

## ЦИРКОН ІЗ БІЛОКОРОВИЦЬКИХ ПРОТЕРОЗОЙСЬКИХ КОНГЛОМЕРАТІВ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

З використанням методів гоніометрії, растрової електронної мікроскопії, електронно-зондового мікроаналізу та уран-свинцевого ізотопного аналізу вивчено зовнішню і внутрішню морфологію кристалів циркону із протерозойських конгломератів Білокоровицької структури на Волинському мегаблоці Українського щита, його хімічний склад, мінеральні включення в ньому та ізотопний вік циркону. Серед його кристалів трапляються як незношені багатогранники, так і зовсім обкатані зерна. За кристаломорфологічними ознаками форми циркону найближчі до його багатогранників із кислих порід — гранітоїдів. На кристалах циркону різною мірою розвинуті грані 4 простих форм: призми  $\{110\}$  і  $\{100\}$ , дипіраміда  $\{111\}$  і дитетрагональна дипіраміда  $\{311\}$ . Більшість кристалів циркону належать до одного морфологічного типу з набором граней указаних вище форм, їх габітус переважно короткопризматичний. Довгопризматичні і дипірамідальні кристали поширені значно менше. Багато кристалів циркону має відносно гомогенну внутрішню будову: без чітких ознак зональності, секторіальності, наявності ядер та мінеральних включень. Відношення  $ZrO_2/HfO_2$  у білокоровицьких цирконах змінюється у межах від 17 до 65, проте здебільшого потрапляє в інтервал 30–50. Такі значення характерні для цирконів із різних гранітоїдів. У кристалах циркону виявлено включення  $SiO_2$ , алюмофосфат-сульфатів, оксидів заліза (магнетит чи гематит), апатиту, піриту і слюди фенгітового складу. Включення  $SiO_2$  і слюди трапляються дуже часто. Ізотопний вік вивчених цирконів із конгломератів білокоровицької світи вкладається в межі від  $2311 \pm 8,5$  млн до  $2825 \pm 4,7$  млн років.

*Ключові слова:* циркон, кристаломорфологія, анатомія, хімічний склад, мінеральні включення, ізотопний вік, конгломерати, Білокоровицька протерозойська структура, Український щит.

**Вступ.** У протерозойських метаосадових породах Білокоровицької структури виявлено понад 80 акцесорних мінералів [3]. Циркон — один з найпоширеніших, тому він є важливим для визначення його материнських порід та місця їх знаходження, тобто для з'ясування напрямків і зон зносу теригенного матеріалу в цю структуру. Проте циркон з протерозойських метаосадових порід Білокоровицької структури, особливо з конгломератів, вивчений на цей час ще недостатньо. Лише в окремих публікаціях наведено характеристику його морфології, хімічного складу та ізотопного віку [1, 2, 4–7].

**Зразки і методи досліджень.** Об'єкт досліджень — кристали циркону із конгломератів, відібраних у шурфі на північній околиці смт Нові Білокоровичі. Вивчено циркони із цементу конгломератів. Переважна більшість кристалів має свіжий зовнішній вигляд і рожеве забарв-

лення з різними відтінками. Тільки дуже незначна частина кристалів циркону має білий колір. Розмір індивідів здебільшого 0,2—0,3 мм (окремі кристали дрібніші — до 0,1 мм).

Зовнішню і внутрішню морфологію кристалів циркону, їх хімічний склад та ізотопний вік, мінеральні включення в них вивчено з використанням методів растрової електронної мікроскопії, електронно-зондового мікроаналізу та уран-свинцевого ізотопного аналізу. Із понад декількох десятків спеціально підібраних кристалів циркону були приготовлені поліровані препарати, для яких детально досліджено анатомію кристалів, хімічний склад та мінеральні включення в них. Дослідження проведено в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України на електронному мікроскопі JSM 6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія). Умови отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу мінералів такі: прискорювальна напруга 20 кВ, струм зонда  $6 \cdot 10^{-10}$  А, діаметр зонда 1—2 мкм. Як стандарти під час аналізу використовували чисті метали і синтетичні сполуки. Внесення поправок у результати вимірів і розрахунок концентрацій елементів здійснювали методом ZAF-корекції. Ізотопний вік кристалів циркону визначено в ІГМР НАН України. Хімічну підготовку наважок циркону, відібраних вручну під бінокляром, виконано за стандартною методикою. Для визначення вмісту урану і свинцю було використано змішаний  $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$  трасер. Ізотопний аналіз урану і свинцю проведено на 8-колекторному мас-спектрометрі МІ-1201А (відділ радіогеохронології ІГМР НАН України) у мультиколекторному статичному режимі; математична обробка експериментальних даних — за програмами PbDat і ISOPLOT. Похибки визначення віку наведено при 2 $\sigma$ . Для перевірки метрологічних характеристик методу використано стандарт циркону ІГМР-1.

**Результати досліджень кристалів циркону. Кристаломорфологія.** Майже на всіх вивчених добре збережених від зносу рожевих кристалах циркону різною мірою розвинуті грані чотирьох простих форм: призми  $\{110\}$  і  $\{100\}$ , дипіраміда  $\{111\}$  і дитетрагональна дипіраміда  $\{311\}$ . Ці форми кристалів зафіксовано на більшості електронно-мікроскопічних знімків (рис. 1). На декількох кристалах помітні слабо розвинуті грані дипіраміди  $\{hhl\}$ , найімовірніше  $\{331\}$  чи  $\{221\}$ . Можна стверджувати, що більшість кристалів циркону належить до одного морфологічного типу з набором граней 4 указаних вище

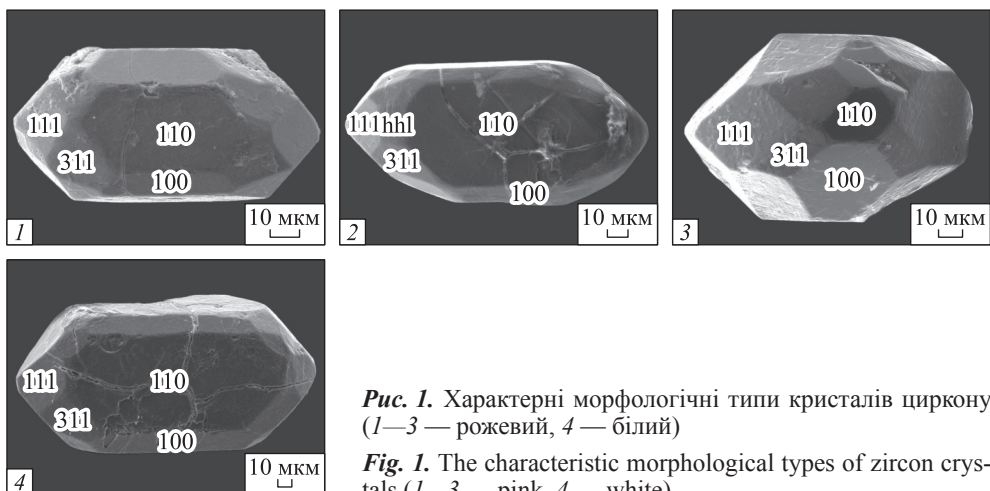
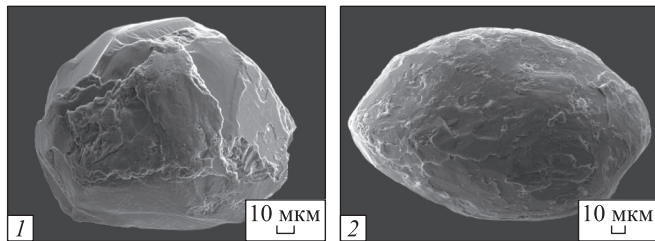


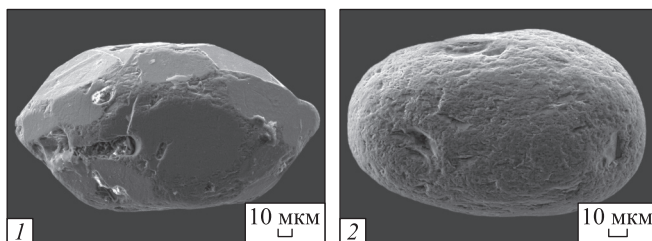
Рис. 1. Характерні морфологічні типи кристалів циркону (1—3 — рожевий, 4 — білий)

Fig. 1. The characteristic morphological types of zircon crystals (1—3 — pink, 4 — white)



**Рис. 3.** Різний ступінь зносу поверхні кристалів рожевого циркону

**Fig. 3.** The different degree of surface wear of pink zircon crystals



**Рис. 2.** Плівчасті нарости на кристалах рожевого циркону

**Fig. 2.** Filmoutgrowths on pink zircon crystals

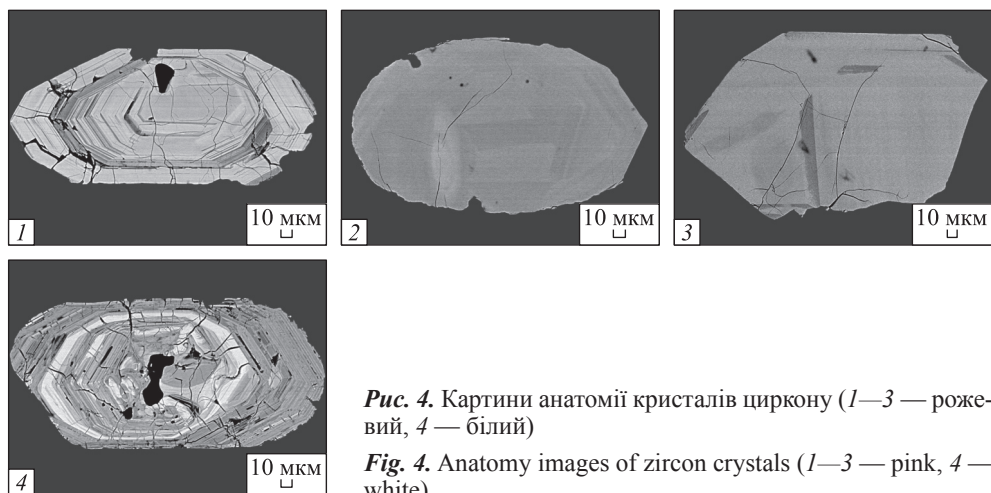
форм, їх габітус переважно короткопризматичний. В разі доброго розвитку граней  $\{311\}$  і слабого розвитку граней  $\{111\}$  головки деяких призматичних кристалів циркону стають списоподібними. Довгопризматичні кристали трапляються дуже рідко. Менша частина кристалів циркону має дипірамідальний габітус унаслідок доброго розвитку граней  $\{111\}$  і  $\{311\}$ . Кристали білого циркону мають такий самий набір простих форм: призми  $\{110\}$  і  $\{100\}$ , дипіраміда  $\{111\}$  і дитетрагональна дипіраміда  $\{311\}$ . Проте їх габітус частіше довгопризматичний.

Ще одна характерна ознака циркону — плівчасті нарости пізнішого циркону на гранях багатьох кристалів (рис. 2). Вони навіть деколи повністю обволікають кристали. Також частина кристалів циркону тріщинувата.

Зношені кристали циркону не є рідкістю. Ступінь їх зносу різна — від притуплення вершин і ребер кристалів до повного знищення їхнього огранення, тобто серед них трапляються дуже добре обкатані зерна без будь-яких ознак ребер, вершин і граней (рис. 3).

**Анатомія кристалів циркону.** Внутрішня будова кристалів циркону порівняно з їх зовнішньою формою ще більш одноманітна. Результати анатомічних досліджень вказують на те, що більшість кристалів рожевого циркону має відносно гомогенну внутрішню будову: без чітких ознак зональності, секторіальності, наявності ядер і мінеральних включень (рис. 4). Часто зональність кристалів ледь помітна. Однак у багатьох зрізах кристалів добре видно різноманітні незакономірні смугасті картини. Тільки для деякої частини рожевих і для всіх молочних кристалів характерна зонально-секторіальна будова, вона помітна з перервами від центральних до периферійних зон кристалів. В усіх зонально-секторіальних кристалах головну роль відіграють форми  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  і  $\{311\}$ , тобто форми, що беруть участь у зовнішньому ограненні.

**Хімічний склад кристалів циркону.** За даними мікрозондового аналізу, різні за інтенсивністю забарвлення світлі і темні зони та ділянки кристалів (у разі спостереження у зворотно розсіяних електронах, див. рис. 4) мають неоднаковий хімічний склад. Так, «світлий» циркон стандартний за складом і містить мінімум домішок (на рівні або нижче межі визначення). Натомість «темний» циркон — дуже специфічний. Його склад значно відхиляється від стехіометричного (чималий дефіцит кремнію і, навпаки, надлишок цирконію). Кристали



*Рис. 4.* Картини анатомії кристалів циркону (1—3 — рожевий, 4 — білий)

*Fig. 4.* Anatomy images of zircon crystals (1—3 — pink, 4 — white)

циркону із білокоровицьких пісковиків аномально збагачені на «неформульні» елементи: алюміній — до 2,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,3—2,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); залізо — до 1,9 %  $\text{FeO}$  (0,2—1,3 %  $\text{FeO}$ ); кальцій — до 1,7 %  $\text{CaO}$  (0,4—1,6 %  $\text{CaO}$ ). «Темному» циркону також властивий дефіцит суми в аналізах, який варіює від 2 до 5 %. Відношення  $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$  у вивчених цирконах змінюється у межах від 17 до 65, проте здебільшого потрапляє в інтервал 30—50.

**Мінеральні включення.** У кристалах циркону виявлено включення  $\text{SiO}_2$ , алюмофосфат-сульфатів, оксидів заліза (магнетит чи гематит), апатиту, піриту і слюди фенгітового складу. Включення  $\text{SiO}_2$  і слюди трапляються дуже часто. Ознак сингенетичного росту виявлених мінеральних включень не зафіксовано.

**Ізотопний вік.** Ізотопний вік фракцій кристалів циркону оцінено за співвідношенням ізотопів  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (найбільш достовірним), млн років: блідо-рожеві ізометричні —  $2311 \pm 8,5$ ; коричнево-рожеві —  $2419 \pm 9,1$ ; світло-рожеві —  $2499 \pm 1,9$ ; світло-рожеві призматичні —  $2510 \pm 9,2$ ; блідо-рожеві —  $2590 \pm 2,6$ ; коричнево-рожеві ізометричні —  $2825 \pm 4,7$ . Однак потрібно враховувати і те, що аналізи виконано для декількох десятків, цілком можливо різновікових, зерен і вік наважок відповідає усередненому значенню віку датованих кристалів.

**Обговорення і висновки.** За зовнішніми і внутрішніми морфологічними ознаками вивчений циркон із конгломератів одноманітніший, ніж циркон із білокоровицьких пісковиків [1], хоча набір простих форм на кристалах першого і другого подібний. Різниця простежується в значно більшому розмаїтті морфологічних типів циркону із пісковиків та в суттєво частішій і більшій зношеності його кристалів.

За показниками хімічного складу (відношення  $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ , високий вміст «неформульних» елементів у «темних» зонах кристалів) вивчений циркон подібний до циркону із білокоровицьких пісковиків [1]. Значення відношень  $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ , що наведені вище, властиві цирконам із різних гранітоїдів.

У кристалах циркону із конгломератів виявлено хоч менший, ніж у цирконах із білокоровицьких пісковиків [1], але повністю збіжний набір мінеральних включень. Як і в цирконах із білокоровицьких пісковиків, більшість включень у цирконах із конгломератів ( $\text{SiO}_2$ , слюда, апатит, магнетит) та їх поєднання в межах окремих кристалів відповідають «гранітній» асоціації мінералів, інша частина (алюмофосфат-сульфати, пірит, гематит) належить до новоутворень,

які кристалізувалися в них під час регіонального метаморфізму осадів Білокоровицької структури.

Ізотопний вік вивчених цирконів із конгломератів білокоровицької світи вкладається у вузкі межі — від  $2311 \pm 8,5$  до  $2825 \pm 4,7$  млн років, ніж цирконів із пісковиків білокоровицької світи, які мають значно ширший спектр ізотопних дат — найдавніший з них має вік у  $3530 \pm 17$ , а наймолодший —  $2031 \pm 7$  млн років [7]. «Молоді» циркони (2000—2200 млн років) із пісковиків подібні до цирконів із гранітоїдів житомирського комплексу і тетерівської серії. Для давніших (>2300 млн років) цирконів із конгломератів і пісковиків прогнозувати місце знаходження їх материнських порід доволі складно. За однією із запропонованих версій, джерелами цього циркону є архейські породи Побужжя [7]. Проте вона не узгоджується з тим, що більшість кристалів вивченого циркону із конгломератів за морфологічними ознаками має незначну абрадованість, а отже, і незначну відстань транспортування.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вишневський О.А., Квасниця В.М., Квасниця І.В., Шумлянський Л.В., Гурненко І.В. Циркон із білокоровицьких протерозойських пісковиків (кристаломорфологія, анатомія, хімічний склад, мінеральні включення, генезис). *Записки Укр. мінерал. тов-ва*. 2015. Т. 12. С. 90—103.
2. Левковская Н.Ю. Минералогия и геохимия циркония в породах северо-западной части Украинского щита: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Киев, 1972. 28 с.
3. Матковський О.І., Сливко Є.М. Мінералогічні особливості конгломератів Білокоровицької структури (північно-західна частина Українського щита). *Записки Укр. мінерал. тов-ва*. 2015. Т. 12. С. 23—54.
4. Сливко Е. М. Особенности циркона из пород белокоровичской свиты. *Минерал. сб.* 1983. № 37, вып. 2. С. 34—42.
5. Сливко Е.М. Минералогия и вопросы генезиса докембрийских конгломератов Белокоровичской структуры (Украинский щит): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Львов, 1986. 20 с.
6. Сливко Е.М., Феношина У.И. Акцессорный циркон — индикатор источников сноса обломочного материала конгломератов белокоровичской свиты. *Минерал. сб.* 1990. № 44, вып. 2. С. 34—42.
7. Шумлянський Л.В. Стратиграфічне положення і джерела зносу відкладів Білокоровицької та Овруцької западин (північно-західна частина Українського щита). *Геохімія та рудоутворення*. 2011. Вип. 29. С. 44—53.

Надійшла 04.03.2016

В.Н. Квасниця, А.А. Вишневский, Л.М. Степанюк, А.М. Жук

#### ЦИРКОН ИЗ БЕЛОКОРОВИЧСКИХ ПРОТЕРОЗОЙСКИХ КОНГЛОМЕРАТОВ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

С использованием методов гониометрии, растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и уран-свинцового изотопного анализа изучена внешняя и внутренняя морфология кристаллов циркона из протерозойских конгломератов Белокоровичской структуры на Волынском мегаблоке Украинского щита, их химический состав, изотопный возраст и минеральные включения в них. Среди кристаллов циркона встречены как неизношенные многогранники, так и полностью окатанные зерна. По кристалломорфологическим признакам формы циркона близки к его многогранникам из кислых пород — гранитоидов. На кристаллах циркона в разной степени развиты грани следующих 4 простых форм: призмы {110} и {100}, дипирамида {111} и дитетрагональная дипирамида {311}. Большинство цирконов относится к одному морфологическому типу кристаллов с набором граней 4 указанных выше форм, их габитус преимущественно короткопризматический. Длиннопризматические и дипирамидальные кристаллы распространены значительно меньше. Многие кристаллы циркона имеют относительно гомогенное внутреннее строение без

четких признаков зональности, секториальности, наличия ядер и минеральных включений. Отношение  $ZrO_2/HfO_2$  в цирконах изменяется в пределах от 17 до 65, но главным образом попадает в интервал 30—50. Такие значения характерны для цирконов из разных гранитоидов. В кристаллах циркона обнаружены включения  $SiO_2$ , алюмофосфат-сульфатов, оксидов железа (магнетит или гематит), апатита, пирита и слюды фенгитового состава. Наиболее распространены включения  $SiO_2$  и слюды. Изотопный возраст изученных цирконов из конгломератов укладывается в диапазон от  $2311 \pm 8,5$  до  $2825 \pm 4,7$  млн лет.

*Ключевые слова:* циркон, кристалломорфология, анатомия, химический состав, минеральные включения, изотопный возраст, конгломераты, Белокоровицкая протерозойская структура, Украинский щит.

*V.M. Kvasnytsya, O.A. Vyshnevskiy, L.M. Stepanyuk, O.M. Zhuk*

#### ZIRCON FROM BILOKOROVYCHI PROTEROZOIC CONGLOMERATES (UKRAINIAN SHIELD)

Crystallomorphology, anatomy, mineral inclusions, chemical composition and isotopic age of zircons from Proterozoic conglomerates of Bilokorovychy structure (Volyn megablock of the Ukrainian Shield) were studied using goniometry, scanning electron microscopy, electron microprobe analysis and uranium-lead isotope analysis. Well shaped polyhedrons and completely abraded grains occur among studied zircons. By crystallomorphological features zircons are closest to polyhedra of this mineral from acid rocks — granitoides. The faces of four simple forms are developed to variable extent at zircon crystals: prisms {110} and {100}, dipyramid {111} and ditetragonal dipyramid {311}. Most of zircon crystals belong to one morphological type with a set of faces of four above mentioned forms, the habit of crystals is mostly short prismatic. Elongated prismatic and dipyramidal zircon crystals are much less common. Most zircon crystals have a relatively homogeneous internal structure: no clear signs of zones and sectors, no presence of cores and mineral inclusions.  $ZrO_2/HfO_2$  ratio in studied zircons varies from 17 to 65, but in most cases it falls into the interval 30—50. These values are typical of zircons from different granitoides. Zircon crystals contain mineral inclusions of  $SiO_2$ , aluminium-phosphate-sulphates, iron oxides (magnetite or hematite), apatite, pyrite and mica of phengite composition. Inclusions of  $SiO_2$  and mica occur very often. The isotopic age of studied zircons from conglomerates varies from  $2311 \pm 8.5$  to  $2825 \pm 4.7$  Ma.

*Keywords:* zircon, crystallomorphology, anatomy, chemical composition, mineral inclusions, isotopic age, conglomerates, Bilokorovychi Proterozoic structure, Ukrainian Shield.