

УДК 549.514.8 (470.5)

## УРАНСОДЕРЖАЩИЙ ШРИЛАНКИТ ИЗ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ГРАНАТИТОВ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ – ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ

© 2018 г. И. А. Готтман\*, Е. В. Пушкарев, В. В. Хиллер

Представлено академиком РАН М.И. Кузьминым 26.01.2016 г.

Поступило 09.11.2015 г.

Приведены результаты изучения шриланкита – редкого титаната циркония ( $ZrTi_2O_6$ ), ассоциирующего с ильменитом, рутилом, цирконом, уранинитом и другими минералами в высокобарических гранатитах лерцолитового массива Миндяк на Южном Урале. Шриланкит образует включения в ильмените и рутиле до нескольких десятков микрон. Шриланкит содержит значительную примесь  $UO_2$ , (до 20%), что ранее не отмечали для этого минерала. Отрицательная корреляция между Zr и U может свидетельствовать о проявлении изоморфизма в системе шриланкит–браннерит. Ассоциация шриланкита с высокоциркониевым рутилом свидетельствует, что образование этих минералов происходило при  $T > 850$  °С.

DOI: 10.7868/S0869565218120150

Шриланкит – редкий титанат Zr ( $ZrTi_2O_6$ ), имеющий ромбическую  $PbO_2$  структуру. Впервые был описан в ассоциации с цирконолитом, бадделейтом, гейкилитом, шпинелью, перовскитом в россыпях из района Рэквана, Шри-Ланка [1]. Позднее шриланкит был обнаружен во включениях в пироп-альмандиновых гранатах из лампрофиров трубки Ягодка Тобук-Хатысырского поля на Алданском щите в Якутии [2], в пироповых гранатах из кимберлитовой трубки Гранат Ридж на плато Колорадо в США [3], в гранулитах Западной Норвегии и Кольского п-ова [4, 5], в габброидах трансформной зоны Атлантис II в Индийском океане [6]. На Урале шриланкит был впервые обнаружен в 2014 г. в сростаниях с ильменитом и рутилом в сапфириносодержащих метаморфизованных ультраосновных породах Ильмено-Вишневогорского комплекса (В. Г. Кориневский, <http://webmineral.ru/deposits/item.php?id=2304>).

В большинстве опубликованных химических анализов Zr/Ti в шриланките соответствует стехиометрическому значению 0,5. Имеющиеся отклонения от этого значения исследователи связывают с захватом матрицы вмещающих минералов при микрозондовом изучении слишком мелких зёрен шриланкита. Из примесных элементов в шриланките установлены, мас. %: FeO 0–1,6; MgO 0–0,75; MnO 0–0,03; HfO<sub>2</sub> 0,4–0,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–0,5; CaO 0–0,4;

SrO 0–0,9; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–0,62; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0–0,24; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0–0,2; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0–0,25 [1–3, 5, 6]. Содержания U в шриланките, по опубликованным данным, не превышают первых десятых процента  $UO_2$  [1]. По данным В. Г. Кориневского, в шриланките из Ильмено-Вишневогорского комплекса отмечена примесь  $UO_2$  до 10%.

Шриланкиты были обнаружены в высокобарических гранатитах Миндякского лерцолитового массива, залегающего в зоне Главного уральского разлома на Южном Урале (рис. 1). Минерал обладает широкими вариациями содержаний  $UO_2$  (до 20%), что отмечено впервые для шриланкитов. Гранатиты наряду с другими высокобарическими гранатовыми породами образуют блоки от первых сантиметров до нескольких метров в родингитизированных полимиктовых брекчиях с алюмосиликатным или серпентинитовым цементом, приуроченным к контакту лерцолитов с полосчатой дунит-клинопироксенит-габбровой серией в верхней части массива (рис. 1). Геологическая характеристика Миндякского массива, зоны брекчий и состава фрагментов высокобарических пород в [7, 8]. Согласно этим данным, условия кристаллизации гранатитов соответствуют 12–16 кбар, 800–1000 °С. Возраст цирконов из гранатитов, определённый U–Pb-методом (SHRIMP-II), 408–399 млн лет [8], что в целом отвечает возрасту высокобарических пород Миндякского массива [9, 10].

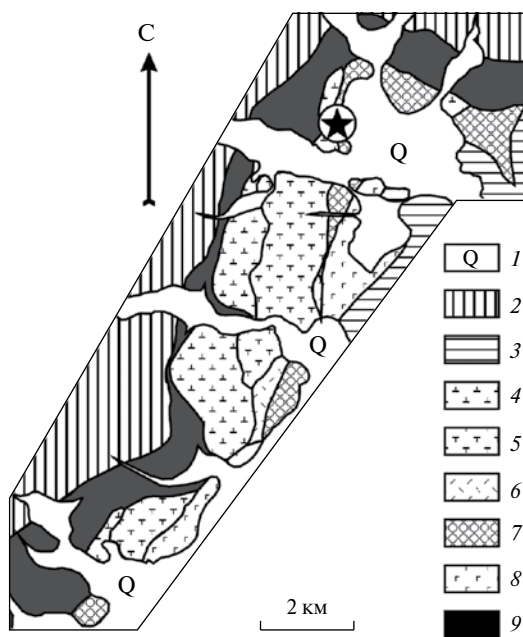
Химический состав минералов был изучен на рентгеновском микроанализаторе CAMECA SX 100 в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Анализы

Институт геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого  
Уральского отделения Российской Академии наук,  
Екатеринбург

\*E-mail: gottman@igg.uran.ru

выполнены с ускоряющим напряжением 15 кВ и силой тока 30 нА при диаметре пучка электронов на образце 1–3 мкм. Были использованы сертифицированные стандартные образцы: диопсид, ортоклаз, рутил,  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ . Стандартное отклонение содержания элементов, мас. %: ~0,02 для Si; 0,75–1,15 для Ti; 0,01–0,03 для Al; 0,09–0,15 для Fe; 0,35–0,46 для Zr; 0,20–0,55 для U; 0,09–0,13 для Hf. Длительность измерения интенсивности на пике аналитических линий 10 с, на фоне с каждой из сторон от пика по 5 с. Химический состав шриланкита и сопутствующих минералов в табл. 1, 2.

Гранатиты на 80–90% состоят из светло-оранжевого высококальциевого пироп-альмандина, образующего зерна до 1–1,5 см, пространство между которыми выполнено зеленовато-бурым высокоглинозёмистым амфиболом. Породы содержат повышенные концентрации рутила, ильменита, апатита, циркона, которые образуют включения в гранате и встречаются в межзерновом пространстве, нередко в сростаниях друг с другом. Это определяет аномальную геохимию пород, обогащённых Ti, Zr, Nb, P, PЗЭ. Состав гранатитов (табл. 2) не соответствует магматическим породам и позволяет предполагать их метасоматическое образование



**Рис. 1.** Схема геологического строения массива Миндяк [7]. 1 – четвертичные отложения; 2 – протерозойские осадочные породы; 3 – вулканогенные породы девона, карбона; 4 – лерцолиты; 5 – плагиоклазовые лерцолиты; 6 – гарибургиты, дуниты; 7 – верлиты, клинопироксениты; 8 – габброиды; 9 – зона серпентинитового меланжа. Звездочка – положение брекчий с высокобарическими гранатовыми породами.

по субстрату основного состава в высокобарических условиях. В гранатитах встречаются участки неправильной формы до 15 см, имеющие гигантозернистую, пегматоидную структуру. Эти гнезда сложены крупными кристаллами светло-коричневого амфибола и рутила до нескольких сантиметров. Рутил содержит закономерно ориентированные пластинчатые вроски ильменита (Ilm-I) до нескольких миллиметров по длинной оси, а также тончайшие ламели ильменита (Ilm-II) и уранинита в первые десятки микрон по удлинению и 1–2 мкм по ширине (рис. 2). Последние мы рассматриваем как проявление распада твёрдого раствора, обогащённого U и Fe рутила.

Состав рутила характеризуется высокими содержаниями, %: FeO 0,2–0,6; ZrO 0,4–0,6;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,2–0,4;  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,4–0,6. U до 500 г/т. Высокие концентрации Zr в рутиле в присутствии сосуществующего с ним циркона свидетельствуют, что он образовался при температурах не ниже 850 °C [11, 12]. Ильменит, образующий крупные пластинки в рутиле, содержит незначительные примеси MnO до 1, MgO до 3,5%.

Шриланкит чаще всего образует субидiomорфные включения прямоугольного, ромбовидного сечения или более сложной морфологии в пластинчатых вросках ильменита (Ilm-I) в рутиле (рис. 2б–г). Размер этих зёрен от первых до 100 мкм. Иногда зёрна собраны в цепочки (рис. 2а). Реже шриланкит встречается в виде включений в рутиле, образуя сростания с ильменитом или уранинитом (рис. 2г). Под микроскопом шриланкит характеризуется сильной отражательной способностью и белым цветом. Морфология зёрен шриланкита и характер его взаимоотношений с минералами-хозяевами не даёт однозначного ответа на вопрос о его происхождении.

Изучение состава шриланкита на рентгеноспектральном микроанализаторе показало, что минерал обладает необычайно высокими концентрациями U, 1–20%  $\text{UO}_2$ , что не отмечали ранее. Установлено, что кристаллы шриланкита имеют зональность, выражающуюся в падении содержания U от центра к краю зёрен (табл. 1). Концентрации U, Zr связаны в минерале обратной зависимостью, что хорошо видно по результатам элементного картирования и данным анализов (рис. 3; табл. 1). При расчёте стехиометрии минерала U дополняет Zr до одной формульной единицы, а Fe, присутствующее в небольших количествах – до 1,5% FeO, скорее всего, входит в одну позицию с Ti. Эти факты позволяют предполагать существование серии твёрдых растворов между шриланкитом ( $\text{ZrTi}_2\text{O}_6$ ) и браннеритом ( $\text{UTi}_2\text{O}_6$ ). Формула изученного урансодержащего шриланкита из гранатитов

**Таблица 1.** Состав урансодержащего шриланкита из гранатитов Миндякского массива (Мк-163), мас.%

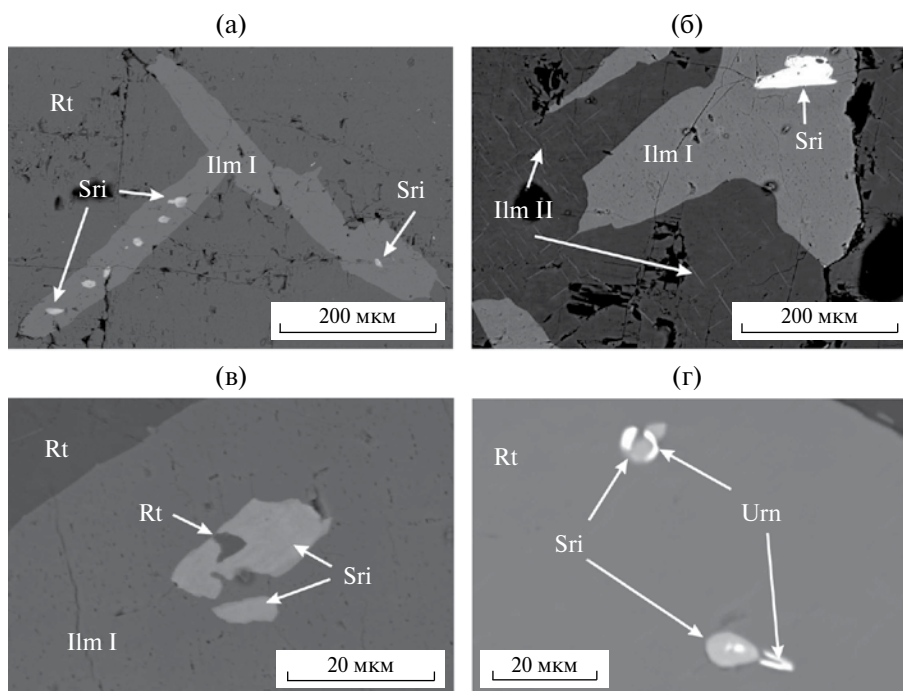
Компонент	Включения в ильмените-I								Включения в рутиле		
	1**Ц	1 к	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO <sub>2</sub>	48,63	54,57	48,27	49,87	51,21	51,43	52,58	54,18	49,79	53,72	56,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,22	0,38	0,40	0,38	0,32	0,33	0,26	0,34	0,17	0,28
FeO*	1,09	1,39	1,11	1,18	1,51	1,09	1,17	1,41	0,38	0,42	0,10
ZrO <sub>2</sub>	28,74	39,43	28,67	31,39	33,19	35,92	37,43	39,32	30,64	38,56	42,98
UO <sub>2</sub>	20,77	3,25	20,53	16,26	14,23	10,50	8,65	2,70	18,03	5,95	0,76
HfO <sub>2</sub>	0,28	1,34	0,20	0,32	0,46	0,64	0,78	1,13	0,21	1,38	1,21
Сумма	99,91	100,20	99,16	99,42	100,98	99,90	100,94	99,00	99,39	100,20	101,34
Формульные коэффициенты в пересчёте на 6 атомов O											
Ti	1,956	1,981	1,955	1,962	1,960	1,952	1,954	1,983	1,974	1,979	1,986
Al	0,025	0,013	0,024	0,025	0,023	0,019	0,019	0,015	0,021	0,010	0,015
Fe <sup>2+</sup>	0,049	0,056	0,050	0,052	0,064	0,046	0,048	0,057	0,017	0,017	0,004
U	0,247	0,035	0,246	0,189	0,161	0,118	0,095	0,029	0,211	0,065	0,008
Zr	0,749	0,928	0,753	0,800	0,823	0,884	0,901	0,933	0,787	0,921	0,976
Hf	0,004	0,018	0,003	0,005	0,007	0,009	0,011	0,016	0,003	0,019	0,016

Примечание. FeO\* – всё Fe в форме FeO. 1\*\* – номера различных включений шриланкита, ц – центр, к – край зонального зерна.

**Таблица 2.** Составы гранатита и слагающих его минералов, мас.%

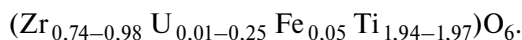
Компонент	Гранатит	Гранат		Амфибол		Рутил		Ильменит-I	
SiO <sub>2</sub>	36,50	41,05	40,50	41,37	40,21	0,01	0,02	не обн.	не обн.
TiO <sub>2</sub>	1,87	0,16	0,10	0,73	1,33	98,35	98,67	54,25	54,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,13	21,65	21,92	19,05	18,40	не обн.	0,06	0,08	не обн.
FeO*	12,32	10,69	12,08	7,50	4,75	0,54	0,36	42,26	41,69
MnO	0,23	0,52	0,24	0,11	не обн.	не обн.	не обн.	0,27	0,45
MgO	11,80	13,47	12,46	13,46	15,26	0,01	не обн.	2,59	3,53
CaO	14,41	13,40	12,71	12,63	12,88	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
Na <sub>2</sub> O	0,60	не опр.	не опр.	1,89	1,69	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
K <sub>2</sub> O	0,05	не опр.	не опр.	0,67	1,86	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
ZrO <sub>2</sub>	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,51	0,50	не обн.	не обн.
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,50	0,60	0,13	0,20
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,32	0,21	не обн.	не обн.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,52	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
п.п.п.	1,90	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
Сумма	99,33	100,94	100,00	97,41	96,38	100,24	100,43	99,64	100,56

Примечание. FeO\* – всё Fe в форме FeO; не обн. – компонент не обнаружен; не опр. – компонент не определяли. Ильменит-I – включения ильменита в рутиле.



**Рис. 2.** Срастания U–Zr–Ti-минералов в гранатитах. Изображения получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 (ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН) в режиме обратнорассеянных электронов. а, б – идиоморфные включения шриланкита (Sri) в ильмените-I (Ilm-I) в срастаниях с рутилом (Rt) с тонкими lamелями ильменита-II (Ilm-II), образовавшегося в результате распада твёрдого раствора рутила; в – субидиоморфные включения шриланкита в ильмените-I; г – срастания шриланкита с уранинитом (Urn), образующие включения в рутиле.

Миндякского массива может быть представлена в следующем виде:



В качестве примеси в шриланките отмечен Hf 0,2–1,4% HfO<sub>2</sub>. В центральных частях зёрен шриланкита с высокими содержаниями U отмечены мелкие включения до 3 мкм, обогащённые по отношению к минералу-хозяину U, Ca, Fe и обеднённые Zr, Ti. Вследствие незначительных размеров этих включений определить их реальный состав и идентифицировать фазу невозможно.

Данные об условиях образования шриланкита немногочисленны. Минерал был синтезирован в присутствии воды при <1,5 кбар, ~900 °C [1]. В других экспериментах было показано, что шриланкит может быть устойчивым и при высоких давлениях и температурах [13, 14]. Включения шриланкита в мантийных гранатах – подтверждение этого вывода [2]. В [3] предположено, что шриланкит, образующий включения в кимберлитовых пиробах, может кристаллизоваться из высокомагнезиальных и низкокремнезёмистых расплавов при 600–800 °C и 1,5–30 кбар [3]. Образование шриланкита происходит в условиях гранулитовой и эклогитовой фаций метаморфизма при >10 кбар,

800–850 °C [4, 5]. Т. Моришита с соавторами обнаружили ассоциацию рутил–ильменит–шриланкит в дайке габбро, секущей перидотиты срединно-океанического хребта (COX) и предположили, что минералы кристаллизовались на магматическом этапе до метаморфической перекристаллизации пород [6]. Однако все исследователи считают, что формирование шриланкита происходит в системе, обогащённой высоkozарядными элементами и обеднённой SiO<sub>2</sub>.

Гранатиты Миндякского массива – породы резко недосыщенные по SiO<sub>2</sub> и обогащённые высоkozарядными элементами. Шриланкит образует ассоциацию с рутилом, ильменитом. Если предположить, что крупные пластинки ильменита (Ilm-I) в рутиле сростки, а не образовались в результате распада твёрдого раствора, как тонкая субмикронная сетка ильменита-II, то и урансодержащий шриланкит, скорее всего, – первичный минерал, равновесный с циркониевым рутилом и ильменитом, алмадин-пироповым гранатом и высокоглинозёмистым амфиболом. Об этом же свидетельствуют идиоморфизм зёрен шриланкита и зафиксированная в них зональность. *PT*-параметры этого равновесия, как отмечено выше, соответствуют 12–14 кбар и 800–1000 °C. Высокое

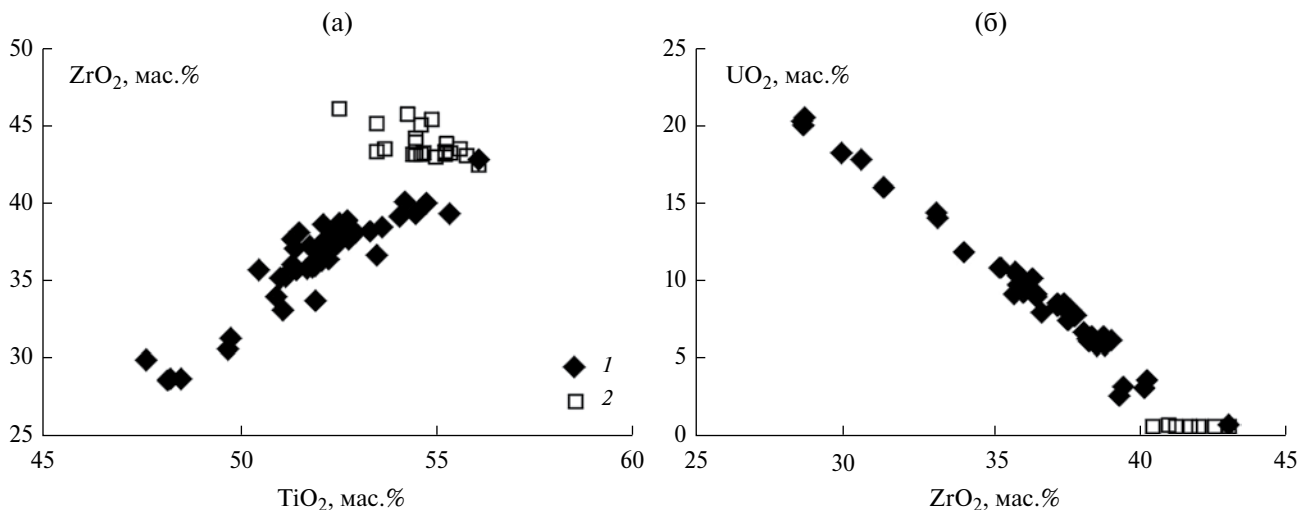


Рис. 3. Вариации содержаний  $ZrO_2$ – $TiO_2$  и  $UO_2$ – $ZrO_2$  в шриланките. 1 – из гранатитов Миндякского массива, 2 – составы шриланкитов по литературным данным [3, 5, 6].

содержание Zr в рутиле свидетельствует, что температура его образования была выше  $850\text{ }^\circ\text{C}$  [11, 12] и, следовательно, шриланкит также кристаллизовался в этих высокотемпературных, высокобарических условиях, вероятно, в процессе метасоматического преобразования базитового субстрата гранатитов и обогащения его Ti, Zr, Nb, U, P. Можно предположить, что наиболее вероятное место такого процесса – область мантийного клина над зоной разрыва субдуцируемой океанической плиты, в которую выжимается подстилающий высокотемпературный мантийный материал, создающий положительную термальную аномалию и способствующий отделению и миграции вверх флюидных компонентов, несущих редкие элементы. Проявлению этого процесса предшествует или совпадает по времени образование высокобарических пород, имеющих позднесилурийский–раннедевонский возраст [8–10].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16–05–00508-а и Госбюджетной темы № 0393–2016–0016.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Willgallis A., Siegmann E., Hettiaratchi T. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1983. P. 151–157.
- Костровицкий С.И., Гаранин В.К., Варламов Д.А. // ДАН. 1993. Т. 328. № 5. С. 601–604.
- Wang L., Essene E.J., Zhang Y. // Contribs Mineral. and Petrol. 1999. V. 135. P. 164–178.
- Каулина Т.В. Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах. Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центра РАН, 2010. 144 с.
- Bingen B., Austrheim H., Whitehouse M. // J. Petrol. 2001. V. 42. P. 355–375.
- Morishita T., Maeda J., Miyashita S., Matsumoto T., Dick H.J.B. // Amer. Mineral. 2004. V. 89. № 5/6. P. 759–766.
- Денисова Е.А. // ДАН. 1984. Т. 274. № 2. С. 382–387.
- Пушкарев Е.В., Рязанцев А.В., Третьяков А.А., Белова А.А., Готтман И.А. // Литосфера. 2010. № 5. С. 101–133.
- Савельев А.А., Бибикова Е.В., Савельева Г.Н. и др. // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2001. Т. 76. В. 1. С. 22–29.
- Scarrow J.H., Savelieva G.N., Glodny J., et al. // Ophioliti. 1999. V. 24. № 2. P. 241–248.
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. // Contribs Mineral. and Petrol. 2006. V. 151. P. 413–433.
- Zack T., Moraes R., Kronz A. // Contribs Mineral. and Petrol. 2004. V. 148. P. 471–488.
- Akaogi M., Horiuchi N., Ishii T., Kojitani H. // Phys. Chem. Minerals. 2012. V. 39. P. 797–802.
- Troitzsch U., Ellis D.J. // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 577–584.