

## ГЕОХИМИЯ ВЫСОКОФОСФОРИСТОГО ЦИРКОНА ИЗ ВЕРХНЕРИФЕЙСКИХ ПЕСЧАНИКОВ ЮЖНОГО ТИМАНА

© 2023 г. О. В. Гракова<sup>а, \*</sup>, С. Г. Скублов<sup>б, с</sup>, Н. Ю. Никулова<sup>а</sup>, О. Л. Галанкина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

<sup>б</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>с</sup>Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

\*e-mail: ovgrakova@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

Детальное минералого-геохимическое исследование циркона из песчаников джежимской свиты на Южном Тимане методами электронно-зондового микроанализа (EPMA) и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) позволило установить в нем аномально высокое содержание фосфора (до 10.21 мас. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по данным EPMA), коррелирующее с повышенным содержанием других элементов-примесей, основными из которых являются Y, REE, Ca, Fe, Al, Ti, Sr, Ba, Th, U. Особо следует отметить значительное количество летучих компонентов в цирконе (до 0.49 мас. % воды и до 0.26 мас. % фтора, определенных методом SIMS). Суммарное содержание элементов-примесей может превышать 20 мас. %, что является характерной особенностью состава циркона, подвергнувшегося воздействию флюида, либо образованного в результате гидротермально-метасоматических процессов. Основным механизмом вхождения примесей в состав циркона был гетеровалентный изоморфизм ксенотимового типа, когда присутствие пентавалентного фосфора компенсируется участием трехвалентных Y и REE. Подчиненное значение имела схема изоморфизма, обеспечивающая вхождение водорода (воды). Участки циркона, обогащенные фосфором и другими примесями, приурочены к краю зерен, либо системам трещин и флюидопроницаемым участкам. Возможным источником циркона послужили гранитоиды, а процесс преобразования его состава (перекристаллизации и обогащением локальных участков, реже — целых зерен), вероятно, произошел при метаморфизме и/или гидротермальном процессе в составе пород фундамента Восточно-Европейской платформы, послуживших одним из основных источников обломочного материала при формировании песчаников джежимской свиты.

**Ключевые слова:** циркон, геохимия редких элементов, геохимия редкоземельных элементов, джежимская свита, Южный Тиман

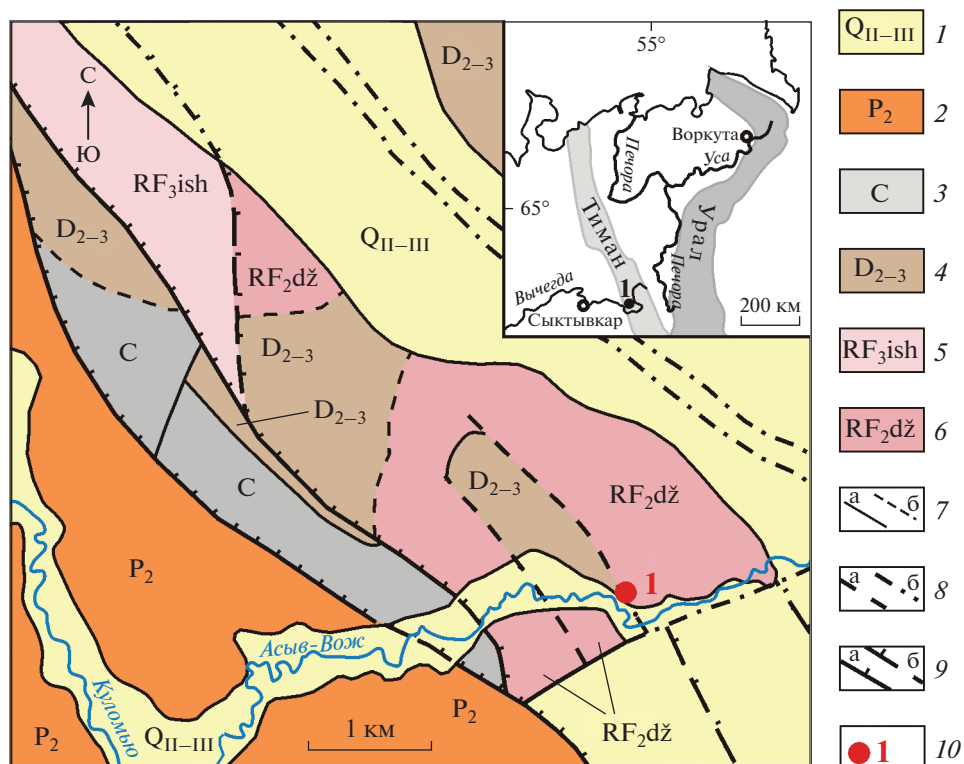
DOI: 10.31857/S0016752523090054, EDN: WNPSHZ

### ВВЕДЕНИЕ

Циркон (ZrSiO<sub>4</sub>) — широко распространенный акцессорный минерал, встречающийся почти во всех горных породах (Finch, Nanchar, 2003). Циркон стал самым используемым минералом для определения возраста геологических событий и генезиса вмещающих пород благодаря ряду особенностей: циркон обогащен U и Th и обеднен в отношении Pb, что делает его универсальным минералом-геохронометром (Davis et al., 2003); будучи высокоустойчивым к наложенным эндогенным и экзогенным процессам, циркон позволяет расшифровывать раннюю эволюцию Земли (Hoskin, 2005); сохранность первичных изотопных и геохимических характеристик циркона (например, изотопный состав O, Li и Hf, распределение редких и редкоземельных (REE) элементов) предоставляет

информацию о петрогенезисе содержащих его горных пород (Hoskin, Ireland, 2000; Griffin et al., 2000; Mojzsis et al., 2001; Kemp et al., 2007; Trail et al., 2007; Ushikubo et al., 2008; Wang et al., 2012; Румянцев и др., 2022; Skublov et al., 2022; Levashova et al., 2023).

Содержание редких примесных элементов в цирконе может значительно изменяться, как правило, не превышая некоторых эмпирически установленных пороговых значений (Harley, Kelly, 2007). Наибольшим содержанием этих элементов, почти всегда присутствующих в виде изоморфных примесей, отличаются так называемые гидротермально-метасоматические цирконы (Hoskin, Schaltegger, 2003). Если цирконы, обогащенные Hf, U, Th, встречаются часто (например, Xie et al., 2005; Kudryashov et al., 2020), то значительные от-



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта возвышенности Джемимпарма (по Терешко, Кириллин, 1991 г. с изменениями (Никулова, 2017)). Условные обозначения: 1 – четвертичная система, средний-верхний отделы – пески, глины, алевриты, галечники, суглинки, супеси; 2 – пермская система: известняки, доломиты, гипсы, ангидриты, глины; 3 – каменноугольная система: известняки, доломиты, глинистые известняки, глины; 4 – девонская система, средний-верхний отделы: гравелиты, песчаники, конгломераты, алевролиты, аргиллиты; 5 – рифейская эратема, верхняя часть, ышкемская свита: доломиты, песчаники, алевролиты, аргиллиты сланцы, алевролиты, песчаники, гравелиты, брекчии; 6 – средняя часть, джемимская свита: песчаники, алевролиты, гравелиты; 7 – геологические границы: а – достоверные, б – предполагаемые; 8 – разрывные нарушения: а – достоверные, б – предполагаемые; 9 – надвиги: а – достоверные, б – предполагаемые; 10 – изученный разрез (место отбора пробы).

клонения по содержанию Р, Y и REE менее известны (Breiter et al., 2006; Horie et al., 2006; Levskii et al., 2009; Скублов и др., 2009, 2011).

Обогащенный элементами-примесями (в первую очередь, Р, Y и REE) циркон был обнаружен при исследовании акцессорных минералов из песчаников джемимской свиты на Южном Тимане. Детальный анализ внутреннего строения и состава циркона, выяснение механизмов их образования и возможных источников являются предметом исследования настоящей работы.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

На Южном Тимане накопление верхнерифейской алеврито-песчаной толщи джемимской свиты предшествовало глобальной структурно-тектонической перестройке на рубеже рифея-венда, в результате которой терригенные породы стали субстратом коры выветривания на континенте, существовавшем до начала позднего девона (Тиманский ..., 2010). Выходы пород рифейского фундамента в этом равнинном районе с развитым осадоч-

ным чехлом крайне редки и вскрываются лишь в нескольких пространственно разобщенных разрезах в ядрах Джемимпарминской, Очпарминской и Вадьявожской антиклинальных структурах, что делает невозможным проследить распространение пород по простиранию и затрудняет сопоставление отдельных частей разреза.

В юго-западной части возвышенности Джемимпарма в разрезе, вскрытом в карьере Асыввож ( $61^{\circ}47'11.5''$  с.ш.,  $54^{\circ}06'35.2''$  в.д.), на породах верхнерифейской джемимской свиты с несогласием залегает песчано-гравелитовая толща среднедевонской асыввожской свиты (рис. 1). До-среднедевонская кора выветривания по породам джемимской свиты представляет собой фрагментарно сохранившийся, несогласно залегающий на различных слоях рифейских отложений и выполняющий неровности древнего рельефа, горизонт мощностью несколько метров, сложный каолиновой глиной с примесью песчаного материала и мелкой дресвой подстилающих пород. Отложения среднедевонской асыввожской свиты представлены кварцевыми песчаниками с прослоями и линза-



Рис. 2. Фотография исследованной популяции циркона.

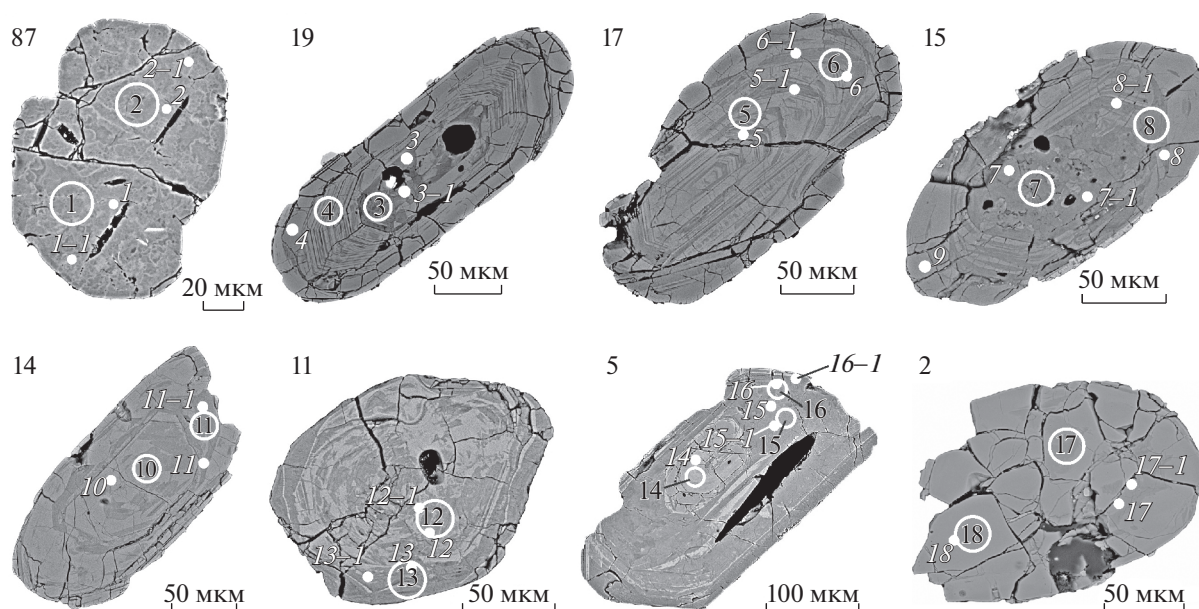
ми мелкогалечных конгломератов, гравелитов, алевролитов и глин и перекрыты верхнедевонскими доломитами с прослоями известняков и глин. Песчаники и гравелиты асывовожской свиты являются промежуточным коллектором алмазов, коренным источником которых предполагаются позднедокембрийские кимберлиты Коми-Пермяцкого и Сысольского сводов Восточно-Европейской платформы (Оловянишников, 1998; Щербаков и др., 2001; Гракова, 2011, 2014). Отложения джежимской свиты представлены аркозовыми песчаниками с подчиненными прослоями алевролитов и аргиллитов. Вишнево-коричневые массивные песчаники джежимской свиты состоят преимущественно из кварца (70–90%) и полевого шпата (10–30%). Обломки пород представлены мелкокристаллическими полевошпат-кварцевыми породами, микрокварцитами, кварцитами, кислыми вулканитами, глинистыми сланцами. В тяжелых фракциях протолочных проб постоянно присутствуют циркон, рутил, турмалин, лейкоксен, анатаз, гематит. Реже встречаются титанит, монацит, апатит, магнетит, амфибол. Возраст отложений джежимской свиты определен на основании вышележащих фаунистически охарактеризованных отложений вапольской свиты, содержащей позднерифейские онколиты и строматолиты, и подтвержден датированием детритовых цирконов, определенных U-Pb методом как верхнерифейские (Кузнецов и др., 2010). Проведенное нами литолого-геохимическое изучение песчаников джежимской свиты позволило установить, что постседиментационные преобразования верхнерифейских терригенных пород соответствуют стадии позднего диагенеза-начального катагенеза, а в их формировании принимали участие продукты размытия метаморфических и слабо измененных кис-

лых магматических пород (Никулова, 2017). Актуальность изучения типоморфных особенностей циркона из песчаников джежимской свиты определяется тем, что эти отложения являются одним из источников обломочного материала для вышележащих алмазосодержащих девонских терригенных пород. Кроме того, джежимская свита Южного Тимана является возрастным и фаціальным аналогом золотоносной аныюгской свиты Среднего Тимана (Тиманский..., 2010).

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования явилась одна из популяций циркона, присутствующих в песчаниках джежимской свиты в карьере Асывовож на Южном Тимане, которая заметно отличается от прочих яркой желтовато-коричневой окраской зерен циркона (рис. 2). Именно в таких зернах при предварительном исследовании методом SEM-EDS было установлено повышенное содержание  $P_2O_5$  (до 7.56 мас. %).

Минералогическая проба в полевых условиях была раздроблена в ступе и промыта до серого шлиха, после чего разделена на фракции с использованием бромформа, магнитной и электромагнитной сепарации по стандартной методике. Извлеченная под биноклем монофракция циркона была помещена в шайбу, залитую эпоксидной смолой, выведена на поверхность препарата и отполирована для дальнейшего исследования. Морфологические особенности изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400. Предварительное исследование внутреннего строения и состава циркона было выполнено методом SEM-EDS на сканирующем



**Рис. 3.** BSE-изображения зерен циркона с положением кратеров SIMS (белые кружки) и точек EPMA (белые точки подписаны курсивом). Здесь и на других рисунках номера точек анализа соответствуют таблицам 1 и 2.

электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMH с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 50 mm<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ, размере пучка 180 нм и области возбуждения до 5 мкм с использованием программного обеспечения Aztec в ЦКП “Геонаука” Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Измерения содержания главных и малых элементов в цирконе были выполнены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL-JXA-8230 с тремя волнодисперсионными спектрометрами. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА, с диаметром зонда 3 мкм. Для расчета поправок использовался метод ZAF из программного обеспечения JEOL. В качестве стандартных образцов использованы синтетические циркон (ZrLa, SiKα) и гафнон (HfMα), а также чистые металлы и соединения.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по методике, описанной в работах (Hinton, Urton, 1991; Федотова и др., 2008). Методика измерения летучих компонентов (вода, фтор и хлор) приведена в работах (Kudryashov et al., 2020; Скублов и др., 2022). Оценка фонового содержания летучих компонентов проводилась по наименее измененному домену циркона (зерно 2, точка 18). Точность определения составляет 10–15% для элементов с концентрацией >1 ppm и 10–20% для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm, предел обнаружения составляет 5–10 ppb. При обработке первичных аналитиче-

ских данных и расчете концентраций редких элементов использовалось реальное содержание кремнезема в участке анализа. Размер кратера составляет примерно 20 мкм. При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью термометра Ti-в-цирконе (Watson et al., 2006).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Методами EPMA и SIMS детально было исследовано 8 зерен циркона.

*Зерно 87* (рис. 3). Изометричной формы (до 100–120 мкм в поперечнике), в значительной степени окатанное. Для циркона характерно наличие трещин различной мощности, в которых, как и в основной массе, установлены микровключения калиевого полевого шпата, кварца, мусковита, монацита и ксенотима (по данным SEM-EDS). Окраска циркона в BSE-изображении неравномерная, в темно-серых тонах. Более темные участки неправильной формы приурочены к краевой части зерна.

Отличительной особенностью состава для данного зерна является крайне низкое содержание кремнезема – 16.02 мас. % (здесь и ниже приводится среднее значение по 4 точкам, табл. 1). Содержание ZrO<sub>2</sub> также пониженное – 45.43 мас. %. Установлено повышенное содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (7.63 мас. %) и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 2.20 до 5.25 мас. %, при среднем содержании 3.96 мас. %). Также отмече-

Таблица 1. Состав циркона по данным EPMA (мас. %)

Зерно	Точка	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
87	1	16.85	46.18	1.38	1.50	0.35	8.09	5.25	2.92	2.33	0.26	0.56	1.30	0.83	0.39	88.19
	2	15.62	47.54	1.10	1.58	0.19	7.49	2.20	2.19	5.26	0.14	0.43	0.54	0.45	0.36	85.08
	1-1	16.30	44.98	1.50	1.02	0.15	7.21	3.63	2.90	2.97	0.26	0.55	1.45	0.54	0.38	83.83
	1-2	15.33	43.02	1.19	1.61	0.38	7.73	4.76	2.71	3.30	0.27	0.76	1.15	0.69	0.47	83.36
19	4	33.26	65.36	1.22	—	0.03	—	—	—	0.03	—	—	—	0.02	0.02	99.95
	3	24.15	53.60	0.89	0.54	0.16	1.45	2.75	1.02	2.24	0.26	0.43	0.84	0.38	0.17	88.88
	3-1	25.62	56.52	0.85	0.35	0.24	2.37	1.85	1.24	1.53	0.20	0.36	0.88	0.19	0.12	92.32
17	5	21.70	54.85	1.58	0.28	0.22	4.90	3.28	2.45	2.50	0.24	0.48	1.42	0.38	0.22	94.52
	6	25.48	57.28	1.25	0.08	0.14	2.07	1.43	1.15	2.15	0.12	0.24	0.77	0.17	0.09	92.42
	5-1	23.82	54.61	1.48	0.32	0.18	3.35	2.34	1.60	1.45	0.21	0.37	0.97	0.27	0.20	91.16
	6-1	26.45	56.95	1.28	0.05	0.10	1.81	1.28	1.01	1.78	0.08	0.18	0.67	0.14	0.08	91.86
15	9	32.92	64.98	1.37	0.01	0.01	0.02	—	—	0.04	—	—	—	0.01	—	99.36
	7	14.53	44.85	1.26	3.66	0.30	10.21	5.13	3.29	3.13	0.23	0.77	1.04	0.85	0.48	89.71
	8	24.79	55.24	1.75	0.20	0.16	3.02	2.36	1.39	1.48	0.20	0.38	1.12	0.28	0.18	92.56
	7-1	14.54	42.63	1.21	3.44	0.26	9.29	4.85	2.85	3.13	0.26	0.75	0.98	0.63	0.44	85.24
	8-1	24.19	54.83	1.75	0.48	0.13	2.93	2.20	1.43	1.40	0.22	0.40	1.16	0.25	0.19	91.54
14	10-1	33.02	64.97	1.62	0.02	0.08	—	0.04	—	0.03	0.01	0.00	—	0.02	0.01	99.82
	11	26.88	58.42	1.46	0.16	0.15	1.99	1.22	1.08	1.44	0.11	0.20	0.84	0.15	0.08	94.17
	11-1	25.32	55.50	1.34	0.20	0.17	2.29	1.73	1.15	1.48	0.20	0.34	0.89	0.22	0.15	90.95
11	13	21.52	50.56	1.33	0.57	0.18	5.44	5.10	1.92	1.83	0.42	0.76	1.19	0.60	0.47	91.89
	12	26.44	58.51	1.45	0.14	0.15	1.88	1.26	1.02	1.56	0.10	0.21	0.65	0.17	0.10	93.62
	13-1	22.09	51.99	1.35	0.51	0.20	4.77	4.12	1.64	1.37	0.28	0.65	0.98	0.50	0.39	90.83
	12-1	28.53	60.07	1.34	0.09	0.10	1.29	0.80	0.73	1.25	0.07	0.12	0.50	0.12	0.07	95.06
	5	14	32.53	65.92	1.21	—	—	0.03	0.08	—	0.05	0.02	0.02	0.01	0.04	0.02
15		24.55	55.57	1.33	0.17	0.16	1.45	1.85	1.00	3.04	0.20	0.28	0.73	0.26	0.12	90.71
16		20.30	45.68	1.18	0.25	0.27	5.54	5.91	1.60	2.14	0.54	0.78	1.01	0.71	0.57	86.48
15-1		24.93	54.87	1.29	0.21	0.19	2.15	1.75	1.19	1.94	0.17	0.37	0.82	0.25	0.10	90.24
16-1		18.99	45.05	1.16	0.41	0.17	6.12	5.12	1.90	3.12	0.50	0.75	0.94	0.62	0.54	85.38
2		18	33.11	66.04	1.09	0.01	0.05	0.01	—	—	0.01	0.04	0.03	—	—	0.01
	17	26.18	58.82	0.90	0.16	0.10	2.39	1.69	1.30	1.50	0.13	0.24	0.60	0.21	0.06	94.27
	17-1	26.89	59.63	0.83	0.18	0.10	1.91	1.44	1.00	0.85	0.08	0.19	0.61	0.14	0.08	93.92

Примечания. Прочерком отмечено содержание ниже порога определения.

но повышенное содержание элементов-примесей Ca, Fe и Al (2.68 мас. % CaO, 3.47 мас. % FeO, 1.11 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> преобладает над содержанием UO<sub>2</sub> (1.43 и 0.27 мас. %, соответственно). Содержание HfO<sub>2</sub> варьирует от 1.10 до 1.50 мас. % при среднем значении 1.29 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом EPMA оксидов составляет всего лишь 85.11 мас. %, что подразумевает существенное присутствие летучих компонентов, включая воду.

Циркон в проанализированных методом SIMS точках (87-1 и 87-2, табл. 2) характеризуется аномально повышенным содержанием REE (в среднем 38412 ppm). Спектры распределения REE

идентичны для обеих точек (рис. 4а) и умеренно фракционированы от легких к тяжелым REE (Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> отношение 44.2). Положительная Ce-аномалия и отрицательная Eu-аномалия в значительной степени редуцированы. Содержание редких элементов по данным SIMS хорошо согласуется с результатами микронзондового анализа. Установлено повышенное содержание P (23209 ppm), Y (45384 ppm), Ca (12626 ppm), Hf (14369 ppm). Кроме того, зафиксировано повышенное содержание других неформульных элементов-примесей: Sr (200 ppm), Ba (1842 ppm) и Nb (303 ppm). Содержание Ti аномально велико (876 ppm), поэтому в данном случае использование этого эле-

Таблица 2. Состав циркона по данным SIMS (ppm)

Компонент	87			19			17			15			14			11			5			2	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
La	266	242	132	49.5	54.6	57.9	303	53.0	94.8	18.1	111	60.3	158	16.5	78.7	119	34.4	0.47					
Ce	2619	2321	1761	432	590	591	1278	769	1265	218	1693	592	4072	158	1141	3169	552	40.1					
Pr	465	415	296	87.2	107	114	208	126	231	37.3	300	117	333	32.4	202	299	78.8	1.40					
Nd	3721	3389	2417	646	847	869	1406	992	1778	285	2317	913	2593	26.4	1579	2521	644	8.13					
Sm	2939	2598	1660	391	616	593	887	731	1342	202	1712	610	1921	182	1077	2177	433	5.43					
Eu	1099	953	622	121	218	199	349	309	505	56.5	678	196	689	63.9	413	783	138	2.36					
Gd	4782	4098	2548	546	946	865	1359	1111	2178	312	2433	859	3656	280	1506	4092	727	14.1					
Dy	7631	6541	3992	750	1364	1194	2028	1623	3396	416	3346	1187	7098	448	2094	7568	1110	36.0					
Er	6838	5864	3405	700	1215	961	1714	1275	2558	429	2634	992	6321	421	1670	6737	1121	63.4					
Yb	9554	8156	4738	1139	1590	1277	2438	1691	3314	695	3359	1307	8309	782	2287	9133	1621	148					
Lu	1233	1100	658	194	215	185	332	237	465	109	464	182	1052	135	326	1124	240	27.0					
Li	0.24	0.17	5.53	21.0	9.11	7.44	3.18	2.76	13.8	6.77	3.84	3.09	6.31	3.64	2.20	9.44	12.9	2.87					
P	24371	22048	12074	3047	4070	3890	6366	4586	9978	1439	8386	4383	15169	1481	5870	18444	3151	173					
Ca	13976	11277	6819	1778	2228	2443	2980	2540	4551	816	5158	2815	6509	878	3926	7745	1811	60.2					
Ti	975	776	347	84.7	115	68.3	339	232	295	49.9	294	79.5	587	334	96.4	583	37.0	10.1					
Sr	223	178	89.8	19.8	33.0	33.5	50.6	35.7	62.5	9.6	84.5	38.1	80.3	14.2	55.4	108	22.1	0.96					
Y	48996	41773	26223	5161	8508	7704	12300	10348	17798	3022	21223	7613	48824	2904	13565	52397	8193	396					
Nb	362	245	98.1	44.1	34.2	33.5	37.0	25.4	29.6	10.3	39.7	16.1	59.2	14.7	33.2	82.0	18.9	6.06					
Ba	2049	1635	799	126	253	206	438	301	520	71.8	726	206	697	117	487	1122	161	6.76					
Hf	14842	13895	9899	14147	11891	11570	4763	11137	16584	14718	15507	11263	12515	12424	12221	13193	6760	9812					
Th	10099	9415	7070	800	1709	893	6289	1844	5532	903	2119	1016	4482	1717	1674	8726	1440	157					
U	4047	3581	1897	1097	1097	1276	853	1040	2011	566	2173	1244	1942	211	1554	2053	565	234					
H <sub>2</sub> O	49425	39659	36348	9481	17980	23804	22503	17148	24132	7359	33245	21905	25062	9333	33918	39869	12807	nd					
F	2607	2330	1712	348	586	546	1033	628	1091	196	1090	604	1006	278	1137	2278	337	nd					
Cl	149	95.3	99.1	145	70.8	183	61.5	78.4	178	19.8	91.0	363	176	25.3	35.0	149	241	nd					
Th/U	2.50	2.63	3.73	0.73	1.56	0.70	7.38	1.77	2.75	1.60	0.98	0.82	2.31	8.12	1.08	4.25	2.55	0.67					
Eu/Eu*	0.89	0.89	0.92	0.80	0.87	0.85	0.97	1.05	0.90	0.69	1.01	0.83	0.79	0.86	0.99	0.80	0.75	0.82					
Ce/Ce*	1.80	1.77	2.15	1.59	1.87	1.76	1.23	2.28	2.07	2.03	2.25	1.70	4.29	1.65	2.19	4.06	2.56	11.99					
ΣREE	41148	35677	22228	5057	7762	6905	12301	8916	17127	2778	19047	7015	36203	2783	12374	37721	6698	346					
ΣLREE	7072	6367	4606	1215	1598	1632	3195	1940	3368	558	4421	1683	7157	470	3000	6108	1309	50					
ΣHREE	30038	25759	15340	3330	5330	4481	7870	5936	11911	1961	12236	4527	26436	2067	7884	28654	4818	288					
Lu <sub>N</sub> /La <sub>N</sub>	44.57	43.88	47.96	37.73	38.00	30.75	10.54	43.05	47.25	57.72	40.20	29.05	64.08	78.75	39.94	90.85	67.13	555.47					
Lu <sub>N</sub> /Gd <sub>N</sub>	2.09	2.17	2.09	2.87	1.84	1.73	1.97	1.72	1.73	2.82	1.54	1.71	2.33	3.90	1.75	2.22	2.67	15.48					
Sm <sub>N</sub> /La <sub>N</sub>	17.66	17.22	20.11	12.64	18.06	16.40	4.69	22.09	22.68	17.87	24.67	16.18	19.45	17.67	21.90	29.24	20.13	18.56					
T(Ti), °C	1414	1360	1196	975	1016	946	1191	1124	1166	908	1165	966	1299	1188	992	1298	873	744					

Примечания. nd – содержание не определялось.

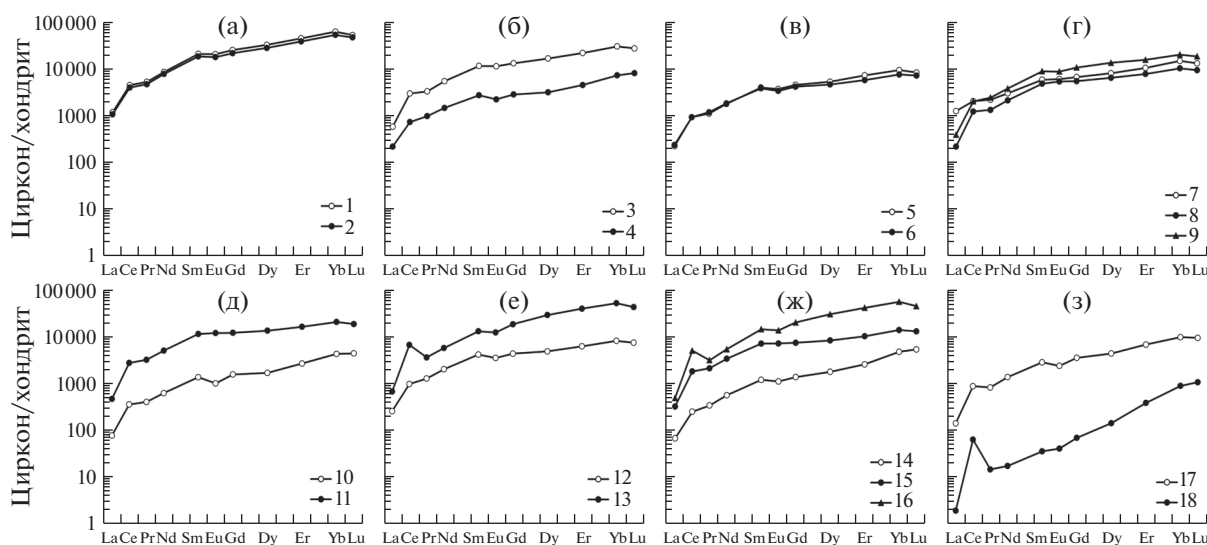


Рис. 4. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI, для зерен циркона: а – 87, б – 19, в – 17, г – 15, д – 14, е – 11, ж – 5, з – 2.

мента для оценки температуры кристаллизации циркона лишено геологического смысла. Содержание Th заметно преобладает над U (Th/U отношение составляет 2.56). Содержание воды в цирконе находится на уровне 4–5 мас. % (в среднем 44542 ppm). Кроме этого, было определено значительное количество фтора (2468 ppm) и на порядок меньшее содержание хлора (122 ppm).

**Зерно 19** (рис. 3). Четко выраженной удлиненной формы (примерно  $100 \times 250$  мкм), вершины зерна окатаны (рис. 3). Характеризуется сложным внутренним строением: центральная часть (ядро?) представлена цирконом темно-серого оттенка в BSE-изображении; основная часть серого цвета отличается тонкополосчатой зональностью, напоминающей ростовую осцилляционную зональность; внешняя часть зерна представлена оторочкой переменной мощности (до 20–30 мкм), имеющей светло-серую окраску в BSE. В центральной части зерна установлены включения монацита и кварца, само зерно обрастает ксенотимом вдоль граней призмы.

Циркон центральной части темно-серого оттенка (точки 3 и 3-1, табл. 1) характеризуется пониженным содержанием кремнезема – в среднем 24.89 мас. %, содержание  $ZrO_2$  также пониженное – 55.06 мас. %. Установлено повышенное содержание  $Y_2O_3$  и  $P_2O_5$  (2.30 и 1.91 мас. % соответственно), и других элементов-примесей (1.13 мас. % CaO, 1.88 мас. % FeO, 0.86 мас. %  $Al_2O_3$ ). Содержание  $ThO_2$  и  $UO_2$  находится на умеренном уровне – 0.44 и 0.20 мас. %, соответственно. Содержание  $HfO_2$  составляет 0.87 мас. %. Для темно-серого в BSE циркона установлен дефицит суммы (90.60 мас. %), который может быть объяснен вхождением в состав летучих компонентов.

Состав более светлоокрашенного циркона в краевой зоне (точка 4, табл. 1) отличается стехиометрическим соотношением  $SiO_2$  и  $ZrO_2$  (33.26 и 65.36 мас. %), крайне низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Th, U, Y, P, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание  $HfO_2$ , напротив, заметно выше (1.22 мас. %), чем в доменах циркона с темно-серой окраской. Дефицит суммы анализа не установлен, что говорит об отсутствии летучих компонентов в составе данных участков циркона.

На ионном микрозонде был проанализирован состав темно-серого циркона из центральной части (точка 19-3) и тонкополосчатого циркона основной части зерна (точка 19-4, табл. 2). Суммарное содержание REE в этих точках отличается более чем в четыре раза (22228 и 5057 ppm соответственно). Спектры распределения REE в этих точках (рис. 4б), отличаясь по уровню накопления REE, демонстрируют подобие со сходными характеристиками фракционирования от легких к тяжелым REE ( $Lu_N/La_N$  отношение 48.0 и 37.7) и редуцированными положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями. По данным SIMS, темно-серый циркон центральной части отличается от серого тонкополосчатого циркона повышенным содержанием Y (26223 и 5161 ppm, соответственно), P (12074 и 3047 ppm) и других элементов-примесей: Sr (90 и 20 ppm), Ba (799 и 126 ppm) и Nb (98 и 44 ppm). Содержание Ti также уменьшается – от 347 до 85 ppm. Содержание Th понижается примерно в 9 раз (с 7070 до 800 ppm), U – почти в два раза (с 1897 до 1097 ppm), при этом Th/U отношение понижается в пять раз (с 3.73 до 0.73). Содержание Hf, напротив, повышается с 9899 до 14147 ppm. Содержание воды, по

данном метода SIMS, уменьшается более чем в три раза (с 36348 до 9481 ppm), фтора – примерно в пять раз (1712 и 348 ppm), содержание хлора меняется незначительно.

*Зерно 17* (рис. 3). Имеет слабо удлиненную форму (примерно,  $100 \times 200$  мкм), границы зерна участками корродированы. В BSE-изображении отчетливо прослеживается ростовая зональность, представленная чередованием темно- и светлоокрашенных полос переменной мощности (до 10 мкм).

Методом EPMA анализировался состав темноокрашенных полос (4 точки, табл. 1). В них циркон отличается пониженным содержанием главных компонентов Si и Zr ( $\text{SiO}_2$  – в среднем 24.36 мас. %,  $\text{ZrO}_2$  – 55.92 мас. %). Содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  повышенное (2.08 и 3.03 мас. % соответственно), при этом может варьировать более чем в два раза от точки к точке. Аналогично ведут себя другие элементы-примеси (1.55 мас. % CaO, 1.97 мас. % FeO, 0.96 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Содержание  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  невысокое – 0.19 и 0.16 мас. % соответственно. Содержание  $\text{HfO}_2$  составляет 1.40 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом EPMA оксидов составляет 92.49 мас. %, что говорит о возможном присутствии летучих компонентов.

Результаты анализа данного зерна методом SIMS являются интегральными (с преобладанием вклада темных полос) по причине того, что диаметр кратера превышает ширину проанализированных темных полос. Суммарное содержание REE составляет в среднем 7334 ppm (точки 17-5 и 17-6, табл. 2). Спектры распределения REE демонстрируют умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE ( $\text{Lu}_N/\text{La}_N$  отношение 34.4), Ce-аномалия и Eu-аномалия проявлены слабо (рис. 4в). Установлено повышенное содержание P (3980 ppm), Y (8106 ppm) и Ca (2336 ppm). Содержание других элементов-примесей существенно ниже: Sr (33.2 ppm), Ba (229 ppm) и Nb (33.9 ppm). Содержание Ti (91.6 ppm) не позволяет его использовать для оценки температуры кристаллизации циркона. Содержание Th и U не обнаруживает закономерностей, поэтому Th/U отношение варьирует для двух точек (1.56 и 0.70). Содержание воды в цирконе находится на уровне 2 мас. % (в среднем 20892 ppm). Содержание фтора составляет 566 ppm, хлора – 127 ppm.

*Зерно 15* (рис. 3). Окатанное, имеет слабо удлиненную форму (примерно  $100 \times 200$  мкм). Вдоль граней призмы наблюдается обрастание тонкой (до 5 мкм) полоской ксенотима. Центральная часть зерна (ядро?) имеет темно-серую окраску в BSE-изображении и пятнистую незакономерную внутреннюю структуру. Ядро по периметру окаймлено зоной с чередованием темно- и светлоокрашенных полос переменной мощности. На

вершинах зерна наблюдается светло-серая однородная внешняя кайма мощностью до 20 мкм.

Состав темноокрашенного ядра отличается пониженным содержанием главных компонентов:  $\text{SiO}_2$  – в среднем 14.54 мас. %,  $\text{ZrO}_2$  – 43.74 мас. % (точки 7 и 7-1, табл. 1). В этих точках наблюдается повышенное содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (4.99 и 9.75 мас. % соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (3.07 мас. % CaO, 3.13 мас. % FeO, 1.01 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Содержание  $\text{ThO}_2$  существенно преобладает над  $\text{UO}_2$  – 3.55 и 0.28 мас. % соответственно. Содержание  $\text{HfO}_2$  составляет 1.23 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом EPMA оксидов составляет 87.48 мас. %, что указывает на присутствие летучих компонентов.

Состав темно-серых полос из участков вокруг ядра с чередованием разноокрашенных полос отличается более высоким содержанием главных компонентов:  $\text{SiO}_2$  – в среднем 24.49 мас. %,  $\text{ZrO}_2$  – 55.03 мас. % (точки 8 и 8-1). Содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  уменьшается до 2.28 мас. %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – до 2.98 мас. %. Содержание CaO уменьшается до 1.41 мас. %, FeO – до 1.44 мас. %, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  даже несколько увеличивается – до 1.14 мас. %. Содержание  $\text{ThO}_2$  уменьшается до 0.34 мас. %,  $\text{UO}_2$  – до 0.14 мас. %. Содержание  $\text{HfO}_2$  возрастает до 1.75 мас. %. Суммарное содержание измеренных компонентов возрастает до 92.05 мас. %, что указывает на сокращение количества летучих компонентов.

Состав светлоокрашенного циркона в кайме (точка 9, табл. 1) отличается стехиометрическим соотношением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (32.92 и 64.98 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание  $\text{HfO}_2$  составляет 1.37 мас. %. Дефицит суммы анализа (99.36 мас. %) незначителен.

Методом SIMS был проанализирован состав ядра (точка 7, табл. 2), темных полос вокруг него (точка 8) и внешней каймы (точка 9). По всей видимости, при анализе каймы в область анализа попало вещество темных полос, потому что по уровню содержания REE и характеру их спектров существенных отличий не наблюдается (рис. 4г). Суммарное содержание REE составляет в среднем 12781 ppm. Спектры REE слабо фракционированы от легких к тяжелым REE, положительная Ce-аномалия проявлена слабо, Eu-аномалия практически отсутствует. Зафиксировано повышенное содержание P (6977 ppm), Y (13482 ppm) и Ca (3357 ppm). Среди других элементов-примесей преобладает Ba (420 ppm), ниже содержания Sr (49.6 ppm) и Nb (30.7 ppm). Содержание Ti (289 ppm) не позволяет его использовать для оценки температуры кристаллизации циркона. Содержание Th высокое, но варьирует (от 1844 до



6289 ppm). Содержание U более выдержанное (от 853 до 2011 ppm), соответственно, Th/U отношение варьирует от 1.77 до 7.38. Содержание воды в цирконе находится на уровне 2 мас. % (в среднем 21 261 ppm). Содержание фтора составляет 917 ppm, хлора — 106 ppm.

*Зерно 14* (рис. 3). Окатанное, имеет слабо удлиненную форму (примерно 100 × 200 мкм). Центральная часть (ядро), составляющая примерно треть от площади сечения зерна, имеет реликты мозаичной зональности, выраженной чередованием участков со светло-серой и темно-серой окраской в BSE-изображении. В краевой зоне переменной мощности (до 30–50 мкм) отмечены реликты неравномерной полосчатости, представленной цирконом темно-серой окраски.

Светлоокрашенный циркон в ядре (точка 10, табл. 1) характеризуется стехиометрическим соотношением SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (33.02 и 64.97 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 1.62 мас. %. Дефицит суммы анализа (99.82 мас. %) практически не наблюдается.

Циркон из полос темно-серого оттенка в краевой зоне отличается пониженным содержанием главных компонентов: SiO<sub>2</sub> — в среднем 26.10 мас. %, ZrO<sub>2</sub> — 56.96 мас. % (точки 11 и 11-1, табл. 1). В этих точках наблюдается повышенное содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1.48 и 2.14 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (1.11 мас. % CaO, 1.46 мас. % FeO, 0.86 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> близкое и находится в интервале 0.15–0.20 мас. %. Содержание HfO<sub>2</sub> несущественно понижается, по сравнению со светло-серым цирконом, и составляет 1.40 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом EPMA компонентов составляет 92.56 мас. %, что указывает на возможное присутствие летучих компонентов.

Светло-серый и темно-серый циркон контрастно различается по уровню суммарного содержания REE (табл. 2): в светло-сером содержится 2778 ppm (точка 10), в темно-сером — 19047 ppm (точка 11). В обеих разновидностях положительная Ce-аномалия сильно редуцирована, но в светло-сером цирконе наблюдается отрицательная Eu-аномалия, в темно-сером цирконе Eu-аномалия отсутствует (рис. 4д). Темно-серый циркон отличается от светло-серого повышенным содержанием P (8386 и 1439 ppm, соответственно), Y (21 223 и 3022 ppm) и Ca (5158 и 816 ppm). Содержание других элементов-примесей (Sr, Ba и Nb) также закономерно выше в темно-сером цирконе. Содержание Ti составляет 294 и 50 ppm, что приводит к завышенным оценкам температуры по Ti-в цирконе термометру. Соотношение Th и U не обнаруживает закономерностей, поэтому Th/U отношение ва-

рьирует для двух точек (1.60 и 0.98). Темно-серый циркон отличается повышенным содержанием воды (33245 ppm), в светло-сером цирконе воды гораздо меньше (7359 ppm). Содержание фтора и хлора в темно-сером цирконе также примерно в пять раз выше, чем в светло-сером (1090 и 196 ppm для F, 91 и 20 ppm для Cl).

*Зерно 11* (рис. 3). Окатанное, форма ближе к округлой (примерно 100 × 120 мкм). Во внутреннем строении наблюдается незакономерное чередование темных и более светлых полос и участков различной мощности. Краевая часть зерна в основном имеет темно-серый оттенок. В целом циркон темно-серого цвета составляет примерно 70–80% от площади сечения зерна.

Методом EPMA были проанализированы 4 точки из участков с темно-серым оттенком (табл. 1): точки 12 и 12-1 относятся к центральной части зерна, точки 13 и 13-1 — к краевой зоне. Во всех точках циркон отличается пониженным содержанием главных компонентов Si и Zr, но в краевой зоне этот дефицит заметней, чем в центре зерна (SiO<sub>2</sub> — в среднем 21.81 и 27.48 мас. %, соответственно, ZrO<sub>2</sub> — 51.28 и 59.29 мас. %). Аналогичным образом соотносится в целом повышенное содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5.11 и 1.59 мас. % для P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4.61 и 1.03 мас. % для Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Похоже ведут себя другие элементы-примеси: содержание CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отличается примерно в два раза, но содержание FeO изменяется незначительно. Краевая зона отличается от центра зерна повышенным содержанием ThO<sub>2</sub> (0.54 и 0.11 мас. %, соответственно), при этом содержание UO<sub>2</sub> меняется незначительно (0.19 и 0.12 мас. %). Содержание HfO<sub>2</sub> достаточно выдержанное для проанализированных участков циркона и составляет в среднем 1.36 мас. %. Суммарное содержание оксидов составляет 94.34 мас. % для центральной части зерна и 91.36 мас. % для краевой, что свидетельствует о большем вкладе летучих компонентов в состав циркона в краевой зоне.

Методом SIMS были проанализированы участки преимущественно с темно-серой окраской в центральной и краевой зоне зерна циркона. Краевая зона отличается от центральной части повышенным содержанием REE (точка 13 — 36204 ppm, точка 12 — 7015 ppm, табл. 2). В обеих точках проявлена слабо выраженная отрицательная Eu-аномалия, в краевой зоне — положительная Ce-аномалия, которая практически отсутствует в центральной части (рис. 4е). Спектры распределения REE демонстрируют умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE (Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> отношение 64.1 и 29.1 для края и центра, соответственно). Содержание ряда элементов существенно повышается от центра к краю зерна: P (4383 и 15169 ppm, соответственно), Y (7613 и 48824 ppm), Ca (2815 и 6509 ppm) и Ti (79.5 и 587 ppm).

Аналогично изменяется содержание и других элементов-примесей (Sr, Ba и Nb). Содержание Th возрастает к краю более чем в четыре раза, содержание U – только в полтора раза, Th/U отношение увеличивается от 0.82 до 2.31. Примечательно, что содержание воды в различных участках зерна отличается незначительно (21905 ppm в центральной части, 25062 ppm – в краевой зоне). Содержание фтора повышается в краевой зоне (от 604 до 1006 ppm), содержание хлора, напротив, понижается – от 363 до 176 ppm.

*Зерно 5* (рис. 3). Удлиненной формы (примерно  $150 \times 250$  мкм), вершины зерна окатаны, границы частично корродированы. В центральной части присутствует ядро (примерно  $50 \times 100$  мкм), очертания которого повторяют внешние границы зерна. Ядро отличается светло-серой окраской в BSE-изображении. Основная часть зерна в основном темно-серого оттенка, за исключением редких полос и участков, окраска которых идентична ядру. Окраска краевой зоны зерна участками является более темной, при этом четких границ между зонами с разной интенсивностью темно-серой окраски не наблюдается.

Светлоокрашенный циркон в ядре (точка 14, табл. 1) характеризуется стехиометрическим соотношением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (32.53 и 65.92 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание  $\text{HfO}_2$  составляет 1.21 мас. %. Дефицит суммы анализа (99.93 мас. %) отсутствует.

Циркон темно-серого оттенка из основной части зерна отличается пониженным содержанием главных компонентов:  $\text{SiO}_2$  – в среднем 24.74 мас. %,  $\text{ZrO}_2$  – 55.22 мас. % (точки 15 и 15-1, табл. 1). В этих точках наблюдается повышенное содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1.80 и 1.80 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (1.09 мас. % CaO, 2.49 мас. % FeO, 0.78 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Содержание  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  близкое и находится в интервале 0.16–0.21 мас. %. Содержание  $\text{HfO}_2$  практически не меняется и составляет 1.31 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом EPMA компонентов составляет 90.48 мас. %, что указывает на возможное присутствие летучих компонентов.

Циркон более темного оттенка из краевой части зерна отличается еще более пониженным содержанием главных компонентов:  $\text{SiO}_2$  – в среднем 19.65 мас. %,  $\text{ZrO}_2$  – 45.36 мас. % (точки 16 и 16-1, табл. 1). В этих точках наблюдается заметно повышенное содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5.52 и 5.83 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также возрастает (1.75 мас. % CaO, 2.63 мас. % FeO, 0.97 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Содержание  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  принципиально не меняется (находится в интервале 0.17–0.41 мас. %). Содержа-

ние  $\text{HfO}_2$  незначительно понижается и составляет 1.17 мас. %. Дефицит суммы измеренных компонентов (85.93 мас. %) возрастает.

Методом SIMS были проанализированы ядро светло-серого оттенка (точка 14), темно-серая основная часть зерна (точка 15) и более темная краевая часть зерна (точка 16, табл. 2). В этом ряду закономерно возрастает суммарное содержание REE: от 2783 до 12374 и, далее, до 37721 ppm. Положительная Ce-аномалия проявлена только в краевой зоне (рис. 4ж). Во всех трех точках наблюдается слабопроявленная отрицательная Eu-аномалия. Спектры распределения REE демонстрируют умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE ( $\text{Lu}_N/\text{La}_N$  отношение составляет в среднем 69.9). Содержание ряда редких элементов существенно повышается от ядра к основной части зерна и, далее, к краевой зоне (в этом же ряду возрастает интенсивность темно-серой окраски): P (1481, 5870 и 18444 ppm, соответственно), Y (2904, 13565 и 52397 ppm), Ca (878, 3926 и 7745 ppm). Аналогично изменяется содержание и других элементов-примесей (Sr, Ba и Nb). Содержание Ti в целом большое (от 96.4 до 583 ppm), но без тренда увеличения от светлоокрашенного ядра к темно-серой основной зоне зерна. Содержание Th возрастает только в краевой зоне (от 1674 до 8726 ppm), содержание U минимальное в ядре (211 ppm), в основной части зерна по мере интенсивности темной окраски возрастает от 1554 до 2053 ppm, Th/U отношение варьирует от 8.12 (ядро) до 1.08 (основная часть) и 4.25 (краевая темная зона). Содержание воды минимальное в ядре (9333 ppm), в основной части зерна – 33918 ppm, в краевой зоне еще выше – 39869 ppm. Аналогичным образом повышается содержание фтора (276–1137–2278 ppm) и хлора (25–35–149 ppm).

*Зерно 2* (рис. 3). Имеет окатанную изометричную форму, сильно трещиноватое и частично обломано, первоначальный размер не менее  $100 \times 150$  мкм. Циркон в основном демонстрирует светло-серую окраску и минимально затронут наложенными изменениями. Наблюдаются участки, приуроченные к трещинам с более темным оттенком в BSE-изображении. Края циркона обрастают вытянутыми агрегатами зерен ксенотима микронной толщины.

Светлоокрашенный циркон (точка 18, табл. 1) характеризуется стехиометрическим соотношением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (33.11 и 66.04 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание  $\text{HfO}_2$  составляет 1.09 мас. %. Дефицит суммы анализа (100.40 мас. %) отсутствует.

Циркон из доменов темно-серого оттенка отличается пониженным содержанием главных компонентов:  $\text{SiO}_2$  – в среднем 26.53 мас. %,  $\text{ZrO}_2$  – 59.22 мас. % (точки 17 и 17-1, табл. 1). В этих точ-

ках наблюдается повышенное содержание  $Y_2O_3$  и  $P_2O_5$  (1.56 и 2.15 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (1.15 мас. % CaO, 1.18 мас. % FeO, 0.60 мас. %  $Al_2O_3$ ). Содержание  $ThO_2$  и  $UO_2$  близкое и находится в интервале 0.10–0.18 мас. %. Содержание  $HfO_2$  несущественно понижается, по сравнению со светло-серым цирконом, и составляет 0.86 мас. %. Дефицит суммы анализа (94.10 мас. %) возрастает, что предполагает присутствие летучих компонентов.

Светлоокрашенный циркон имеет минимальное содержание REE (346 ppm, точка 18, табл. 2) среди всех проанализированных зерен. Спектр распределения REE дифференцирован от легких к тяжелым REE ( $Lu_N/La_N$  отношение составляет 555), четко выражена положительная Ce-аномалия, отрицательная Eu-аномалия проявлена слабо (рис. 4з). Содержание элементов-примесей в светлоокрашенном также минимальное, например, содержание P составляет всего 173 ppm, Y – 396 ppm. Содержание Th и U составляет 157 и 234 ppm, соответственно. Th/U отношение равняется 0.67 и является типичным для циркона магматического генезиса (Möller et al., 2003; Kirkland et al., 2015; Yakumchuk et al., 2018). Содержание Ti составляет 10.1 ppm, что соответствует реалистичной оценке температуры кристаллизации циркона – 744°C. Содержание летучих (воды, фтора и хлора) в светлоокрашенном цирконе не измерялось, поскольку он был использован в качестве оценки фонового содержания летучих компонентов.

Циркон с более темным оттенком в BSE-изображении характеризуется более высоким содержанием REE (6698 ppm, точка 17, табл. 2). Положительная Ce-аномалия в значительной степени редуцирована, отрицательная Eu-аномалия остается на таком же уровне, как для светлоокрашенного циркона. Спектр распределения REE демонстрирует умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE ( $Lu_N/La_N$  отношение составляет 67.1). Содержание элементов-примесей существенно возрастает, по сравнению с точкой 18, – содержание P составляет 3151 ppm, Y – 8193 ppm, также возрастает содержание Ca (от 60 до 1811 ppm). Аналогично изменяется содержание и других элементов-примесей (Sr, Ba и Nb). Содержание Ti возрастает до 37 ppm, что не позволяет использовать этот элемент для расчетов температуры кристаллизации. Содержание Th возрастает почти на порядок, до 1440 ppm, содержание U – до 565 ppm. Th/U отношение возрастает до 2.55. Содержание летучих компонентов довольно значительное: воды установлено 12807 ppm, фтора – 337 ppm, хлора – 241 ppm.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Исследованные цирконы демонстрируют сильную положительную связь между содержа-

нием P (по данным метода SIMS) и всех других редких элементов, за исключением Li и Hf. Из летучих компонентов с содержанием P положительно коррелирует содержание воды и фтора, корреляция с содержанием хлора отсутствует. Так, на бинарных графиках соотношения содержания P и других компонентов соотношения точки циркона образуют единый прямолинейный тренд при сопоставлении с содержанием Y, HREE, Ca (рис. 5а–5в). На этих графиках обособленное нижнее положение занимает фигуративная точка 18, относящаяся к циркону светло-серого оттенка в BSE-изображении с минимальным (по сравнению с другими проанализированными точками) содержанием элементов-примесей. Для Ti также фиксируется сильная положительная корреляция, но прямолинейной зависимости становится только с содержанием P выше 10000 ppm (рис. 5г). Для воды, у которой характер распределения содержания отвечает нормальному закону (в отличие от других элементов), установлен более сложный тренд (рис. 5д). Фигуративные точки циркона отчетливо распадаются на две группы, в зависимости от уровня содержания воды. Циркон с содержанием воды менее 3 мас. % образует свой собственный тренд, как и циркон с содержанием воды более 3 мас. %.

Th и U по отдельности положительно коррелируют с P ( $r = 0.92$  и  $0.93$ , соответственно), но положительная корреляция между этими элементами слабее ( $r = 0.80$ , рис. 5е). Данная зависимость отражает значительные вариации в цирконе Th/U отношения (табл. 2). Повышенное содержание фосфора в цирконе впервые было отмечено в 30-х годах прошлого века для циркона из гранитных пегматитов – 4.23 мас. %  $P_2O_5$  (Kimura, Hironaka, 1936); 5.3 мас. %  $P_2O_5$  (Hata, 1938). Как было установлено позднее, повышенное содержание фосфора в цирконе сопровождается повышенным содержанием Y и HREE (Deer et al., 1997; Hoskin, Schaltegger, 2003). Одновременное обогащение циркона фосфором и тяжелыми редкоземельными элементами обозначает, что эти элементы входят в структуру циркона в соответствии со схемой гетеровалентного изоморфизма  $(Y + REE)^{3+} + P^{5+} = Zr^{4+} + Si^{4+}$ , которая получила название “замещение ксенотимового типа” (Speer, 1980; Finch et al., 2001; Finch, Hanchar, 2003). Циркон и ксенотим оба имеют тетрагональную сингонию и изоструктурны, однако непрерывный ряд твердых растворов, промежуточных по составу между конечными членами серии циркон-ксенотим, в природе отсутствует (Förster, 2006).

Ксенотимовая схема изоморфизма предполагает пропорциональное увеличение содержания Y и REE с одной стороны, и P с другой. При этом корреляция этих элементов фиксируется на микроуровне, в масштабах тонких полосок ростовой осцилляционной зональности. Было установле-

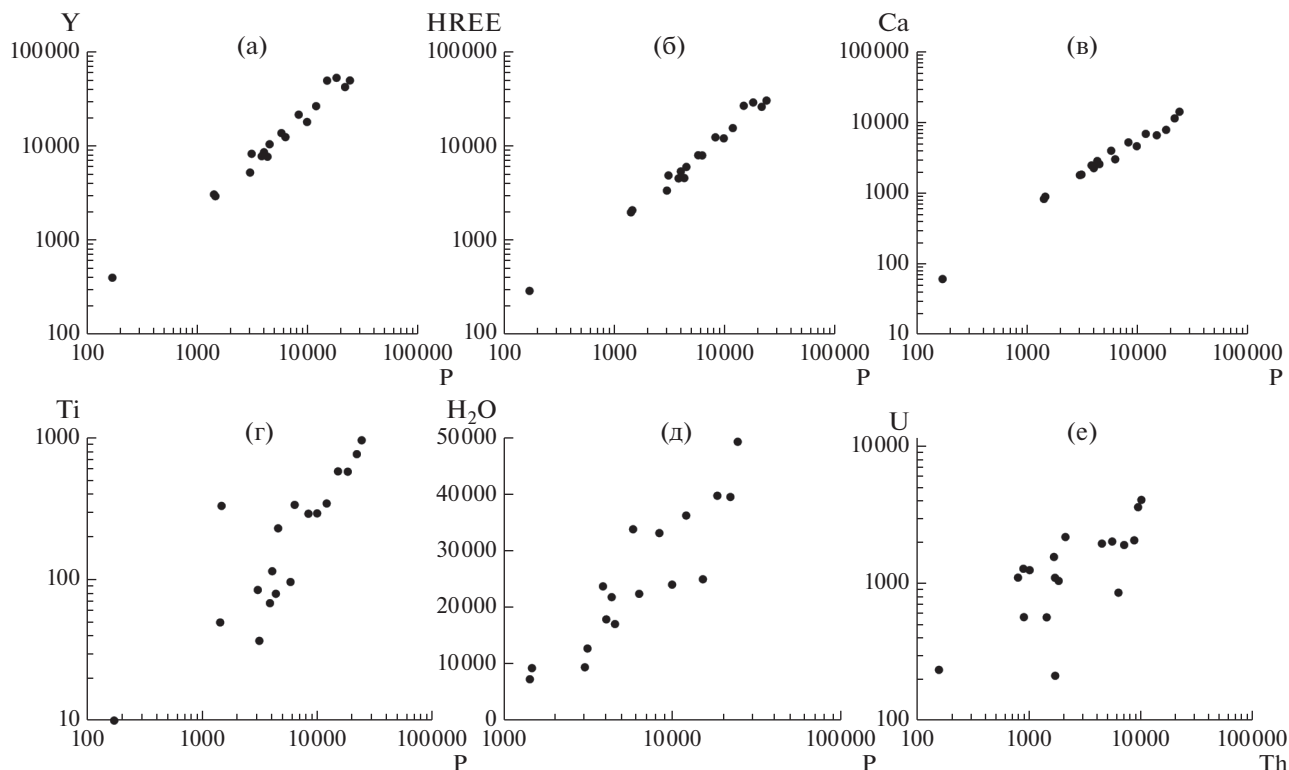


Рис. 5. Соотношение содержания элементов (ppm) в цирконе: фосфора и Y (а), HREE (б), Ca (в), Ti (г), H<sub>2</sub>O (д); Th и U (е).

но, что именно фосфор определяет количество присутствующих в цирконе Y и REE, поскольку находящийся в магматическом расплаве P характеризуется меньшей скоростью диффузии, по сравнению с Zr, что и приводит к флуктуациям содержания этого элемента вдоль поверхности кристаллизующегося циркона (Yang et al., 2016).

Действительно, совместный рост содержания P, Y и REE, вплоть до аномально высоких значений, был установлен для целого ряда объектов. Так, это отмечено для циркона из рудопоявления Ичетью (Средний Тиман), в котором содержание P достигает 41 830 ppm при росте содержания Y и REE до 96240 и 104578 ppm соответственно (Макеев, Скублов, 2016). Случаи, когда богатый фосфором циркон не демонстрирует повышенное содержание Y и REE, являются более редкими и имеют отношение к фракционированным, перглиноземистым, богатым P (0.5–1.0 мас. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) гранитам и пегматитам (Raimbault, 1998; Raimbault, Burnol, 1998; Huang et al., 2000).

Также существуют примеры, общим для которых является воздействие на породы флюидов, обогащенных несовместимыми элементами (HFSE и REE), обычно немобильными при магматических и метаморфических процессах, когда увеличение содержания P в цирконе значительно отстает от роста содержания Y и REE (ссылки в Skublov et al., 2020). Возможно предположить, что в рассмот-

ренных случаях замещение ксенотимового типа имеет подчиненное значение, а преобладающим является механизм вхождения водорода  $H^+ + (REE, Y)^{3+} = Zr^{4+}$  (De Hoog et al., 2014). Для высокофосфористого циркона из песчаников джежимской свиты, напротив, ксенотимовая схема изоморфизма имеет основное значение (Yang et al., 2016), поскольку содержание P сопоставимо с суммарным содержанием Y и REE — фигуративные точки циркона тяготеют к диагональной линии равного содержания этих компонентов (рис. 6). Однако в области высоких значений содержания P тренд точек состава начинает отклоняться в сторону превышения Y+REE над P. Помимо вхождения водорода (что фиксируется по повышенному содержанию воды в высокофосфористом цирконе), компенсация изоморфного вхождения трехвалентных Y и REE также может осуществляться по схемам  $(Mg, Fe)^{2+} + 3(REE, Y)^{3+} + P^{5+} = 3Zr^{4+} + Si^{4+}$  и  $(Al, Fe)^{3+} + 4(REE, Y)^{3+} + P^{5+} = 4Zr^{4+} + Si^{4+}$  (Hoskin, 2000). Подтверждением такого изоморфизма является установленное повышенное содержание Al (до 1.45 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Fe (до 5.26 мас. % FeO, без разделения железа по валентности) по данным EPMA (табл. 1), положительно коррелирующее с содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в цирконе ( $r = 0.69$  и  $0.77$  соответственно). Альтернативная схема гетеровалентного изоморфизма,

предполагающая вхождение одновалентного лития —  $\text{Li}^+ + 2(\text{REE}, \text{Y})^{3+} + \text{P}^{5+} = 2\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$  (Hanchar et al., 2001; Ushikubo et al., 2008), вряд ли реализовывалась, поскольку содержание Li в исследованном цирконе не превышало 21 ppm (табл. 2), а сам Li демонстрирует отрицательную корреляцию с P ( $r = -0.23$ ).

Индикатором флюидного воздействия на циркон является повышенное содержание в нем неформульных элементов — Ca, Sr, Ba (Geisler, Schleicher, 2000; Geisler et al., 2007). Содержание Ca около 100 ppm можно считать условным порогом для установления факта воздействия флюидов на циркон (Geisler, Schleicher, 2000). Уровень содержания Sr в цирконе, как правило, на порядок меньше, чем уровень содержания Ca. В исследуемом цирконе из песчаников содержание Ca ниже 100 ppm было установлено только в одном зерне (точка 18 — Ca 60 ppm и Sr 0.96 ppm), в котором содержание всех неформульных элементов-примесей минимальное. В остальных проанализированных точках содержание Ca варьирует от 816 до 13975 ppm, содержание Sr — от 9.6 до 223 ppm. Содержание Ca положительно коррелирует с содержанием Ti ( $r = 0.92$ ). Считается, что в земном цирконе содержание Ti, как правило, не превышает 20 ppm (Fu et al., 2008). Именно на этот диапазон содержания Ti от 0 до 20 ppm был откалиброван Ti-в цирконе термометр (Watson et al., 2006). В данный интервал содержания Ti попадает только вышеотмеченная точка 18, в остальных точках содержание Ti варьирует от 37 до 975 ppm (табл. 2), что отражает привнос Ti флюидом и не позволяет его использовать для количественной оценки температуры кристаллизации минерала.

На диаграмме соотношения содержания La и  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  отношения в цирконе, характеризующего степень фракционирования LREE, основная популяция высокофосфористого циркона из песчаников джежимской свиты тяготеет к полям гидротермального и “пористого” циркона, образованного в результате интенсивной флюидной переработки (рис. 7а). В область пересечения полей неизменного магматического и “пористого” циркона попадает только точка наименее измененного циркона (точка 18), в которой содержание фосфора минимальное (173 ppm, табл. 2).

На диаграмме соотношения содержания U и Ca (рис. 7б) — предназначенной для разграничения неизменного циркона от измененного и “пористого”, подвергшихся интенсивной флюидной переработке, фигуративные точки образуют единый тренд, параллельный полю “пористого” циркона, но отличающийся большим содержанием Ca.

Этот тренд начинается от границ поля неизменного циркона и заканчивается в пределах поля измененного циркона. Непосредственно в по-

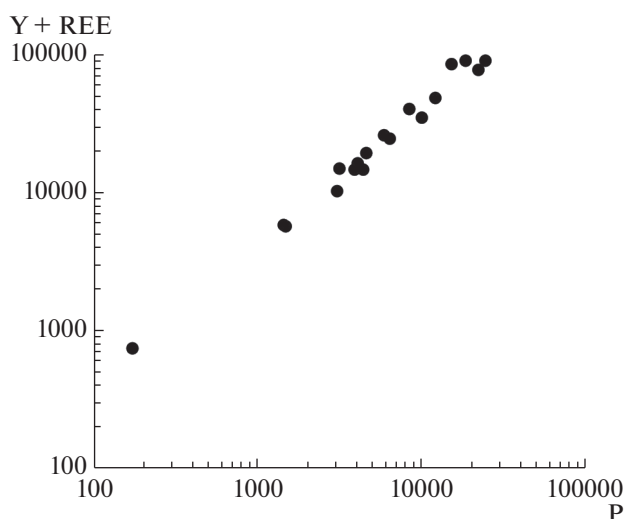
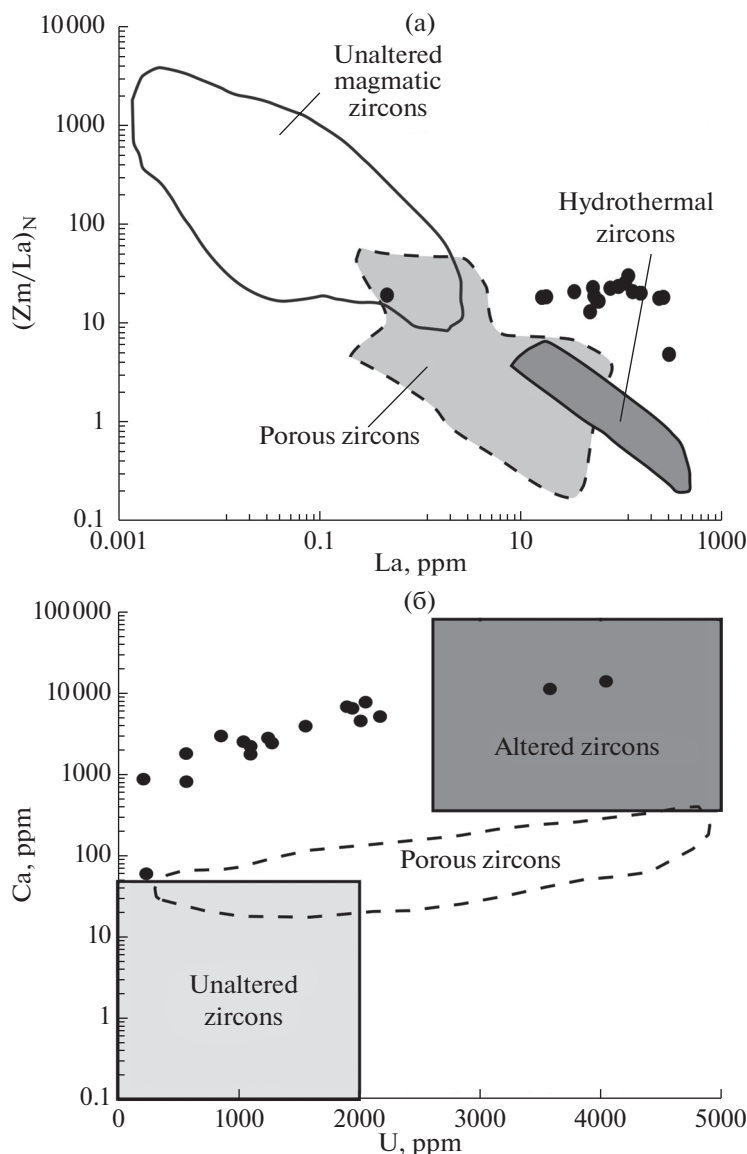


Рис. 6. Соотношение содержания фосфора в цирконе с суммарным содержанием Y и REE. Содержание элементов приведено в ppm.

ле измененного циркона попадают точки 1 и 2, характеризующиеся максимальным содержанием не только U и Ca, но и P (24371 и 22048 ppm P по данным SIMS, 8.09 и 7.49 мас. %  $\text{P}_2\text{O}_5$  по данным EPMA, соответственно, табл. 2 и 1).

На дискриминационной диаграмме соотношения U и Y фигуративные точки циркона расположены в поле циркона из гранитоидов (рис. 8). В пользу этой материнской породы для высокофосфористого циркона также свидетельствует значительное количество монацита (минерала, характерного для гранитоидов), присутствующего во вмещающих его песчаниках.

Отдельным является вопрос, в результате каких процессов произошло обогащение исследованного циркона фосфором и другими неформульными элементами-примесями. Возможны два варианта ответа: либо это результат кристаллизации циркона из насыщенного фосфором перглиноземистого гранитного расплава, либо циркон своим составом зафиксировал наложенное флюидное воздействие. Учитывая то, что в рассмотренном цирконе ростовая осцилляционная зональность в основном нарушена темными в BSE-изображении зонами изменения, а в цирконе с максимальным содержанием фосфора и ряда других элементов-примесей (зерно 87, рис. 3) магматическая осцилляционная зональность вообще отсутствует, то более правдоподобным представляется вариант наложенного процесса обогащения фосфором. Локация доменов циркона с повышенным содержанием фосфора различна — это могут быть как краевые зоны циркона, так и участки ядер, и центральная часть зерна, контактирующая с ядром, и даже зерно целиком (зерно 87). Общим является

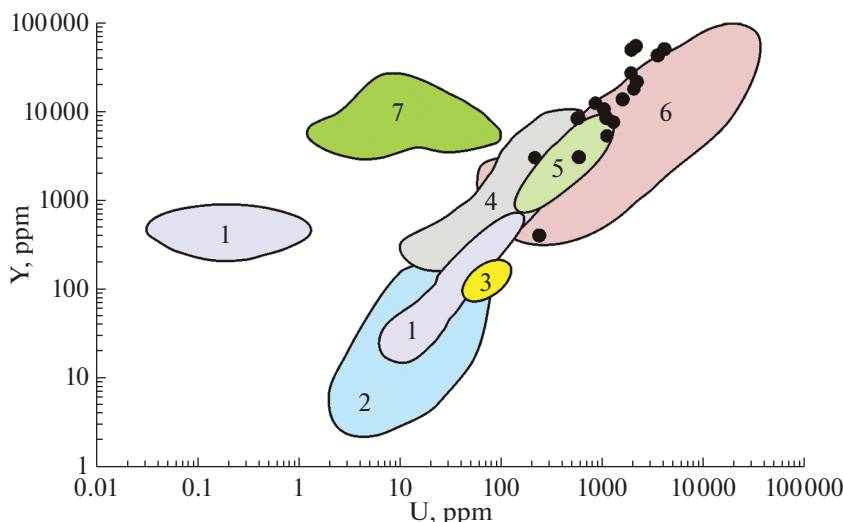


**Рис. 7.** Дискриминационные диаграммы для определения генезиса циркона. Поля составов приведены по: (а) (Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Bouvier et al., 2012); (б) (Rayner et al., 2005; Bouvier et al., 2012).

то, что все обогащенные фосфором участки либо расположены на краю зерна, либо сообщаются с внешней средой системой трещин, что и обеспечивало взаимодействие с флюидом/гидротермальным раствором, который выступил транспортом неформульных элементов-примесей, вошедших в состав циркона. В пользу данного предположения свидетельствует высокое и коррелирующее с фосфором содержание элементов-примесей, являющихся индикаторами флюидного воздействия – Ca, Sr, Ba и ряда других, а также самих летучих компонентов в составе циркона (воды – до 0.49 мас. %, фтора – до 0.26 мас. %). Для сходного по соотношению элементов-примесей (P – более 4 мас. %, Y – более 9.6 мас. %, REE – более 7 мас. %, вода – более 8 мас. %) вы-

сокофосфористого-Y-REE циркона из полиминерального алмаз-золото-редкометалльно-редкоземельно-титанового проявления Ичетью на Среднем Тимане ранее был установлен гидротермальный генезис (Макеев, Скублов, 2016), а предположительный источник поступления этого циркона был определен как палеопротерозойские образования фундамента Среднего Тимана. Само присутствие аномального по содержанию элементов-примесей циркона может выступать индикатором целого ряда рудопоявлений и месторождений (включая титановые, редкометалльные и алмазные), уже установленных и предполагаемых.

В случае с высокофосфористым цирконом из песчаников джежимской свиты сделать одно-



**Рис. 8.** Дискриминационная диаграмма для определения материнской породы для циркона. Приведены поля по (Velousova et al., 2002): 1 – карбонатиты; 2 – кимберлиты; 3 – сиениты; 4 – основные породы; 5 – сиенитовые пегматиты; 6 – гранитоиды; 7 – нефелиновые сиениты и сиенитовые пегматиты.

значный вывод об их генезисе, с учетом отсутствия геохронологического исследования циркона и сосуществующих минералов-геохронометров (например, монацита), на данный момент не представляется возможным.

Таким образом, проведенное детальное минералого-геохимическое исследование циркона из песчаников джежимской свиты на Южном Тимане позволило установить в нем аномально высокое содержание фосфора (до 10.21 мас. %  $P_2O_5$  по данным EPMA), коррелирующее с повышенным содержанием элементов-примесей, основными из которых являются Y, REE, Ca, Fe, Al, Ti, Sr, Ba, Th, U. Особо следует отметить значительное количество летучих компонентов в цирконе (до 0.49 мас. % воды и до 0.26 мас. % фтора, определенных методом SIMS). Суммарное содержание элементов-примесей может превышать 20 мас. %, что является характерной особенностью состава циркона, подвергшегося воздействию флюида, либо образованного в результате гидротермально-метасоматических процессов (Скублов и др., 2011). Основным механизмом вхождения примесей в состав циркона был гетеровалентный изоморфизм ксенотимового типа, когда вхождение пятивалентного фосфора компенсируется участием трехвалентных Y и REE. Подчиненное значение имела схема изоморфизма, обеспечивающая вхождение водорода (воды). Участки циркона, обогащенные фосфором и другими примесями, приурочены к краю зерен, либо системам трещин и флюидопроницаемым участкам. На основании датирования цирконов джежимской свиты Н.Б. Кузнецовым с соавторами сделан вывод о преобладании в составе песчаников продуктов разрушения древних кристалличе-

ских комплексов фундамента Восточно-европейской платформы (Кузнецов и др., 2010). Одним из источников цирконов в составе метаморфических пород фундамента ВЕП могли быть щелочные гранитоиды Фенноскандинавского щита. Последующее геохронологическое исследование высокофосфористой популяции циркона, возможно, позволит конкретизировать его источник и время флюидного воздействия.

*Авторы благодарят С.Г. Симакина, Е.В. Потапова (ЯФ ФТИАН), А.С. Шуйского, Е.М. Тропникова (ЦКП “Геонаука” ИГ Коми НЦ УрО РАН) за проведение аналитических исследований, научного редактора журнала “Геохимия” О.А. Луканина, Н.В. Сорохтину и рецензентов за помощь в работе над текстом статьи*

*Работа выполнена в рамках тем государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (122040600013-9 и 122040600012-2) и ИГГД РАН (FMUW-2022-0002).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гракова О.В. (2011) Акцессорный ильменорутит алмазсодержащих среднедевонских пород Южного Тимана. *Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН.* **10**(202), 11-13.
- Гракова О.В. (2014) Видовой состав, химические и типоморфные особенности акцессорных минералов девонских алмазсодержащих отложений Южного и Среднего Тимана. *Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН.* **3**(231), 3-9.
- Кузнецов Н.Б., Натапов Л.М., Белоусова Е.А., Гриффин У.Л., О’Рейлли С., Куликова К.В., Соболева А.А., Удоргатина О.В. (2010) Первые результаты U/Pb-датирования и изотопно-геохимического изучения детрит-

- ных цирконов из позднедокембрийских песчаников Южного Тимана (увал Джежим-Парма). *ДАН*. **435**(6), 798-805.
- Макеев А.Б., Скублов С.Г. (2016) Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение. *Геохимия*. (9), 821-828.
- Makeyev A.B., Skublov S.G. (2016) Y-REE-RICH zircons of the Timan region: geochemistry and economic significance. *Geochem. Int.* **54**(9), 788-794.
- Никулова Н.Ю. (2017) Состав и условия образования терригенных пород верхнего рифея (возвышенность Джежимпарма, Южный Тиман). *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. (4), 27-35.
- Оловянишников В.Г. (1998) *Верхний докембрий Тимана и полуострова Канин*. Екатеринбург: УрО РАН, 163 с.
- Румянцева Н.А., Скублов С.Г., Ванштейн Б.Г., Ли С.-Х., Ли Ч.-Л. (2022) Циркон из габброидов хребта Шака (Южная Атлантика): U-Pb возраст, соотношение изотопов кислорода и редкоэлементный состав. *Записки РМО*. **151**(1), 44-73.
- Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. (2022) Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (РСА) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE). *Записки Горного института*. **255**, 455-469.
- Скублов С.Г., Лобач-Жученко С.Б., Гусева Н.С., Гембитская И.М., Толмачева Е.В. (2009) Распределение редкоземельных и редких элементов в цирконах из миаскитовых лампроитов Панозерского комплекса Центральной Карелии. *Геохимия*. (9), 958-971.
- Skublov S.G., Lobach-Zhuchenko S.B., Guseva N.S., Gembitskaya I.M., Tolmacheva E.V. (2009) Rare earth and trace element distribution in zircons from miaskite lamproites of the Panozero complex, Central Karelia. *Geochem. Int.* **47**(9), 901-913.
- Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мыскова Т.А., Астафьев Б.Ю. (2011) Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита. *ДАН*. **441**(6), 792-799.
- Тиманский кряж. Литология и стратиграфия, геофизическая характеристика Земной коры, тектоника, минерально-сырьевые ресурсы (2010) Т. 2. Ухта: УГТУ, 437 с.
- Федотова А.А., Бибикина Е.В., Симакин С.Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия* (9), 980-997.
- Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G. (2008) Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochem. Int.* **46**(9), 912-927.
- Щербаков Э.С., Плякин А.М., Битков П.П. (2001) Условия образования среднедевонских алмазоносных отложений Тимана. *Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания*. Сыктывкар: Геопринт, 39-40.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.L. (2002) Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**(5), 602-622.
- Bouvier A.S., Ushikubo T., Kita N.T., Cavosie A.J., Kozdon R., Valley J.W. (2012) Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: insights from Archean TTGs and sanukitoids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**(5), 745-768.
- Breiter K., Förster H.J., Škoda R. (2006) Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic. *Lithos*. **88**(1-4), 15-34.
- Davis D.W., Krogh T.E., Williams I.S. (2003) Historical development of zircon geochronology. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 145-181.
- De Hoog J.C.M., Lissenberg C.J., Brooker R.A., Hinton R., Trail D., Hellebrand E. (2014) Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **141**, 472-486.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1997) Rock-forming minerals. Orthosilicates, vol. 1A. *Geol. Soc. London*. 418-442.
- Finch R.J., Hanchar J.M. (2003) Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 1-25.
- Finch R.J., Hanchar J.M., Hoskin P.W., Burns P.C. (2001) Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution. *Amer. Mineral.* **86**(5-6), 681-689.
- Förster H.J. (2006) Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos*. **88**(1-4), 35-55.
- Fu B., Page F.Z., Cavosie A.J., Fournelle J., Kita N.T., Lackey J.S., Wilde S.A., Valley J.W. (2008) Ti-in-zircon thermometry: Applications and limitations. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 197-215.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*. **3**, 43-50.
- Geisler T., Schleicher H. (2000) Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon. *Chem. Geol.* **163**, 269-285.
- Griffin W.L., Pearson N.J., Belousova E., Jackson S.V., Van Acherbergh E., O'Reilly S.Y., Shee S.R. (2000) The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(1), 133-147.
- Grimes C.B., John B.E., Cheadle M.J., Mazdab F.K., Wooden J.L., Swapp S., Schwartz J.J. (2009) On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**(6), 757-783.
- Hanchar J.M., Finch R.J., Hoskin P.W., Watson E.B., Cherniak D.J., Mariano A.N. (2001) Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping. *Amer. Mineral.* **86**(5-6), 667-680.
- Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements*. **3**(1), 13-18.
- Hata S. (1938) Xenotime and a variety of zircon from Iisaka. *Sc. P. of the Inst. of Phys. Chem. Res.* **34**, 619-622.
- Hinton R.W., Upton B.G.J. (1991) The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3287-3302.



- Horie K., Hidaka H., Gauthier-Lafaye F. (2006) Elemental distribution in zircon: alteration and radiation-damage effects. *Phys. Chem. of the Earth. Parts A/B/C.* **31**(10–14), 587–592.
- Hoskin P.W. (2000) Patterns of chaos: fractal statistics and the oscillatory chemistry of zircon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(11), 1905–1923.
- Hoskin P.W. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(3), 637–648.
- Hoskin P.W., Ireland T.R. (2000) Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology.* **28**(7), 627–630.
- Hoskin P.W., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 27–62.
- Huang X.L., Wang R.C., Chen X.M., Liu C.S. (2000) Study on phosphorus-rich zircon from Yashan topaz–lepidolite granite, Jiangxi province, South China. *Acta Miner. Sinica.* **20**, 22–27.
- Kemp A.I.S., Hawkesworth C.J., Foster G.L., Paterson B.A., Woodhead J.D., Hergt J.M., Gray C.M., Whitehouse M.J. (2007) Magmatic and crustal differentiation history of granitic rocks from Hf-O isotopes in zircon. *Science.* **315**(5814), 980–983.
- Kimura K., Hironaka Y. (1936) Chemical investigations of Japanese minerals containing rarer elements: XXIII. Yamagutilite, a phosphorus-bearing variety of zircon, found at Yamaguli Village, Nagano Prefecture. *J. Chem. Soc. Japan.* **57**, 1195–1199.
- Kirkland C.L., Smithies R.H., Taylor R.J.M., Evans N., McDonald B. (2015) Zircon Th/U ratios in magmatic environments. *Lithos.* **212**, 397–414.
- Kudryashov N.M., Skublov S.G., Galankina O.L., Udoratina O.V., Voloshin A.V. (2020) Abnormally high-hafnium zircon from rare-metal pegmatites of the Vasin-Mylk deposit (the northeastern part of the Kola Peninsula). *Geochem. Int.* **80**(3), 125489.
- Levashova E.V., Mamykina M.E., Skublov S.G., Li Q.-L., Li X.-H. (2023) Geochemistry of zircons (TE, REE, Oxygen isotope system) from leucogranites of Belokurikha massif, Gorny Altai. *Geochem. Int.*
- Levkii L.K., Skublov S.G., Gembitskaya I.M. (2009) Isotopic-geochemical study of zircons from metabasites of the Kontokki dike complex: Age of regional metamorphism in the Kostomuksha structure. *Petrology.* **17**(7), 669–683.
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Mojzsis S.J., Harrison T.M., Pidgeon R.T. (2001) Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature.* **409**(6817), 178–181.
- Möller A., O'Brien P.J., Kennedy A., Kröner A. (2003) The use and abuse of Th-U ratios in the interpretation of zircon. *EGS-AGU-EUG Joint Assembly.* 12113.
- Raimbault L. (1998) Composition of complex lepidolite-type granitic pegmatites and of constituent columbite-tantalite, Chedeville, Massif Central, France. *Can. Mineral.* **36**(2), 563–583.
- Raimbault L., Burnol L. (1998) The Richemont rhyolite dyke, Massif Central, France; a subvolcanic equivalent of rare-metal granites. *Can. Mineral.* **36**(2), 265–282.
- Rayner N., Stern R.A., Carr S.D. (2005) Grain-scale variations in trace element composition of fluid-altered zircon, Acasta Gneiss Complex, northwestern Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**(6), 721–734.
- Skublov S.G., Berezin A.V., Li X.-H., Li Q.-L., Salimgarava L.I., Travin V.V., Rezvukhin D.I. (2020) Zircons from a pegmatite cutting eclogite (Gridino, Belomorian Mobile Belt): U-Pb-O and trace element constraints on eclogite metamorphism and fluid activity. *Geosciences.* **10**(5), 197.
- Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Li Q., Vanshtein B.G., Rezvukhin D.I., Li X. (2022) Zircon xenocrysts from the Shaka Ridge record ancient continental crust: New U-Pb geochronological and oxygen isotopic data. *J. Earth Sci.* **33**(1), 5–16.
- Speer J.A. (1980) Zircon. *Rev. Mineral. Geochem.* **5**(1), 67–112.
- Trail D., Mojzsis S.J., Harrison T.M., Schmitt A.K., Watson E.B., Young E.D. (2007) Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti-thermometry, and rare earth elements. *Geochem., Geoph., Geosyst.* **8**, Q06014.
- Ushikubo T., Kita N.T., Cavosie A.J., Wilde S.A., Rudnick R.L., Valley J.W. (2008) Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **272**(3–4), 666–676.
- Wang S.J., Li S.G., An S.C., Hou Z.H. (2012) A granulite record of multistage metamorphism and REE behavior in the Dabie orogen: constraints from zircon and rock-forming minerals. *Lithos.* **136**, 109–125.
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413–433.
- Xie L., Wang R., Chen X., Qiu J., Wang D. (2005) Th-rich zircon from peralkali A-type granite: Mineralogical features and petrological implications. *Chin. Sci. Bull.* **50**(8), 809–817.
- Yakymchuk C., Kirkland C.L., Clark C. (2018) Th/U ratios in metamorphic zircon. *J. Metamorph. Geol.* **36**(6), 715–737.
- Yang W., Lin Y., Hao J., Zhang J., Hu S., Ni H. (2016) Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by NanoSIMS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**(3), 28.