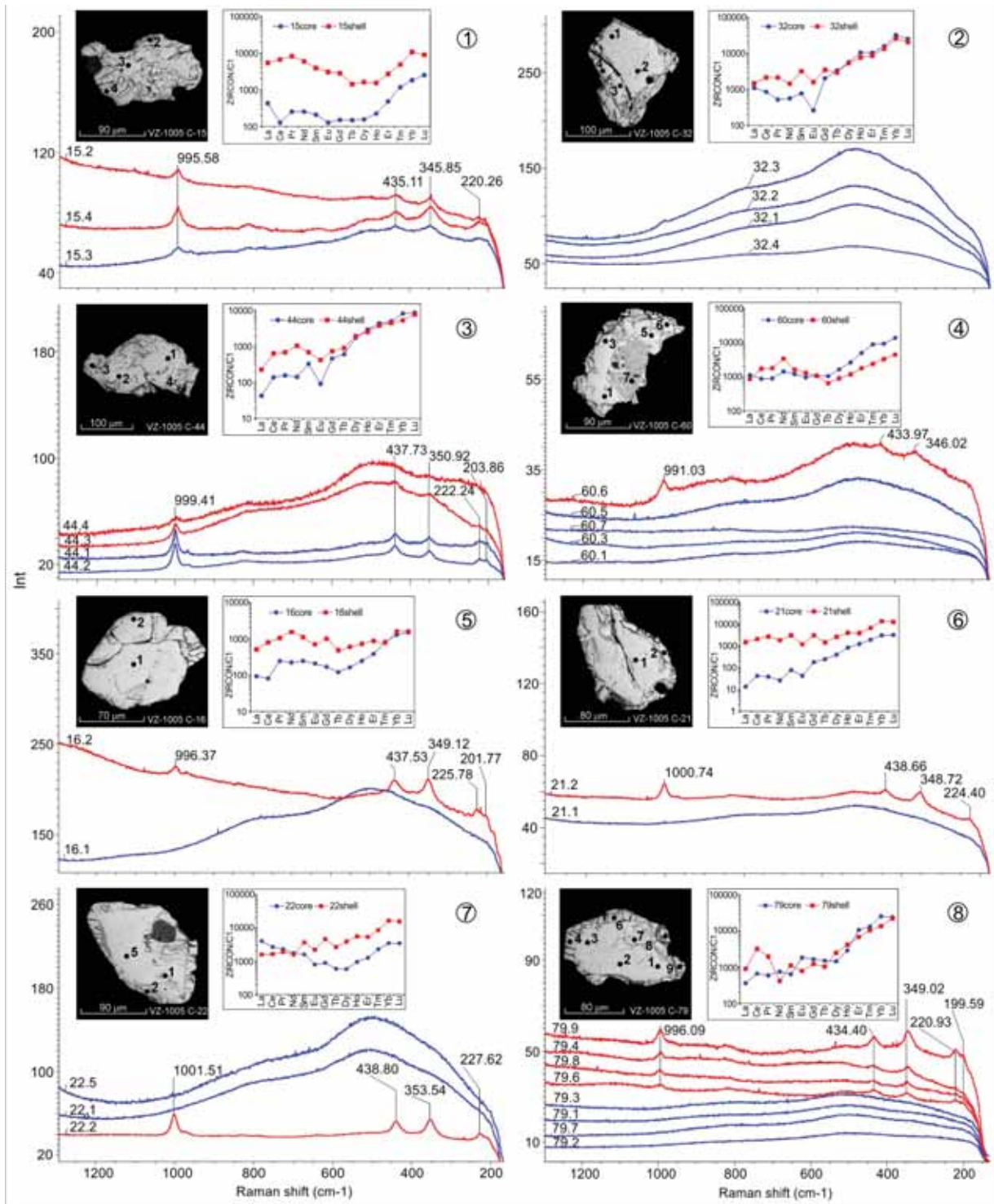


Рис. 10. Рамановские спектры и нормированные по хондриту C1 распределения REE в ядрах и оболочках зерен циркона-1. Пояснения в тексте

при наличии выраженных пиков отмечается их сдвиг в меньшую сторону от стандартных положений – 1008, 439, 439, 357, 225 и 222 cm^{-1} . Это является устойчивым свойством цирконов-1 и, как будет показано ниже, цирконов-2. В распределениях REE в ядрах и оболочках индивидуальных зерен циркона-1 отсутствуют

четкие соотношения, т. е. оболочки могут быть обогащены всеми редкоземельными элементами, либо только легкими, либо средними и тяжелыми лантаноидами. Причину этого, скорее всего, надо искать в том, что ядра цирконов-1 крайне гетерогенны, и определенные с помощью лазерной абляции содержа-

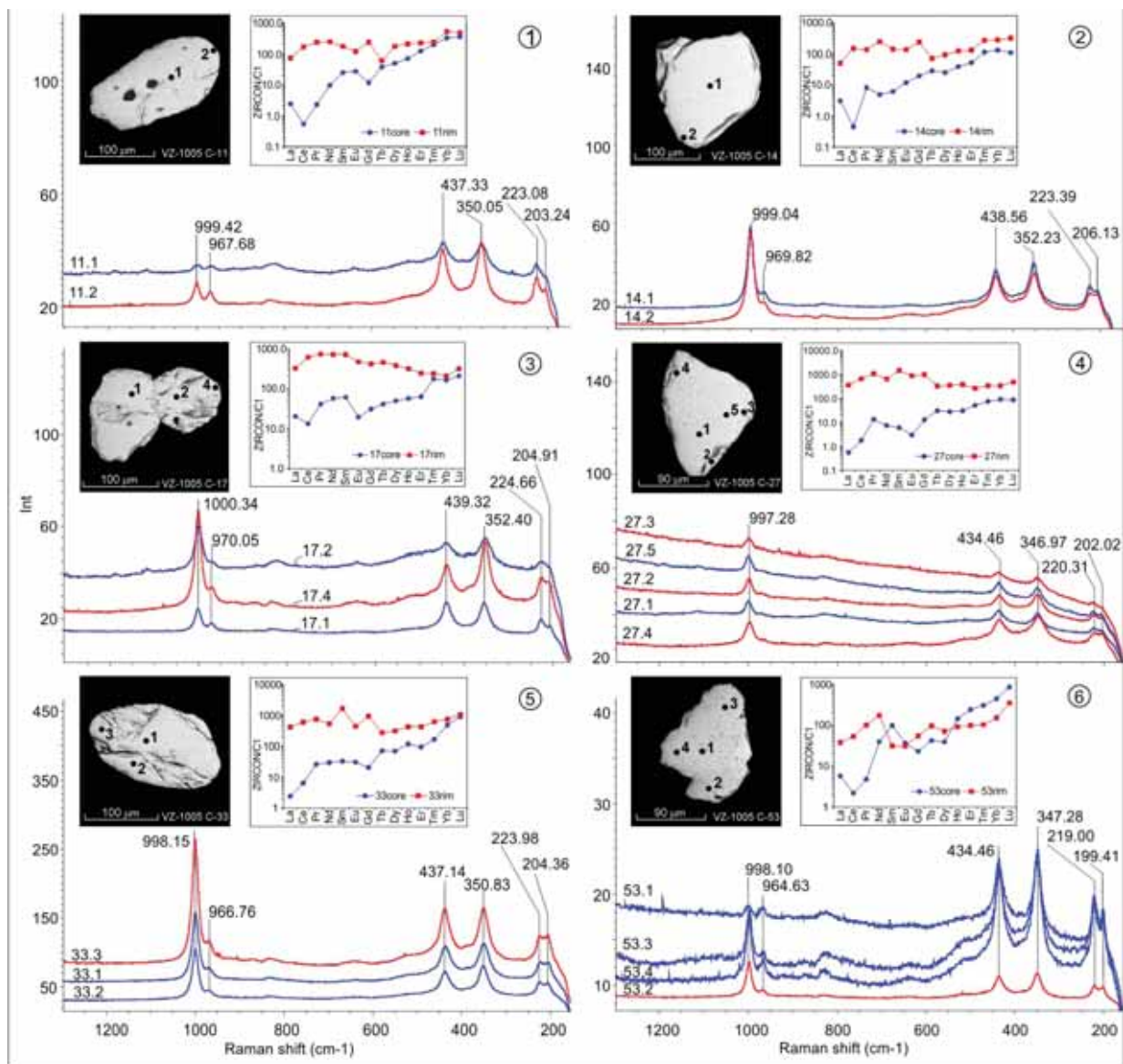


Рис. 11. Рамановские спектры и нормированные по хондриту C1 распределения REE в ядерных и внешних частях зерен циркона-2. Пояснения в тексте

ния элементов отражают усредненный результат для площадки диаметром 40–50 мкм.

В зернах циркона-2 все спектры в большинстве случаев отвечают высокой степени кристалличности, определяемой наличием всех стандартных пиков, в том числе и пика 974 cm^{-1} (рис. 11), который отсутствовал в спектрах циркона-1. Конформность спектров, снятых в разных точках большинства зерен, свидетельствует о структурной гомогенности зерен. Некоторым исключением является одно зерно, у которого интенсивность рамановских пиков в оболочке выше, чем в ядерной части (рис. 11, 1). Такая картина, как описано выше, характерна для соотношений спектров в системе «ядро – наростная оболочка» у цирконов-1.

В распределении REE в ядрах и оболочках цирконов-1 наблюдается устойчивая картина роста содержания LREE и, в меньшей мере, MREE в оболочках и фракционированное, но не магматическое (с интенсивным минимумом Ce) распределение в центральной части зерна.

Сравнение результатов изучения рамановских спектров в центре и на периферии зерен в их срезах свидетельствует о принципиально разном строении цирконов-1 и цирконов-2. Для первых типичны аморфные ядра и кристаллические наростные оболочки, для вторых – все зерно представляет кристаллическую структуру без ярко выраженных участков с аморфным строением. Тот факт, что при этом содержания и распределение REE в разных частях зерен циркона-2 резко различаются,

может свидетельствовать о том, что на положение пиков на шкале рамановского сдвига в интервале $100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, кроме REE, могут оказывать влияние и другие элементы, присутствующие в анализируемой области цирконов.

Обсуждение результатов

В проведенном исследовании новым и заслуживающим обсуждения, по мнению авторов, является привлечение методов рамановской спектроскопии для выявления структурной сохранности/нарушенности цирконов двух выделенных типов, что составляет методическую новизну обсуждаемых результатов. Применительно к конкретному объекту исследования – цирконам из амфиболитов с благороднометалльным оруденением, принципиальная новизна исследования основывается на синтезе данных по морфологии, геохимии микроэлементов и рамановским спектрам всех цирконов, позволившим сформулировать комплексную систему дискриминационных признаков для четкого разграничения двух, скорее всего, разновозрастных групп цирконов. Это позволит при последующем изотопно-возрастном датировании построить в полном объеме временную шкалу событий, связанных с изменением среды минералообразования в рудных амфиболитах массива Травяная Губа и положением на ней благороднометаллических процессов.

Многочисленные опубликованные результаты экспериментов и результаты изучения природных цирконов показали, что рамановские спектры этого минерала и его полиморфов могут отражать реакцию решетки на: температурные режимы среды минералообразования; термальные и барические условия термального и шокового метаморфизма; содержание актиноидов – U и Th, лантаноидов и других HFS-элементов; длительность и интенсивность α -облучения, ответственного за метамиктизацию кристаллической решетки циркона и др.

Несомненно, что важнейшее влияние на рамановские спектры как индикаторы степени совершенства кристаллической решетки оказывают радиоактивные U и Th, присутствие и количество которых определяет степень ее метамиктности или аморфности. Многочисленные исследования проведены с целью определить, какая доза α -облучения была необходима, чтобы начался переход от кристаллического состояния циркона к аморфному. Это особенно важно в связи с тем, что метамиктизация может сопровождаться диффузионным выщелачиванием радиогенного свинца и/или его гетерогенным перераспределением. Уста-

новлено, что степень метамиктизации структуры циркона возрастает с его геологическим возрастом, что важно учитывать при изучении U-Th-Pb изотопных систем [White, Ireland, 2013]. Показано, что в магматических цирконах рост степени метамиктизации чаще наблюдается от центра кристалла циркона к периферии параллельно с возрастанием содержания U [Tarassov et al., 2013]. Было обнаружено также, что линия фона на спектрах метаморфических цирконов гораздо ниже и, как правило, горизонтальна, в то время как на спектрах магматических цирконов она располагается выше и наклонена [Bao, Gan, 1996]. Выполненное нами изучение рамановских спектров в обоих типах цирконов показало, что они в значительной мере отражают эту тенденцию. Одновременное присутствие в цирконах-1 участков со спектрами совершенно разного типа отражает гетерогенность их строения и полигенную природу, что, в свою очередь, находит отражение и в микроэлементной геохимии, и в сложной морфологии, и строении зерен.

Особый интерес представляет тот факт, что широко проявленные в цирконах-1 спектры в форме гало с экстремумом на абсциссе в районе 500 см^{-1} с отсутствующими или с резко редуцированными стандартными пиками (рис. 10) являются полными аналогами рамановских спектров, снятых в цирконах из долеритов Тасмании, содержащих 2571–8833 ppm U [White, Ireland, 2013]. Приведенные в этой же работе результаты изучения спектров богатых ураном цирконов из пегматитов (U = 5400–22000 ppm) свидетельствуют о возрастании степени совершенства кристаллической решетки по мере роста в ней содержания урана. Будущий анализ этого, на первый взгляд, парадоксального явления, которое может отражать разную специфику свойств цирконов, кристаллизовавшихся в богатых летучими кислотами, с одной стороны, и в основных породах, с другой, сможет сыграть важную роль при изучении древних детритовых цирконов для идентификации возможных их полигенных источников.

Приводимые в литературе данные по содержанию REE и рамановским спектрам в цирконах и из земных пород, и из лунной кварц-монцодиоритовой брекчии свидетельствуют о том, что в спектрах богатых REE цирконов пики сдвинуты в сторону более низких значений на несколько единиц относительно как стандартных пиков $1008, 439, 357$ и 225 см^{-1} , так и относительно соответствующих пиков в спектрах бедных REE цирконов [Wopenka et al., 1996; Tarassov et al., 2013]. Поскольку очень часто проявлена

Таблица 4. Коэффициенты парной корреляции (R) рамановского сдвига стандартных пиков спектров цирконов из рудных амфиболитов массива Травяная Губа и содержаний в них «формульных» и «неформульных» микроэлементов. Жирным курсивом выделены $R > R_{cr} = 0,22$

«Формульные»	1000	440	350	«Неформульные»	1000	440	350
U	-0,27	0,14	-0,10	Pb	-0,36	-0,11	-0,11
Ti	-0,07	-0,24	-0,06	Co	-0,31	-0,39	-0,24
Nb	-0,04	-0,21	-0,06	Au	-0,26	-0,21	-0,02
ΣLREE	-0,29	-0,04	-0,13	Mo	-0,23	-0,26	-0,23
ΣMREE	-0,11	0,03	0,09	Ba	-0,23	-0,12	-0,11
ΣHREE	0,02	0,18	0,13	Li	-0,13	-0,23	-0,01
Hf	-0,07	0,00	0,04	Cd	0,16	0,40	0,05
Th	-0,19	0,10	0,06	Ag	0,16	0,23	0,25

сильная корреляция содержания REE с содержанием U, Th и других HFSE, влияние этих элементов на положение пиков в рамановских спектрах оказывается аналогичным. В нашем случае все пики, снятые в цирконах обеих групп, сдвинуты по абсциссе в сторону меньших значений рамановского смещения относительно стандартных пиков.

Более детальная картина возможного влияния присутствия в цирконах разных элементов и их групп на рамановский сдвиг стандартных пиков 1008, 439 и 357 cm^{-1} представлена в табл. 4, из которой следует, что все элементы, за исключением Cd, Ag и, возможно, группы HREE смещают пики в сторону меньших значений рамановского сдвига. Не исключено, что именно присутствие многих элементов с однонаправленным влиянием на величину смещения пиков относительно стандартных положений обуславливает высокое значение такого смещения даже при относительно низких содержаниях U и REE, как это имеет место, например, в цирконах-1.

Заключение

Изучение комплексом локальных методов морфологии, прецизионной геохимии и рамановских спектров гетерогенных и полигенных зерен цирконов из основных пород – рудных (Pt-Pd-Au) амфиболитов в базит-гипербазитовом массиве Травяная Губа, позволило более полно охарактеризовать две группы представленных в них цирконов, различающихся по морфологии, по содержанию U, REE и ряда других микроэлементов и, возможно, по возрасту. За счет специально разработанных приемов впервые выполнено раздельное изучение внутренних частей в срезах зерен и наружных более поздних обрастаний или оболочек двух морфотипов цирконов методом LA-ICP-MS. Анализ рамановских спектров показал, что среди высокоурановых зерен циркона-1 обнаруживаются как зерна с высокой степенью сохранности кристаллической решетки, так и аморфные метамиктизированные

зерна и зерна с широкими вариациями типов спектров в пределах одного зерна. Это связано с неравномерным распределением элементов, главным образом, урана и тория, обусловленное ранее детально описанным гидротермальным изменением центральных частей циркона-1, предшествующим их обрастанию новой генерацией циркона [Кожевников, Земцов, 2014]. Низкоурановые зерна циркона-2 характеризуются однородным строением кристаллической решетки без участков ее радиационного нарушения. Показано, что на положение пиков на шкале рамановского смещения может оказываться коллективное влияние большинства элементов, а не только U, Th и REE. Комплексный анализ морфологии, микроэлементной геохимии и состояния кристаллической решетки внешних и внутренних частей гетерогенных и полигенных зерен цирконов может быть эффективным механизмом для реконструкции полистадийных петрологических и рудогенных процессов.

Исследования выполнены в рамках бюджетного финансирования по теме плана НИР института геологии № 201 «Временные и региональные закономерности формирования и развития минеральных, геохимических и биологических систем в Карельском регионе: фундаментальный и инновационный аспекты».

Авторы глубоко признательны сотрудницам лаборатории технологической минералогии института за качественное выделение цирконов и подготовку препаратов для последующего анализа, и ведущим физикам аналитической лаборатории института: А. С. Парамонову за исследование геохимии цирконов методом LA-ICP-MS, А. Н. Сафронову и А. Н. Терновому за исследование цирконов на энергодисперсионном анализаторе и В. А. Колодею за консультацию по рамановской спектроскопии.

Большой благодарности заслуживает О. Л. Кожевникова, выполнившая статистическую обработку аналитических данных и подготовку графического материала к опубликованию.

Литература

Кожевников В. Н., Земцов В. А. Гидротермальные цирконы из рудных амфиболитов массива Травяная Губа, Северная Карелия // Труды КарНЦ РАН. 2014. № 1. С. 76–89.

Краснобаев А. А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.

Кулешевич Л. В., Земцов В. А. Минералогия благороднометаллических ильменит-титаномангнетитовых руд проявления Травяная Губа (Северная Карелия) // Записки РМО. 2009. № 5. С. 51–62.

Кулешевич Л. В., Земцов В. А., Слюсарев В. Д. Минералогия и локализация благороднометаллического оруденения в Северной Карелии по геолого-геофизическим данным // Геология и минерагения Кольского региона. Труды Всерос. (с междунар. участием) науч. конф. и IV Ферсмановской научной сессии, посвященных 90-летию со дня рождения акад. А. В. Сидоренко и д. г.-м. н. И. В. Белькова. Апатиты, 4–6 июня 2007 г. Апатиты: К & М, 2007. С. 105–109.

Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Книга 1. Горючие полезные ископаемые. Металлические полезные ископаемые / Отв. ред. В. П. Михайлов и В. Н. Аминов. Петрозаводск: Карелия, 2006. 277 с.

Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Цирконовая хронометрия полиметаморфизма (на примере Западной тектонической зоны Урала и полуострова Канин) // Теория, история, философия и практика минералогии: материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 21–25.

Пыстина Ю. И., Пыстин А. М., Потапов И. Л. Морфологические особенности цирконов как критерий физико-химических условий метаморфизма (на примере гнейсовых комплексов Урала) // Связь поверхностных структур земной коры с глубинными: материалы XIV Междунар. конф. Часть 2. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2008. С. 138–139.

Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Рыбникова З. П., Михайлова А. И., Парамонов А. С., Утицына В. Л., Эхова М. В., Колодей В. С. Прецизионный геохимический (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73.

Степанов В. С., Карпова А. К. Рудные вебстериты губы Травяной // Геология и рудогенез докембрия Карелии. Петрозаводск: КарНЦ АН СССР, 1991. С. 38–42.

Степанов В. С. Благороднометаллическое рудопроявление Травяная Губа и возможная генетическая связь его с комплексом габбро-анортозитов Западного Беломорья // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. Вып. 4. С. 54–62.

Bao X., Gan X. The mineralogy of two groups of zircons from plagioclase amphibolite of Mayuan group in northern Fujian // Acta Petrologica et Mineralogica. 1966. Vol. 15, No 1. P. 73–79.

Ballard J. R., Palin M. J., Campbell I. H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: application to porphyry copper deposits of

northern Chile // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2002. Vol. 144. P. 347–364.

Claoué-Long J. C., King R. W., Kerrich R. Archaean hydrothermal zircon in the Abitibi greenstone belt: constraints on the timing of gold mineralization // Earth Planet. Sci. Lett. 1990. Vol. 98. P. 109–128.

Dawson P., Hargreave M. M., Wilkinson G. R. The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄) // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1971. Vol. 4. P. 240–256.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements. 2007. No 3. P. 43–50.

Guo H., Du Y. S., Yang J. H., Guo L. U-Pb geochronology of hydrothermal zircon from the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation on the northern margin of the North China Block and its geological implications // Science China - Earth Sciences. 2011. Vol. 54, No 11. P. 1675–1685.

Hay D. C., Dempster. Zircon behaviour during low-temperature metamorphism // Journal Petrology. 2009. Vol. 50, iss. 4. P. 571–589.

Hoskin P. W. O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. Vol. 69. P. 637–648.

Hoskin P. W. O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis / In J. Hanchar, P. W. O. Hoskin (Eds.) Zircon // Mineralogical Society of America and Geochemical Society Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. Vol. 53. P. 27–62.

Kebede T., Horie K., Hidaka H., Terada K. Zircon 'microvein' in peralkaline granitic gneiss, western Ethiopia: origin, SHRIMP U-Pb geochronology and trace element investigations // Chemical Geology. 2007. Vol. 242. P. 76–102.

Kerrich R., Kyser T. K. 100 Ma timing paradox of Archean gold, Abitibi Greenstone Belt (Canada): new evidence from U-Pb and Pb-Pb evaporation ages of hydrothermal zircons // Geology. 1994. Vol. 22. P. 1131–1134.

Kuleshevich L. V., Zemtsov V. A. Early Paleoproterozoic intrusive magmatism and noble metal mineralization of the Travyanaya Guba occurrence in the Belomorian fold belt // Book of abstracts to 34 the 2-nd Inter. Conference on "Precambrian Continental Growth and Tectonism", Bundelkhand U., Jhansi, India, February 2009. P. 172–173.

McDonough W. F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. Vol. 120. P. 223–254.

Mernagh T. P., Lawrie K. C., Belousova E. A., van Acherbergh E., Ryan C. G. The identification of hydrothermal zircons in mineral deposits // Eugen Stumpfl Memorial Symposium-Poster Abstracts SEG 2004 Predictive Mineral Discovery Under Cover. P. 444–447.

Nasdala L., Irmer G. and Wolf D. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // European Journal of Mineralogy. 1995. Vol. 7. P. 471–478.

Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gafit M., Andrut M., Plotze M. Spectroscopic methods applied to zircon / In: Zircon J. M. Hanchar, P. W. O. Hoskin (Eds.) // Rev. Mineral. Geochem., 53, Mineral. Soc. Am., 2003. P. 427–467.

Peucat J. J., Bernard-Griffiths J., Gil Ibarra J. I., Dallmeyer R. D., Menot R. P., Cornichet J., Iglesias Ponce de Leon M. Geochemical and Geochronological cross-section of the deep Variscan crust: The Cabo Ortegal high-pressure nappe (northwestern Spain) // *Tectonophysics*. 1990. Vol. 177. P. 263–292.

Rubin J. N., Henry C. D., Price J. G. The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration // *Chem. Geol.* 1993. Vol. 110. P. 29–47.

Tarassov M., Anastasova E., Tarassova E., Abrashev M. Application of electron backscatter diffraction and micro-Raman spectroscopy for characterization of zircon crystallinity // Bulgarian geological society, National Conference with international participation “GEOSCIENCES 2013”.

Vakh A. S., Avchenko O. V., Sergeev S. A., Presnyakov S. L. The first U-Pb data (SHRIMP-II) on the age of zircons from granitoids and ore-bearing rocks of the Berezitovoe gold- polymetallic deposit // *Doklady Earth Sciences*. 2011. Vol. 438, iss. 2. P. 819–824.

von Quadt A., Erni M., Martinek K., Moll M., Peytcheva I., Heinrich C. A. Zircon crystallization and the lifetimes of ore-forming magmatic-hydrothermal systems // *Geology*. 2011. Vol. 39, No 8. P. 731–734.

White L., Ireland T. High-uranium matrix effect in SHRIMP U/Pb measurements of zircon // Poster William Smith Isotope Meeting 3, 2013, Australian national University.

Wopenka B., Jolliff B. L., Zinner E., Kremser D. T. Trace element zoning and incipient metamictization in a lunar zircon: Application of three microprobe techniques // *American Mineralogist*. 1996. Vol. 81. P. 902–912.

Zhenyu H., Xisheng X., Haibo Z., Xudong W., Yao Y. Geochronology, petrogenesis and metallogeny of Piaotang granitoids in the tungsten deposit region of South China // *Geochemical Journal*. 2010. Vol. 44. P. 299–313.

Поступила в редакцию 01.04.2015

References

Kozhevnikov V. N., Zemtsov V. A. Gidrotermal'nye tsirkony iz rudnykh amfibolitov massiva Travyanaya Guba, Severnaya Kareliya [Hydrothermal zircons from ore amphibolites of the Travyanaya Guba massif, North Karelia]. *Trudy KarNTs RAN [Proceedings of KarRC RAS]*. 2014. No 1. P. 76–89.

Krasnobaev A. A. Tsirkon kak indikator geologicheskikh protsessov [Zircon as an indicator of geological processes]. Moscow: Nauka, 1986. 152 p.

Kuleshevich L. V., Zemtsov V. A. Mineralogiya blagorodnometall'nykh il'menit-titanomagnetitovykh rud proyavleniya Travyanaya Guba (Severnaya Kareliya) [Mineralogy of noble metal ilmenite-titanium-magnetite ores in the Travyanaya Guba occurrence, Northern Karelia]. *Zapiski RMO*. 2009. No 5. P. 51–62.

Kuleshevich L. V., Zemtsov V. A., Slyusarev V. D. Mineralogiya i lokalizatsiya blagorodnometall'nogo orudneniya v Severnoi Karelii po geologo-geofizicheskim dannym [Mineralogy and localization of the precious metal mineralization in the Northern Karelia based on the geological and geophysical data]. *Geologiya i minerageniya Kol'skogo regiona: Trudy Vserossiiskoi (s mezhdunarodnym uchastiem) nauchnoi konferentsii i IV Fersmanovskoi nauchnoi sessii, posvyashchennykh 90-letiyu so dnya rozhdeniya akad. A. V. Sidorenko i d. g.-m. n. I. V. Bel'kova. Apatity, 4–6 iyunya 2007 g. [Proceedings of the All-Russian scientific conference with international participation and the IV Fersman scientific session “Geology and mineralogeny of the Kola region”, dedicated to the 90th anniversary of academician A. V. Sidorenko and DSc (geol.) I. V. Belkov, Apatity, June 4–6, 2007]*. Apatity: K & M, 2007. P. 105–109.

Mineral'no-syr'evaya baza Respubliki Kareliya. Kniga 1. Goryuchie poleznye iskopaemye. Metallicheskie poleznye iskopaemye [Mineral resources

of the Republic of Karelia. Book 1. Fossil Fuels. Metallic mineral resources]. Eds. V. P. Mikhailov, V. N. Aminov. Petrozavodsk: Kareliya, 2006. 277 p.

Pystin A. M., Pystina Yu. I. Tsirkonovaya khronometriya polimetamorfizma (na primere Zapadnoi tektonicheskoi zony Urala i poluoostrova Kanin) [Chronometry of polymetamorphic zircon (case study of the Western tectonic zone of the Urals and Kanin Peninsula)]. *Teoriya, istoriya, filosofiya i praktika mineralogii: materialy Mezhdunarodnogo mineralogicheskogo seminar [Theory, history, philosophy and practice of mineralogy: proceedings of the international mineralogical seminar]*. Syktyvkar: Geoprint, 2006. P. 21–25.

Pystina Yu. I., Pystin A. M., Potapov I. L. Morfologicheskie osobennosti tsirkonov kak kriterii fiziko-khimicheskikh uslovii metamorfizma (na primere gneisovykh kompleksov Urala) [Morphological features of zircons as physico-chemical condition of metamorphism (case study of gneiss complexes in the Urals)]. *Svyaz' poverkhnostnykh struktur zemnoi kory s glubinnymi: materialy XIV mezhdunarodnoi konferentsii. Chast' 2 [Relationship between the surface and deep structures of the earth's crust: proceedings of the XIV international conference. Part 2]*. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2008. P. 138–139.

Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., Svetova E. N., Rybnikova Z. P., Mikhailova A. I., Paramonov A. S., Utitsyna V. L., Ekhovala M. V., Kolodei V. S. Pretsizionnyi geokhimicheskii (ICP-MS, LA-ICP-MS) analiz sostava gornykh porod i mineralov: metodika i otsenka tochnosti rezul'tatov na primere rannedokembriiskikh mafitovykh kompleksov [Precision geochemical (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of rock and mineral composition: method and accuracy estimation in the case study of the early precambrian mafic complex]. *Trudy KarNTs RAN [Proceedings of KarRC RAS]*. 2015. No 7. P. 54–73.

Stepanov V. S., Karpova A. K. Rudnye vebsterity guby Travyanoi [Ore websterites of the Travyanay Guba]. *Geologiya i rudogenez dokembriya Karelii* [Geology and ore genesis in the Precambrian of Karelia]. Petrozavodsk: Karel'skii nauchnyi tsentr AN SSSR, 1991. P. 38–42.

Stepanov V. S. Blagorodnometall'noe rudoproyavlenie Travyanaya Guba i vozmozhnaya geneticheskaya svyaz' ego s kompleksom gabbro-anortozitov Zapadnogo Belomor'ya [Precious metal mineralization of the Travyanaya Guba and its possible genetic connection with gabbro-anorthosite complex in the Western White Sea]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and mineral resources of Karelia]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2001. Iss 4. P. 54–62.

Bao X., Gan X. The minerageny of two groups of zircons from plagioclase amphibolite of Mayuan group in northern Fujian. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1966. Vol. 15, No 1. P. 73–79.

Ballard J. R., Palin M. J., Campbell I. H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: application to porphyry copper deposits of northern Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. Vol. 144. P. 347–364.

Claouy-Long J. C., King R. W., Kerrich R. Archaean hydrothermal zircon in the Abitibi greenstone belt: constraints on the timing of gold mineralization. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. Vol. 98. P. 109–128.

Dawson P., Hargreave M. M., Wilkinson G. R. The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄). *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1971. Vol. 4. P. 240–256.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Reequilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*. 2007. No 3. P. 43–50.

Guo H., Du Y. S., Yang J. H., Guo L. U-Pb geochronology of hydrothermal zircon from the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation on the northern margin of the North China Block and its geological implications // *Science China - Earth Sciences*. 2011. Vol. 54, No 11. P. 1675–1685.

Hay D. C., Dempster. Zircon behaviour during low-temperature metamorphism // *Journal Petrology*. 2009. Vol. 50, iss. 4. P. 571–589.

Hoskin P. W. O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69. P. 637–648.

Hoskin P. W. O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis / In J. Hanchar, P. W. O. Hoskin (Eds.) *Zircon // Mineralogical Society of America and Geochemical Society Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003. Vol. 53. P. 27–62.

Kebede T., Horie K., Hidaka H., Terada K. Zircon 'microvein' in peralkaline granitic gneiss, western Ethiopia: origin, SHRIMP U-Pb geochronology and trace element investigations // *Chemical Geology*. 2007. Vol. 242. P. 76–102.

Kerrich R., Kyser T. K. 100 Ma timing paradox of Archean gold, Abitibi Greenstone Belt (Canada): new evidence from U-Pb and Pb-Pb evaporation ages of hydrothermal zircons // *Geology*. 1994. Vol. 22. P. 1131–1134.

Kuleshevich L. V., Zemtsov V. A. Early Paleoproterozoic intrusive magmatism and noble metal mineralization of the Travyanaya Guba occurrence in the Belomorian fold belt. Book of abstracts to 34 the 2-nd Inter. Conference on "Precambrian Continental Growth and Tectonism", Bundelkhand U., Jhansi, India, February 2009. P. 172–173.

McDonough W. F., Sun S.-s. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 1995. Vol. 120. P. 223–254.

Mernagh T. P., Lawrie K. C., Belousova E. A., van Acherbergh E., Ryan C. G. The identification of hydrothermal zircons in mineral deposits. Eugen Stumpfl Memorial Symposium- Poster Abstracts SEG 2004 Predictive Mineral Discovery Under Cover. P. 444–447.

Nasdala L., Irmer G., Wolf D. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // *European Journal of Mineralogy*. 1995. Vol. 7. P. 471–478.

Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plotze M. Spectroscopic methods applied to zircon. In: J. M. Zircon Hanchar, P. W. O. Hoskin (Eds.) // *Rev. Mineral. Geochem.*, 53, Mineral. Soc. Am. 2003. P. 427–467.

Peucat J. J., Bernard-Griffiths J., Gil Ibarguchi J. I., Dallmeyer R. D., Menot R. P., Cornichet J., Iglesias Ponce de Leon M. Geochemical and Geochronological cross-section of the deep Variscan crust: The Cabo Ortegal high-pressure nappe (northwestern Spain) // *Tectonophysics*. 1990. Vol. 177. P. 263–292.

Rubin J. N., Henry C. D., Price J. G. The mobility of zirconium and other "immobile" elements during hydrothermal alteration // *Chem. Geol.* 1993. Vol. 110. P. 29–47.

Tarassov M., Anastasova E., Tarassova E., Abrashev M. Application of electron backscatter diffraction and micro-Raman spectroscopy for characterization of zircon crystallinity. Bulgarian geological society, National Conference with international participation "GEOSCIENCES 2013".

Vakh A. S., Avchenko O. V., Sergeev S. A., Presnyakov S. L. The first U-Pb data (SHRIMP-II) on the age of zircons from granitoids and ore-bearing rocks of the Berezitovoe gold- polymetallic deposit. *Doklady Earth Sciences*. 2011. Vol. 438, iss. 2. P. 819–824.

von Quadt A., Erni M., Martinek K., Moll M., Peytcheva I., Heinrich C. A. Zircon crystallization and the lifetimes of ore-forming magmatic-hydrothermal systems // *Geology*. 2011. Vol. 39, No 8. P. 731–734.

White L., Ireland T. High-uranium matrix effect in SHRIMP U/Pb measurements of zircon. Poster William Smith Isotope Meeting 3, 2013, Australian national University.

Wopenka B., Jolliff B. L., Zinner E., Kremser D. T. Trace element zoning and incipient metamictization in a lunar zircon: Application of three microprobe techniques // *American Mineralogist*. 1996. Vol. 81. P. 902–912.

Zhenyu H., Xisheng X., Haibo Z., Xudong W., Yao Y. Geochronology, petrogenesis and metallogeny of Piaotang granitoids in the tungsten deposit region of South China // *Geochemical Journal*. 2010. Vol. 44. P. 299–313.

Received April 01, 2015

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Кожевников Владимир Николаевич

зав. лаб. региональной геологии и геодинамики, д. г.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: kozhevnikov@igkrc.ru
тел.: 89218000320

Ивашевская Светлана Николаевна

научный сотрудник, к. ф.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Россия, 185910
эл. почта: ivashevskaja@yahoo.com

Кевлич Владимир Иванович

зав. лаб. технологической минералогии и обработки камня,
к. т. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Россия, 185910

CONTRIBUTORS:

Kozhevnikov, Vladimir

Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian
Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: kozhevnikov@igkrc.ru
tel.: 89218000320

Ivashevskaya, Svetlana

Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian
Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: ivashevskaja@yahoo.com

Kevlich, Vladimir

Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian
Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia