

УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИРКОНА В СИСТЕМЕ $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 2.5 ГПа

Н.Л. Добрецов^{1,3}, А.И. Чепуров², В.М. Сонин², Е.И. Жимулев²

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга 3, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Представлены первые экспериментальные данные по взаимодействию циркона с ультраосновной ассоциацией оливин + серпентин при 2.5 ГПа и 1400 °С. Установлено, что в данных условиях циркон неустойчив и разлагается с образованием бадделеита. Поэтому сохранение циркона длительное время в ультраосновных породах в присутствии флюидной фазы при высоких температурах маловероятно. Это вызывает необходимость определения граничных условий использования циркона для датирования высокотемпературных геологических процессов.

Циркон, бадделеит, ультраосновная ассоциация, высокие давления и температуры.

STABILITY OF ZIRCON IN THE SYSTEM $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ AT 2.5 GPa

N.L. Dobretsov, A.I. Chepurov, V.M. Sonin, and E.I. Zhimulev

We report preliminary experimental data on the interaction of zircon with the peridotitic assemblage olivine + serpentine at 2.5 GPa and 1400 °C. In these conditions, zircon is unstable and decomposes with the formation of baddeleyite. Therefore, it is unlikely that zircon could survive in ultramafic rocks for a long time in the presence of a fluid phase at high temperatures. Thus, rigorous constraints on boundary conditions are required for the use of zircon in the dating of high-temperature geologic processes.

Zircon, baddeleyite, peridotitic mineral assemblage, high pressure, high temperature

ВВЕДЕНИЕ

Важным критерием для построения геодинамических моделей является оценка времени проявления эпизодов магматизма, метаморфизма и связанных с ними метасоматических процессов. Циркон является одним из наиболее важных минералов, применяемых для датирования высокотемпературных процессов. В научной литературе накоплен огромный объем данных, относящихся как к условиям образования цирконов, так и определению по нему возраста пород. Так, в эклогитах рост метаморфогенного циркона одновременно с гранатом связывают с водным флюидом, что выражается в характере распределения редкоземельных элементов в цирконе, как показано, например, в [Rubatto, Herman, 2003], а в кислых гнейсах эклогитовой фации — с процессами частичного плавления, например [Liu et al., 2004]. При этом разные зоны циркона могут отражать историю эволюции породы, что приобретает особое значение при изучении метаморфических комплексов.

Тем не менее существуют определенные ограничения в использовании циркона для определения возраста, в частности, не всегда можно привязать образование циркона к конкретным минеральным реакциям в природных разрезах. Считается, что циркон устойчив в постростовых процессах и разлагается на бадделеит и кварц в сухих условиях при температурах выше 1676 °С [Годовиков, 1975], хотя в присутствии растворов и флюидной фазы разложение происходит и при существенно более низких температурах [Aeyrs et al., 2012]. Сомнение вызывают находки циркона в ассоциации с оливином в ультраосновных породах и отнесение возраста, определенного по циркону, к этим породам. Таким образом, интерес представляет экспериментальное изучение устойчивости циркона в обстановках, моделирующих природные парагенезисы, для которых осуществляется датировка возраста их образования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС). Конструкция аппарата, способы измерения давления и температуры описаны в работах [Чепуров и др., 1998; Жимулев и др., 2012; Zhimulev et al., 2018]. В качестве образца использовали смесь

порошков серпентина и оливина в соотношении 50/50 по весу, спрессованную в форме цилиндра. Серпентин дробили и перетирали на шаровой мельнице в порошок до размера зерен менее 5 мкм. В исследовании применяли природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна состава (мас. %): SiO₂ — 41.53; TiO₂ — 0.02; Al₂O₃ — 0.95; Fe₂O₃ — 2.74; MnO — 0.14; MgO — 42.15; CaO — 0.05; Na₂O — 0.30; K₂O — 0.02; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32. Оливин имел размер зерен менее 0.25 мм. В центре цилиндра помещали два зерна циркона размером +1.5...–2 мм. Использовали циркон из кимберлитовой тр. Куранахская (Якутия). Состав исходного циркона довольно однородный: SiO₂ — 32.25; ZrO₂ — 64.56; HfO₂ — 1.37; Nb₂O₅ — 1.77; сумма 99.95 мас. % (среднее по 8 анализам).

Опыты поставлены в ампулах из MgO. До начала эксперимента собранную ячейку в течение 10 ч сушили при 120 °С. После выхода на заданные параметры по давлению и температуре делали выдержку, после которой образец закаливали непосредственно при высоком давлении путем отключения электротока (время закалки 2—3 с). Сброс давления осуществляли со скоростью 0.2—0.3 ГПа/мин. Было поставлено два эксперимента при давлении 2.5 ГПа и температурах 1400 °С длительностью 5 ч. Выбор параметров опытов обусловлен невозможностью моделирования условий нахождения пород в природе по времени (млн лет). Относительно короткое время экспериментов (часы) компенсируется более высокой температурой и присутствием водного флюида, что существенно ускоряет реакционные изменения. После эксперимента образец распиливали и изготавливали шашку для исследований.

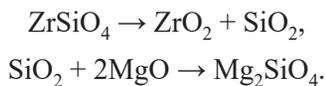
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс, реализованный в экспериментах, начинался с разложения серпентина, который, происходит при 700 °С с образованием оливина и ортопироксена. Выделяющаяся при этом H₂O частично консервируется во включениях в новообразованных оливине и ортопироксене, а большая ее часть переходит во флюидную фазу, что было показано посредством метода газовой хроматографии [Чепуров и др., 2010]:



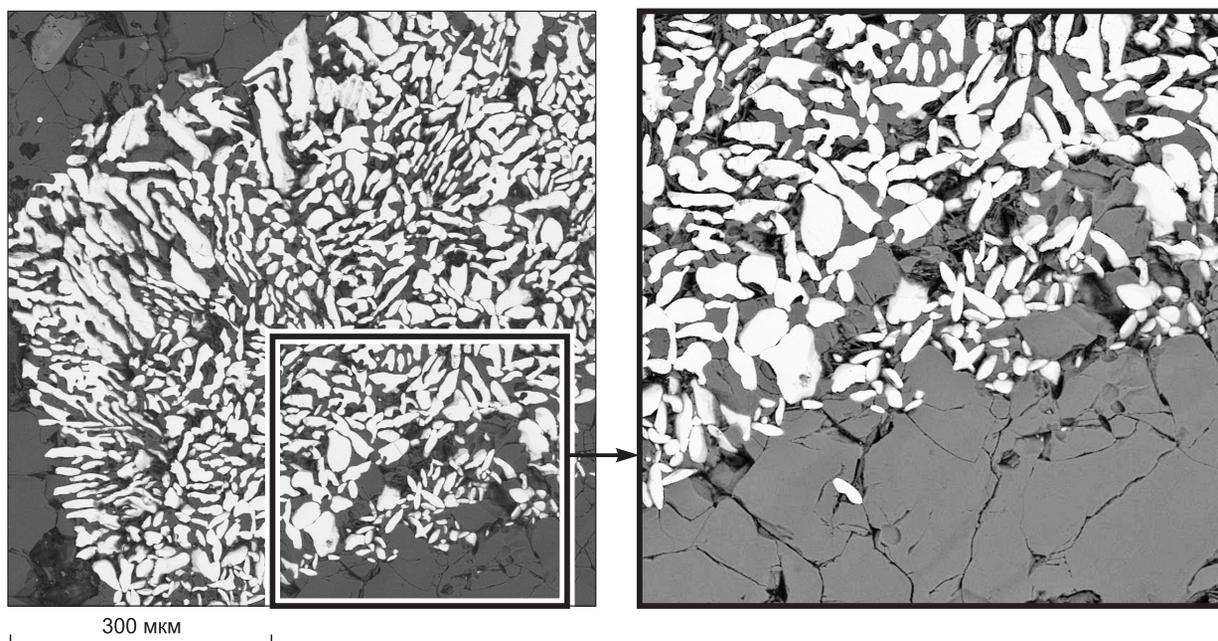
При этом количество H₂O во флюидной фазе в интерстициях между минералами многократно превышает суммарное количество других неорганических газов [Чепуров и др., 2012]. Водный флюид, выделившийся при разложении серпентина, насыщается MgO при взаимодействии с оливином и MgO-ампулой. В опытах произошло полное превращение циркона в ассоциацию: бадделеит и оливин ± пироксен. На рисунке представлено зерно циркона, преобразовавшееся в смесь мелких сросшихся зерен бадделеита (светлое) и оливина (темное): между зернами бадделеита располагаются выделения оливина. Основная масса вокруг зерна циркона выполнена оливином и небольшим количеством ортопироксена. В незначительном количестве присутствуют также хромит и сульфид. В таблице приведены составы минеральных фаз. Оливин и ортопироксен отличаются высокой магнезиальностью (100×MgO/(MgO + FeO) = 92—96). В бадделеите присутствует гафний (1.34—1.45 мас. %). Следует отметить, что наблюдалось частичное плавление матрицы, в которой были помещены зерна циркона. На врезке рисунка видна размытая граница исходного зерна циркона в контакте с зернами оливина с некоторым перемещением новообразованных зерен бадделеита внутрь матрицы.

Можно предположить, что превращение произошло вследствие следующих реакций. Разложение циркона в присутствии водного флюида, содержащего MgO с образованием бадделеита, и далее — взаимодействие SiO₂ с MgO-содержащим флюидом с образованием оливина:



Состав минеральных фаз из опыта при давлении 2.5 ГПа и 1400 °С (нормированные компоненты)

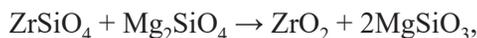
Минерал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	NiO	ZrO ₂	HfO ₂	Сумма, мас. %
Бадделеит	—	—	—	—	—	98.55	1.45	100
»	—	—	—	—	—	98.66	1.34	100
Оливин	42.07	—	2.15	55.78	—	—	—	100
»	41.68	—	3.82	54.10	0.40	—	—	100
»	41.77	—	4.55	53.37	0.30	—	—	100
»	41.60	—	4.18	53.85	0.37	—	—	100
»	41.62	—	2.09	55.97	0.32	—	—	100
Пироксен	57.61	2.14	1.83	38.42	—	—	—	100
»	57.87	2.08	1.30	38.75	—	—	—	100



Микрофотография образца после эксперимента при 2.5 ГПа и 1400 °С.

Выделения бадделейта (светлое) в основной массе оливина (серое). Область распределения бадделейта соответствует контурам исходного зерна циркона.

Не исключено и протекание следующих реакций взаимодействия циркона с оливином в присутствии MgO-содержащего флюида с образованием ортопироксена и оливина:



С целью моделирования устойчивости циркона в природных обстановках были выбраны экстремальные условия опыта: температура 1400 °С и среда, отвечающая ультраосновной ассоциации с водным флюидом, содержащим MgO. Но учитывая ограниченное время эксперимента (5 ч), в сравнении с чрезвычайно длительным временем нахождения цирконов в природных условиях (многие млн лет) можно полагать, что процесс разложения циркона происходит в природных условиях и при менее значительных температурах.

Изучение процесса растворения циркона показало, что он неустойчив в недосыщенном SiO₂ флюиде [Aeyrs et al., 2012; Bernini et al., 2013] и карбонатных системах [Rizvanova et al., 2000; Gervasoni et al., 2017]. Исходя из модели [Boehnke et al., 2013], циркон не должен кристаллизоваться из магм основного состава типа MORB. Однако существует мнение, что циркон является устойчивым даже в ультраосновных ассоциациях. Например, в работе [Анфилогов и др., 2015] предполагается возможность кристаллизации и сохранения циркона в тугоплавком гипербазитовом рестите, образующемся в процессе выплавления базальта из мантийного субстрата. Этот вывод сделан на основе экспериментального исследования ассоциации дунит—циркон при атмосферном давлении в температурном интервале 1400—1550 °С в «сухих» условиях, хотя появление бадделейта зафиксировано при 1400 °С, ниже плавления дунита (1550 °С). В работе [Краснобаев и др., 2018] приводятся данные по цирконам в плагиоклазовых и шпинелевых перидотитах и дунитах Нуралинского массива на Урале, причем вывод о возрасте пород представляется малообоснованным.

Считается, что присутствие циркона в офиолитовых комплексах обусловлено взаимодействием метасоматических флюидов или флюидов корового происхождения с ультрабазитами [Zaccarini et al., 2004; Zheng et al., 2006; Belousova et al., 2015]. Тем не менее, по нашим экспериментальным данным, приведенным выше, сохранение циркона длительное время в ультраосновных породах в присутствии флюидной фазы при высоких температурах невозможно. Поэтому остается важным правильное определение минеральной ассоциации, включающей циркон. При работе с пробами из ультраосновных пород на это следует обращать особое внимание. Хотя в виде включений в твердых кристаллических породах

или минералах (например, как ксенокристы корового материала в зонах субдукции [Robinson et al., 2015]), в отсутствие флюидной фазы цирконы, вероятно, могут сохраняться длительное время, но при этом нужно объяснить возможные пути захвата цирконов и их консервации. Например, присутствие цирконов в кимберлитовых трубках можно объяснить захватом ксенолитов из различных горизонтов и кратковременным эпизодом их транспортировки. Цирконы из офиолитовых перидотитов могли попасть в протоолочки из более поздних жил и жилков пород с более высоким содержанием SiO_2 , где циркон стабилен (например, из жилков мощностью 1—3 мм пироксенитов или габбро-амфиболитов в Нуралинском массиве).

Авторы выражают благодарность рецензентам В.С. Шацкому и Л.Л. Перчуку за ценные замечания. Работа выполнена в рамках базового проекта ИГМ СО РАН № 0330-2016-0012 (МИГ № 51.2).

ЛИТЕРАТУРА

Анфилогов В.Н., Краснобаев А.А., Рыжков В.М., Кабанова Л.Я., Вализер П.М., Блинов И.А. Устойчивость циркона в дуните при температурах 1400—1550 °С // ДАН, 2015, т. 464, № 3, с. 323—327.

Годовиков А.А. Минералогия. М., Недра, 1975, 520 с.

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сняжкова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза в системах Fe—Co—S—C и Fe—Ni—S—C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов // Геохимия, 2012, т. 50, № 3, с. 227—239.

Краснобаев А.А., Русин А.И., Вализер П.М., Лиханов И.И. Цирконология лерцолитового блока Нуралинского массива (Южный Урал) // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (4), с. 514—526.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких *P, T*-параметрах (приложение к модели природного алмазообразования) // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (2), с. 234—244.

Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Сурков Н.В., Ковязин С.В. Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита // ДАН, 2010, т. 434, № 3, с. 391—394.

Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких *P-T* параметрах в процессе разложения антигорита // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (3), с. 305—320.

Ayers J.C., Zhang L., Luo Y., Peters T.J. Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 96, p. 18—28.

Belousova E.A., Jimenes J.M.G., Graham I., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Pearson N., Martin L., Craven S., Talavera C. The enigma of crustal zircon in upper-mantle rocks: clues from the Tumut ophiolite, southeast Australia // *Geology*, 2015, v. 43, p. 119—122.

Bernini D., Audetat A., Dolejs D., Keppler H. Zircon solubility in aqueous fluids at high temperatures and pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 119, p. 178—187.

Boehnke P., Watson E.B., Trail D., Harrison T.M., Schmitt A.K. Zircon saturation re-revisited // *Chem. Geol.*, 2013, v. 351, p. 324—334.

Gervasoni F., Klemme S., Rohrbach A., Grutzner T., Berndt J. Experimental constraints on the stability of baddeleyite and zircon in carbonate- and silicate-carbonate melts // *Amer. Miner.*, 2017, v. 102, p. 860—866.

Liu F., Xu Z., Xue H. Tracing the protolith, UHP metamorphism, and exhumation ages of orthogneiss from the SW Sulu terrane (eastern China): SHRIMP U-Pb dating of mineral inclusions-bearing zircon // *Lithos*, 2004, v. 78, p. 411—429.

Rizvanova N.G., Levchenkov O.A., Belous A.E., Bezmen N.I., Maslenikov A.V., Komarov A.N., Makeev A.F., Levskiy L.K. Zircon reaction and stability of the U-Pb isotope system during interaction with carbonate fluid: experimental hydrothermal study // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 139, p. 101—114.

Robinson P.T., Trumbull R.B., Schmitt A., Yang J.-S., Li J.-W., Zhou M.-F., Erzinger J., Dare S., Xiong F. The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites // *Gondwana Res.*, 2015, v. 27, p. 486—506.

Rubatto D., Herman J. Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps): Implication for Zr and Hf budget in subduction zones // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, № 12, p. 2173—2187.

Zaccarini F., Anikina E.V., Pushkarev E.V., Rusin I.A., Garuti G. Palladium and gold minerals from the Baronskoe-Kluevsky ore deposit (Volkovsky complex, Central Urals, Russia) // *Miner. Petrol.*, 2004, v. 82, p. 137—156.

Zeng J.P., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Yang J.S., Zhang R.Y. A refractory mantle protolith in younger continental crust, east-central China: age and composition of zircon in the Sulu ultrahigh-pressure peridotite // *Geology*, 2006, v. 34, p. 705—708.

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., Chepurov A.A. Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0—5.5 GPa and 1600 °C // *High Pressure Res.*, 2018, v. 38, № 2, p. 153—164.

Рекомендована к печати 8 ноября 2018 г.

В.С. Шацким

Поступила в редакцию 13 июня 2018 г.,

после доработки — 12 октября 2018 г.