

УДК 549.655+549.514.81(571.121)

Ю. В. Ерохин, К. С. Иванов, В. В. Хиллер

## Включения гротита в цирконе из гранитоидов кристаллического фундамента Южного Ямала

В результате проведенного исследования в аксессуарных цирконах из гранитоидов доюрского фундамента Верхнереченской нефтегазоразведочной площади (южная часть полуострова Ямал) установлен гротит – редкая фтор-глиноземистая разновидность титанита. Он образует редкие включения (так называемые минералы-узники) в центральных частях кристаллов циркона: в выборке из 35 индивидов обнаружено всего два зерна титанита. Измерение химического состава минерала выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100, оборудованном пятью волновыми спектрометрами (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). По данным микронзондового анализа минерал имеет необычный химический состав, в нем отмечается присутствие существенных концентраций глинозема ( $Al_2O_3$  до 8,5 мас.%), редкоземельных элементов (РЗЭ до 4,3 мас.%) и фтора (F до 2 мас.%). Этот гротит резко отличается по химическому составу от аксессуарного титанита из матрицы гранитоида (монцолейкогранита), для которого характерны значения, близкие к эталонному сфену. В целом, гротит является промежуточным соединением между двумя крайними членами  $CaTiSiO_4O$  (титанит) –  $CaAlSiO_4F$  (синтезированный Al-F-титанит), в верхнереченском минерале содержание гипотетического Al-F-титанита достигает высоких 24–26 %. К сожалению, гротит кристаллизуется в широком интервале температур и давлений, что не позволяет его использовать в термодинамических реконструкциях. Существование гротита (или Al-F-титанита) определяется, по всей видимости, не столько P-T-условиями образования породы, а вероятнее всего, химизмом окружающей среды, т. е. очевидно, что верхнереченский титанит формировался в расплаве с повышенной концентрацией фтора. Это первая находка гротита в виде включений в аксессуарном цирконе.

**Ключевые слова:** гротит, циркон, гранитоид, доюрский фундамент, Южный Ямал, Арктика

*Информация о статье:* поступила в редакцию 01.08.2018; получена после доработки 17.12.2018

### Введение

Изучение минеральных включений (минералов-узников) в аксессуарных цирконах является важной петрологической задачей в геологии. Сам циркон широко распространен в природе, кристаллизуется в различных горных породах и минеральных ассоциациях, поэтому он давно и успешно используется в качестве минерала-геохронометра. При этом образование циркона может происходить как в магматических условиях, так и при метаморфизме или метасоматозе [1 и мн. др.], т. е. в широком интервале температур и давлений. Зачастую становится не вполне понятно, что же означают полученные датировки: время кристаллизации из магмы или перекристаллизации при метаморфизме? Установить условия образования циркона как раз и помогают минералы-узники. К примеру, нами по результатам изучения минералогии включений в цирконах офиолитового габбро Ключевского комплекса (Средний Урал) было доказано, что они образовались в условиях эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма и возраст циркона фиксирует не время кристаллизации габбро, а время его метаморфических преобразований [2].

Подобные исследования нами проведены и для цирконов из гранитоидов доюрского фундамента Южного Ямала. Все выбуренные кислые породы из кристаллического фундамента Западной Сибири характеризуются наложенной вторичной пропилитизацией, особенно на контакте с мощным мезо-кайнозойским осадочным чехлом. Гранитоиды Южного Ямала также несут следы пропилитизации. Изучение минеральных включений в цирконе крайне актуально, так как нам было не совсем понятно, возраст какого процесса показывают датированные цирконы – кристаллизации из магмы или наложенной пропилитизации? При этом во время изучения минеральных включений в цирконе из гранитоидов доюрского фундамента в пределах Верхнереченской нефтегазоразведочной площади (Южный Ямал, Арктика) [3] мы установили обогащенную алюминием и фтором редкую разновидность титанита – гротит.

### Геологическое положение объекта исследований

Верхнереченская нефтегазоразведочная площадь, а точнее расположенная там и изучавшаяся нами скважина № 1, находится в южной части полуострова Ямал, рядом с известным Новопортовским газовым месторождением, примерно в 50 км от последнего на юго-запад и около 225 км на северо-восток от города Салехард. Расположение этой и ряда других структурных скважин полуострова Ямал приведено на рис. 1.

Верхнереченская скважина № 1 вскрыла кристаллический фундамент, а именно граниты, в интервале глубин 1748–2034 м. Глубже бурение не проводилось, а выше по скважине интрузивные породы перекрыты средне-верхнеюрскими отложениями осадочного чехла. Граниты по всему разрезу скважины представлены однородными светло-серыми мелкозернистыми разностями биотит-кварц-полевошпатового состава. Установлено, что они относятся к монцолейкогранитам, которые сформировались по осадочному субстрату, по всей

видимости, в условиях позднеорогенной обстановки [4]. Время кристаллизации субщелочных лейкогранитов в фундаменте Верхнереченской площади было оценено методом химического Th-U-Pb-датирования по аксессуарным ураниниту и монациту –  $259,2 \pm 3,6$  млн лет [5] и изотопным U-Pb-датированием по циркону –  $254,0 \pm 3,0$  млн лет [3].

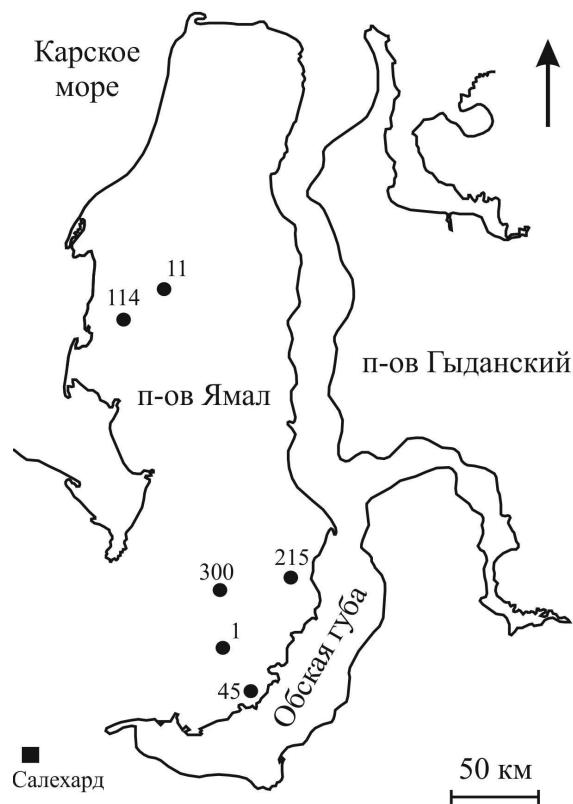


Рис. 1. Схема расположения скважин, вскрывших палеозой, п-ов Ямал; номера скважин:  
 1 – Верхнереченская; 11 – Восточно-Бованенковская; 45 – Сюнай-Салинская; 114 – Бованенковская;  
 215 – Новопортковская; 300 – Западно-Яротинская  
 Fig. 1. Location of wells penetrating Paleozoic, the Yamal Peninsula. Wells:  
 1 – Verkhnerenchenskaya; 11 – East-Bovanenkovskaya; 45 – Syunai-Salinskaya; 114 – Bovanenkovskaya;  
 215 – Novoportovskaya; 300 – West-Yarotinskaya

#### Материалы и метод исследования

Каменный материал, т. е. kern гранитоидов, для изучения отобран авторами на кернохранилище в г. Лабитнанги (ЯНАО) с разрешения руководства ГУ "Недра Ямала".

Измерение химического состава гротита выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕСА SX 100, оборудованном пятью волновыми спектрометрами (ИГТ УрО РАН, г. Екатеринбург, аналитик В. В. Хиллер). Методика количественного определения содержания анализируемых элементов была следующей: 1. Выбор оптимальных параметров колонны (ускоряющее напряжение – 15 кВ, сила тока – 20 нА). Время измерения интенсивности в максимуме пика аналитической линии – 15 сек для каждого из определяемых элементов, фона – 5 сек с каждой из сторон. Использовался двусторонний способ учета фона. 2. Уточнение положения максимумов аналитических линий (как аналитические использовались наиболее интенсивные линии рентгеновских серий) и точек измерения фона. 3. В качестве стандартов использовались следующие соединения: синтетические редкоземельные безводные фосфаты ( $\text{CePO}_4$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{PrPO}_4$ ,  $\text{SmPO}_4$ ,  $\text{YPO}_4$ ) для измерения PЗЭ, Y и P; титанит – Ti, Ca и Si; фторфлогопит – K и F; альмандин – Fe и Mn; уваровит – Cr; торианит – Th; уранинит – U.

#### Результаты и обсуждение

Детальное изучение кристаллов циркона (выборка из 35 индивидов) показало, что твердые включения в них представлены разными минералами – апатитом, монацитом, титанитом, плагиоклазом, кварцем, хлоритом и карбонатом. Апатит является главным минералом-узником (слагает до 85–90 об.% от общего числа включений) в цирконах и из-за высокого содержания фтора (F 3,3–3,4 мас.%) уверенно определяется как фторапатит. Монацит установлен в одном зерне и относится к цериевой разновидности. Плагиоклаз обнаружен в двух зернах, оба представлены альбитом. Хлорит и карбонат установлены в одном кристалле

циркона и относятся к шамозиту и кальциту соответственно. Последние два минерала зафиксированы в цирконе как вторичные минералы и относятся к стадии пропилитизации гранитоида [3]. В целом, вся минеральная ассоциация включений хорошо коррелируется с акцессорной минералогией в породообразующей матрице монцолейкогранита, что говорит о формировании кристаллов циркона в этом же гранитном расплаве.

Титанит обнаружен в виде двух зерен, размером не более 5–10 мкм (рис. 2), которые приурочены к центральным зонам кристаллов циркона. Титанит имеет округлые и овальные зерна, что позволяет предполагать его совместный рост с цирконом. По данным микрозондового анализа минерал имеет необычный химический состав (табл. 1), но вполне уверенно определяется как РЗЭ-содержащий фторглиноземистый титанит. В нем отмечается присутствие существенных концентраций глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 8,5 мас.%), редкоземельных элементов (РЗЭ до 4,3 мас.%) и фтора (F до 2 мас.%). Интересно, что этот F-Al-содержащий титанит резко отличается по составу от акцессорного титанита из матрицы гранитоида (монцолейкогранита), для которого характерны значения, близкие к эталонному сфену. В сравнении с титанитом из включений в цирконе он содержит меньше глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 4,8 мас.%) и редкоземельных элементов (РЗЭ до 0,5 мас.%), но значительно больше железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 3,2 мас.%) при полном отсутствии фтора (табл. 2).

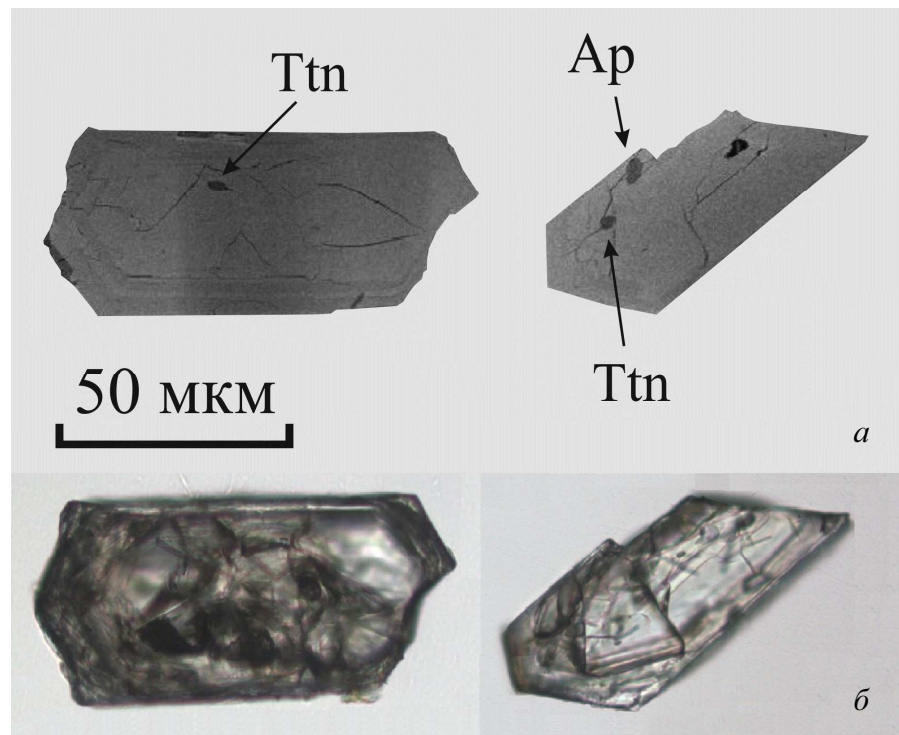


Рис. 2. Зерна циркона с минеральными включениями гротита и фторапатита. Образец ВРеч1/2016 м:  
а – BSE-изображение, CAMECA SX 100; б – изображение в оптике, SHRIMP-II.

Сокращения: Ap – апатит, Ttn – титанит (гротит)

Fig. 2. Zircon grains with mineral inclusions of grothite and fluorapatite. Sample VRech1/2016 m:

а – BSE-image, CAMECA SX 100; б – image in optics, SHRIMP-II.

Abbreviations: Ap – Apatite, Ttn – titanite (grothite)

Таблица 1. Химический состав (в мас.%) включений гротита в кристаллах циркона  
Table 1. Chemical composition (in wt.%) of grothite inclusions in zircon crystals

| № п/п   | 1   | 2     | № п/п                   | 1    | 2    | № п/п                   | 1    | 2    | № п/п                 | 1     | 2     |
|---|---|-------|-------------------------|------|------|-------------------------|------|------|-----------------------|-------|-------|
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 0,04  | 0,08  | $\text{Ce}_2\text{O}_3$ | 2,06 | 1,93 | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 0,27 | 0,47 | CaO                   | 24,51 | 23,70 |
| $\text{ThO}_2$  | 0,27  | 0,41  | $\text{La}_2\text{O}_3$ | 1,15 | 1,08 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8,46 | 8,33 | $\text{K}_2\text{O}$  | 0,04  | 0,04  |
| $\text{UO}_2$   | 0,04  | 0,07  | $\text{Nd}_2\text{O}_3$ | 0,59 | 0,72 | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | –    | 0,07 | F                     | 1,78  | 2,03  |
| $\text{SiO}_2$  | 30,98   | 30,72 | $\text{Pr}_2\text{O}_3$ | 0,06 | 0,05 | FeO                     | 0,18 | 0,21 | $\text{O}=\text{F}_2$ | –0,75 | –0,85 |
| $\text{TiO}_2$  | 29,44   | 29,84 | $\text{Sm}_2\text{O}_3$ | 0,20 | 0,34 | MnO                     | –    | 0,04 | Сумма                 | 99,32 | 99,28 |
| Кристаллохимические формулы (даны по методике, разработанной в работе [11]) |   |       |                         |      |      |                         |      |      |                       |       |       |
| 1   | $(\text{Ca}_{0,87}\text{Al}_{0,06}\text{Ce}_{0,03}\text{La}_{0,01}\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{1,00}(\text{Ti}_{0,73}\text{Al}_{0,27})_{1,00}\text{SiO}_4(\text{O}_{0,82}\text{F}_{0,18})$ |       |                         |      |      |                         |      |      |                       |       |       |
| 2   | $(\text{Ca}_{0,85}\text{Al}_{0,08}\text{Ce}_{0,03}\text{La}_{0,01}\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{1,00}(\text{Ti}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_{1,00}\text{SiO}_4(\text{O}_{0,80}\text{F}_{0,20})$ |       |                         |      |      |                         |      |      |                       |       |       |

Примечание. Здесь и далее прочерк означает, что элемент не обнаружен.

Таблица 2. Химический состав (в мас.%) акцессорного титанита в матрице гранитоида  
 Table 2. Chemical composition (in wt.%) of accessory titanite in the granitoid matrix

| № п/п  | 1   | 2     | № п/п                          | 1    | 2    | № п/п                          | 1    | 2    | № п/п            | 1     | 2     |
|--|---|-------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|------------------|-------|-------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                      | –   | –     | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,12 | 0,11 | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,08 | 0,02 | MgO              | 0,46  | 0,27  |
| ThO <sub>2</sub>                                   | 0,02  | 0,01  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | –    | 0,05 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,60 | 4,84 | CaO              | 27,69 | 28,62 |
| UO <sub>2</sub>                                    | –   | –     | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,10 | 0,05 | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,10 | 0,06 | K <sub>2</sub> O | –     | –     |
| SiO <sub>2</sub>                                   | 30,98   | 31,46 | Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | –    | –    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,23 | 2,65 | F                | –     | –     |
| TiO <sub>2</sub>                                   | 31,35   | 31,02 | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,24 | 0,10 | MnO                            | –    | 0,04 | Сумма            | 98,96 | 99,30 |
| Кристаллохимические формулы в расчете на 3 катиона |   |       |                                |      |      |                                |      |      |                  |       |       |
| 1  | $(Ca_{0,96}Mg_{0,02})_{0,98}(Ti_{0,76}Al_{0,18}Fe_{0,08})_{1,02}Si_{1,00}O_5$ |       |                                |      |      |                                |      |      |                  |       |       |
| 2  | $(Ca_{0,98}Mg_{0,01})_{0,99}(Ti_{0,75}Al_{0,19}Fe_{0,06})_{1,00}Si_{1,01}O_5$ |       |                                |      |      |                                |      |      |                  |       |       |

Обогащенные примесями акцессорные титаниты встречаются достаточно часто и в самых разнообразных породах, например в кислых вулканитах Италии [6], дайках лампрофиров Германии [7], карбонатитах Кольского полуострова [8] и многих других [9 и др.]. При этом богатую алюминием и фтором разновидность титанита называют гротитом (Ca,Al,REE)(Ti,Al)SiO<sub>4</sub>(O,F,OH) в честь известного немецкого минералога Пауля Генриха фон Грота (1843–1927), который впервые описал его в 1866 г. в сиенитах из окрестностей г. Дрездена (Германия). В 1867 г. другой известный минералог Дж. Дэна предложил так называть эту разновидность титанита [10].

По современной номенклатуре гротит не признается Международной минералогической ассоциацией (ММА) и относится к фтор-глиноземистой разновидности титанита. На данный момент он является промежуточным соединением между двумя крайними членами CaTiSiO<sub>4</sub>O (титанит) – CaAlSiO<sub>4</sub>F (синтезированный Al-F-титанит), где алюминий и фтор соответственно замещают титан и кислород. Оба этих минерала изоструктурны друг другу [11], в экспериментах установлена полная смесимость между ними [12]. Получается, что в нашем верхнереченском гротите содержание гипотетического Al-F-титанита достигает 24–26 %, хотя существуют и более высокие соотношения. Так, например, в метасоматитах Березитового месторождения (Дальний Восток) количество Al-F-титанита в гротите значительно больше и достигает 47 % [13], это говорит о том, что в природе наверняка существует, но пока не найден этот фтор-алюминиевый аналог классического титанита.

К сожалению, гротит кристаллизуется в широком интервале температур и давлений: от сверхбарических условий [14] до зеленосланцевой фации [15], что не позволяет использовать его в термодинамических реконструкциях. При этом экспериментальные исследования показывают [16], что повышение давления в системе способствует вхождению алюминия в структуру титанита, а рост температуры вызывает обратный эффект, поэтому гротит является характерной минеральной фазой высокобарических метаморфических пород. Однако существование гротита (или Al-F-титанита) определяется, по всей видимости, не столько P-T-условиями образования породы, а химизмом окружающей среды и обогащенностью флюидной фазы фтором. В нашем случае очевидно, что формирование гротита, а также самого акцессорного циркона, происходило на ранних стадиях кристаллизации гранитного расплава (включения расположены в центре кристаллов циркона) и при повышенной концентрации фтора в магме (большая часть включений в зернах циркона представлена фторопатитом).

### Заключение

В результате проведенного исследования в позднепермских гранитоидах из доюрского фундамента Верхнереченской нефтегазоразведочной площади (южная часть полуострова Ямал), а точнее в акцессорных цирконах, установлен гротит – фтор-глиноземистая разновидность титанита. Он образует включения в центральных частях кристаллов циркона, которые в свою очередь формировались в гранитном расплаве с повышенной концентрацией фтора. Это первая находка гротита в виде включений в акцессорном цирконе.

### Благодарности

Авторы благодарят руководство ГУ "Недра Ямала" и В. С. Бочкарева за предоставленный каменный материал. Исследования проведены при поддержке РФФИ (проект № 18-05-70016).

### Библиографический список

1. Каулина Т. В. Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах = Formation and recrystallization of zircons in polymetamorphic complexes. Апатиты : КНЦ РАН, 2010. 144 с.
2. Смирнов В. Н., Иванов К. С., Коротеев В. А., Ерохин Ю. В., Хиллер В. В. U-Pb-датирование и изучение состава включений в цирконах из офиолитовых габбро Ключевского массива (Средний Урал): результаты и геологическая интерпретация // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468, № 5. С. 556–561.

3. Ерохин Ю. В., Иванов К. С., Коротеев В. А., Хиллер В. В. Минералогия включений и возраст циркона из гранитов фундамента Верхнереченской площади (полуостров Ямал) // Литосфера. 2017. Т. 17, № 6. С. 81–90.
4. Вотяков С. Л., Иванов К. С., Ерохин Ю. В., Хиллер В. В., Бочкарев В. С. [и др.]. Вещественный состав и химическое микрозондовое Th-U-Pb-датирование гранитов из фундамента полуострова Ямал // Литосфера. 2013. Т. 13, № 3. С. 57–66.
5. Вотяков С. Л., Иванов К. С., Хиллер В. В., Бочкарев В. С., Ерохин Ю. В. Химическое микрозондовое Th-U-Pb-датирование монацита и уранинита из гранитов фундамента Ямала // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439, № 2. С. 244–247.
6. Della Ventura G., Bellatreccia F., Williams C. T. Zr- and LREE-rich titanite from Tre Croci, Vico Volcanic complex (Latium, Italy) // Mineralogical Magazine. 1999. V. 63, Iss. 1. P. 123–130. DOI: <https://doi.org/10.1180/002646199548240>.
7. Seifert W. REE-, Zr-, and Th-rich titanite and associated accessory minerals from a kersantite in the Frankenwald, Germany // Mineralogy and Petrology. 2005. V. 84, Iss. 3–4. P. 129–146. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00710-005-0076-6>.
8. Chakhmouradian A. R. Crystal chemistry and paragenesis of compositionally unique (Al-, Fe-, Nb-, and Zr-rich) titanite from Afrikanda, Russia // American Mineralogist. 2004. V. 89, Iss. 11–12. P. 1752–1762.
9. Higgins J. B., Ribbe P. H. The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites // American Mineralogist. 1976. Vol. 61, Iss. 9–10. P. 878–888.
10. Fischer W. Groth, Paul Heinrich von // Dictionary of Scientific Biography. N. Y. : Charles Scribner's Sons. 1972. V. 5. P. 56–58.
11. Oberti R., Smith D. C., Rossi G., Caucia F. The crystal chemistry of high-aluminium titanites // European Journal of Mineralogy. 1991. V. 3, Iss. 5. P. 777–792. DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/3/5/0777>.
12. Tropper P., Manning C. E., Essene E. J. The substitution of Al and F in titanite at high pressure and temperature: experimental constraints on phase relations and solid solution properties // Journal of Petrology. 2002. V. 43, Iss. 10. P. 1787–1814. DOI: <https://doi.org/10.1093/petrology/43.10.1787>.
13. Вах А. С., Авченко О. В., Карабцов А. А., Степанов В. А. Первая находка гротита в золоторудных месторождениях // Доклады Академии наук. 2009. Т. 428, № 3. С. 353–357.
14. Sobolev N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature. 1990. V. 343. P. 742–746. DOI: <https://doi.org/10.1038/343742a0>.
15. Тарарин И. А., Бадрединов З. Г., Чубаров В. М., Шарова О. И. Гротит гранат-слюдистых кристаллических сланцев шихтинской свиты Срединнокамчатского массива // Доклады Академии наук. 2011. Т. 438, № 6. С. 809–812.
16. Troitzsch U., Ellis D. J. Thermodynamic properties and stability of AlF-bearing titanite  $\text{CaTiOSiO}_4$  –  $\text{CaAlFSiO}_4$  // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2002. V. 142, Iss. 5. P. 543–563. DOI: <https://doi.org/10.1007/s004100100309>.

## References

1. Kaulina T. V. Obrazovaniye i preobrazovaniye tsirkona v polimetamorficheskikh kompleksakh = Formation and recrystallization of zircons in polymetamorphic complexes. Apatity : KNTS RAN, 2010. 144 p.
2. Smirnov V. N., Ivanov K. S., Koroteyev V. A., Yerokhin YU. V., Khiller V. V. U-Pb-datirovaniye i izucheniye sostava vklyucheniy v tsirkonakh iz ofiolitovykh gabbro Klyuchevskogo massiva (Sredniy Ural): rezul'taty i geologicheskaya interpretatsiya [U-Pb dating and composition of inclusions in zircon from ophiolitic gabbro of the Klyuchevsk massif (Middle Urals): results and geological interpretation] // Doklady Akademii nauk. 2016. V. 468, N 5. P. 556–561.
3. Yerokhin YU. V., Ivanov K. S., Koroteyev V. A., Khiller V. V. Mineralogiya vklyucheniy i vozrast tsirkona iz granitov fundamenta Verkhnerchenskoy ploschadi (poluostrov Yamal) [Mineralogy of inclusions and age of zircon from the granites of the basement of the Verkhnerchenskaya area (Yamal peninsula)] // Litosfera. 2017. V. 17, N 6. P. 81–90.
4. Votyakov S. L., Ivanov K. S., Yerokhin YU. V., Khiller V. V., Bochkarev V. S. [i dr.]. Veshchestvennyy sostav i khimicheskoye mikrozondivoye Th-U-Pb-datirovaniye granitov iz fundamenta poluostrova Yamal [Material composition and chemical microprobe Th-U-Pb-dating granites from of the Yamal crystalline basement] // Litosfera. 2013. V. 13, N 3. P. 57–66.
5. Votyakov S. L., Ivanov K. S., Khiller V. V., Bochkarev V. S., Yerokhin YU. V. Khimicheskoye mikrozondivoye Th-U-Pb-datirovaniye monatsita i uraninita iz granitov fundamenta Yamala [Chemical microprobe Th-U-Pb age dating of monazite and uraninite grains from granites of the Yamal crystalline basement] // Doklady Akademii nauk. 2011. V. 439, N 2. P. 244–247.
6. Della Ventura G., Bellatreccia F., Williams C. T. Zr- and LREE-rich titanite from Tre Croci, Vico Volcanic complex (Latium, Italy) // Mineralogical Magazine. 1999. V. 63, Iss. 1. P. 123–130. DOI: <https://doi.org/10.1180/002646199548240>.

7. Seifert W. REE-, Zr-, and Th-rich titanite and associated accessory minerals from a kersantite in the Frankenwald, Germany // *Mineralogy and Petrology*. 2005. V. 84, Iss. 3–4. P. 129–146. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00710-005-0076-6>.
8. Chakhmouradian A. R. Crystal chemistry and paragenesis of compositionally unique (Al-, Fe-, Nb-, and Zr-rich) titanite from Afrikanda, Russia // *American Mineralogist*. 2004. V. 89, Iss. 11–12. P. 1752–1762.
9. Higgins J. B., Ribbe P. H. The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites // *American Mineralogist*. 1976. Vol. 61, Iss. 9–10. P. 878–888.
10. Fischer W. Groth, Paul Heinrich von // *Dictionary of Scientific Biography*. N. Y. : Charles Scribner's Sons. 1972. V. 5. P. 56–58.
11. Oberti R., Smith D. C., Rossi G., Caucia F. The crystal chemistry of high-aluminium titanites // *European Journal of Mineralogy*. 1991. V. 3, Iss. 5. P. 777–792. DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/3/5/0777>.
12. Tropper P., Manning C. E., Essene E. J. The substitution of Al and F in titanite at high pressure and temperature: experimental constraints on phase relations and solid solution properties // *Journal of Petrology*. 2002. V. 43, Iss. 10. P. 1787–1814. DOI: <https://doi.org/10.1093/petrology/43.10.1787>.
13. Vakh A. S., Avchenko O. V., Karabtsov A. A., Stepanov V. A. Pervaya nakhodka grotita v zolotorudnykh mestorozhdeniyakh [The first finding of grothite in gold ore deposits] // *Doklady Akademii nauk*. 2009. V. 428, N 3. P. 353–357.
14. Sobolev N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*. 1990. V. 343. P. 742–746. DOI: <https://doi.org/10.1038/343742a0>.
15. Tararin I. A., Badredinov Z. G., Chubarov V. M., Sharova O. I. Grotit granat-slyudistykh kristallicheskih slantsev shikhtinskoy svity Sredinnokamchatskogo massiva [Grothite from garnet-micaceous crystalline schist of the Shikhtinskaya suite in the Middle Kamchatka massif] // *Doklady Akademii nauk*. 2011. V. 438, N 6. P. 809–812.
16. Troitzsch U., Ellis D. J. Thermodynamic properties and stability of AlF-bearing titanite  $\text{CaTiOSiO}_4$  –  $\text{CaAlFSiO}_4$  // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. V. 142, Iss. 5. P. 543–563. DOI: <https://doi.org/10.1007/s004100100309>.

#### Сведения об авторах

**Ерохин Юрий Викторович** – ул. Академика Вонсовского, 15, г. Екатеринбург, Россия, 620016; Институт геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН, канд. геол.-минерал. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: [erokhin-yu@yandex.ru](mailto:erokhin-yu@yandex.ru)

**Erokhin Yu. V.** – 15, Akademika Vonsovskogo Str., Ekaterinburg, Russia, 620016; Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, RAS Ural Branch, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Leading Researcher; e-mail: [erokhin-yu@yandex.ru](mailto:erokhin-yu@yandex.ru)

**Иванов Кирилл Святославич** – ул. Академика Вонсовского, 15, г. Екатеринбург, Россия, 620016; Институт геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН, д-р геол.-минерал. наук, гл. науч. сотрудник; e-mail: [ivanovks@igg.uran.ru](mailto:ivanovks@igg.uran.ru)

**Ivanov K. S.** – 15, Akademika Vonsovskogo Str., Ekaterinburg, Russia, 620016; Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, RAS Ural Branch, Dr of Geol. & Miner. Sci., Chief Researcher; e-mail: [ivanovks@igg.uran.ru](mailto:ivanovks@igg.uran.ru)

**Хиллер Вера Витальевна** – ул. Академика Вонсовского, 15, г. Екатеринбург, Россия, 620016; Институт геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН, канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: [hilvertit@mail.ru](mailto:hilvertit@mail.ru)

**Khiller V. V.** – 15, Akademika Vonsovskogo Str., Ekaterinburg, Russia, 620016; Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, RAS Ural Branch, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Senior Researcher; e-mail: [hilvertit@mail.ru](mailto:hilvertit@mail.ru)

Yu. V. Erokhin, K. S. Ivanov, V. V. Khiller

## **The inclusion of grothite in the zircon from granitoids of the crystalline basement of the Southern Yamal Peninsula**

Grothite – rare F-Al-rich type of titanite – has been found in accessory zircon from the granitoids of the pre-Jurassic basement of the Verkhnerchensky oil-gas area (in the southern part of the Yamal Peninsula) as a result of the study. Titanite forms rare inclusions (so-called minerals-prisoners) in the central parts of zircon crystals; in our sample of 35 individuals only two grains of titanite have been discovered. The measurement of the chemical composition of the mineral has been carried out on an electron-probe microanalyzer CAMECA SX 100, equipped with five wave spectrometers (IGG UrB RAS, Ekaterinburg). According to the microprobe analysis, the mineral has an unusual chemical composition, it shows the presence of significant concentrations of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  to 8.5 wt.%), rare earths elements (REE to 4.3 wt.%), and fluorine (F to 2 wt.%). This grothite is dramatically different in chemical composition from the accessory titanite of the matrix granitoid (monzoleicogranite), which is characterized by values close to the reference sphene. Overall, grothite is an intermediate connection between the two extreme members  $\text{CaTiSiO}_4\text{O}$  (titanite) –  $\text{CaAlSiO}_4\text{F}$  (synthesized Al-F-titanite), and the Verkhnerchensky mineral content of a hypothetical Al-F-titanite achieves a high level of 24–26 %. Unfortunately, grothite is crystallized in a wide range of temperatures and pressures which does not allow its use in thermodynamic reconstructions. The existence of grothite (or Al-F-titanite) is apparently determined not so much on the PT-conditions of rocks' formation, but most likely on the chemistry of the environment. So it is obvious that the Verkhnerchensky titanite was formed in the melt with an increased concentration of fluorine. It is the first record of grothite in the form of inclusions in accessory zircon.

**Key words:** grothite, zircon, granitoid, pre-Jurassic foundation, South Yamal, Arctic

*Article info:* received 01.08.2018; received in revised 17.12.2018