

УДК 549.514.81

ЦИРКОН КАК ИНДИКАТОР МАГМАТО-ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПЕРЕХОДА В ЭВОЛЮЦИИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ (на примере литиевых месторождений Колмозерское и Полмостундовское, Кольский полуостров, Россия)

Е.В. Левашова¹, Д.Р. Зозуля², Л.Н. Морозова^{2,3}, С.Г. Скублов^{1,4}, П.А. Серов²

¹Институт геологии и геохронологии докембра РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, Россия

²Геологический институт КНЦ РАН, 184209, Анапиты, ул. Ферсмана, 14, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского,
119017, Москва, Старомонетный пер., 31, Россия

⁴Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия, 2, Россия

Проведено детальное минералого-геохимическое исследование (методами EPMA и SIMS) циркона из редкометалльных пегматитов Полмостундовского и Колмозерского литиевых месторождений морового уровня (Кольский п-ов, Арктическая зона, Россия). Отличительными особенностями изученных цирконов являются: 1) аномально высокое содержание лития (до 327 г/т Li по данным SIMS); 2) высокое содержание гафния (до 39.21 мас. % HfO₂ по данным EPMA); 3) низкая величина Zr/Hf отношений (от 0.74 до 4.70); 4) высокое содержание летучих компонентов (до 5.98 мас. % — H₂O, до 0.65 мас. % — F, до 0.12 мас. % — Cl по данным SIMS); 5) повышенное содержание примесных элементов, главными из которых являются Th, Ta, U, Nb, Ca, P. Полученные результаты указывают на редкометалльную специфику состава высокофракционированных пегматитовых расплавов Полмостундовского и Колмозерского месторождений, из которых кристаллизовались цирконы, и свидетельствуют о высокой степени их флюидонасыщенности. Крайне низкие значения Zr/Hf отношения для цирконов можно объяснить совокупным влиянием фракционирования исходного гранитного расплава с накоплением Li в остаточном расплаве на завершающей стадии эволюции пегматитов и роли флюидов, насыщенных летучими элементами. Кристаллизация цирконов происходила на магматической стадии формирования пегматитов, а их изменения — на гидротермальной стадии. Характер распределения REE в цирконах из Полмостундовского и Колмозерского месторождений свидетельствуют об образовании центральных зон зерен в магматическую стадию, а краевых зон — в гидротермальную стадию.

Циркон, геохимия редких элементов, геохимия редкоземельных элементов, редкометалльные пегматиты, Колмозерское месторождение, Полмостундовское месторождение

ZIRCON AS AN INDICATOR OF MAGMATIC-HYDROTHERMAL TRANSITION IN THE EVOLUTION OF RARE METAL PEGMATITE

(using the example of the Kolmozero and Polmostundra lithium deposits, Kola Peninsula, Russia)

E.V. Levashova, D.R. Zozulya, L.N. Morozova, S.G. Skublov, P.A. Serov

This paper describes a detailed mineralogical and geochemical study (using electron probe microanalysis and secondary ion mass spectrometry) of zircon from rare metal pegmatites of the Polmostundra and Kolmozero lithium deposits (Kola Peninsula, Arctic zone, Russia). The zircons studied here have several distinguishing features. Firstly, anomalously high lithium content (up to 327 ppm Li according to secondary ion mass spectrometry data). Secondly, high hafnium content (up to 39.21 wt.% of HfO₂ according to electron probe microanalysis data). Thirdly, low Zr/Hf ratios (from 0.74 to 4.70). Fourthly, high content of volatile components (up to 5.98 wt.% of H₂O, up to 0.65 wt.% of F, and up to 0.12 wt.% of Cl according to secondary ion mass spectrometry data). Finally, higher content of impurity elements, the main of which are Th, Ta, U, Nb, Ca, and P. It is revealed by the results obtained that the rare metal specificity of the composition of highly fractionated pegmatite melts of the Polmostundra and Kolmozero deposits, from which zircons crystallized, are the key indicator of the high degree of its fluid saturation. The extremely low values of the Zr/Hf ratio for zircons can be explained by the combined influence of fractionation of the initial granitic melt with the accumulation of Li in the residual melt at the final stage of the evolution of pegmatites and the role of fluids saturated with volatile elements. Zircon crystallization occurred at the magmatic stage of pegmatite formation, and zircon alterations occurred at the hydrothermal stage. The nature of the rare earth element distribution in zircons from the Polmostundra and Kolmozero deposits indicates that the formation of the central zones and margins of grains took place during the magmatic and the hydrothermal stage, respectively.

Zircon, trace element geochemistry, rare earth element geochemistry, rare metal pegmatites, Kolmozero deposit, Polmostundra deposit

ВВЕДЕНИЕ

Редкометалльные пегматиты Колмозерского и Полмостундровского месторождений, расположенные в северо-восточной части Фенноскандинавского щита, являются объектами особого внимания из-за возросшего спроса на литий, стратегически важного элемента, весьма востребованного в современной промышленности. Колмозерское месторождение известно своими высокими запасами лития и других редких элементов, что делает его одним из ключевых объектов для развития литиевой индустрии в стране. Полмостундровское месторождение также обладает значительными запасами редкометалльных руд. В связи с этим данные объекты в последние годы подвергаются активному и всестороннему изучению [Badanina et al., 2015; Морозова, 2018; Морозова, Базай, 2019; Kudryashov et al., 2020; Morozova et al., 2021, 2022; Кудряшов и др., 2022; Морозова и др., 2024; Zozulya et al., 2024].

Несмотря на активные исследования данных месторождений, такой ключевой минерал, как циркон, широко используемый при реконструкции истории развития магматических и гидротермальных систем, а также при решении различных петрогенетических задач, в них детально не изучался. Общепризнано, что геохимическое исследование минералов-индикаторов, в частности циркона, позволяет делать выводы об эволюции вмещающей его породы в процессе геологической истории [Cherniak, Watson, 2003; Федотова и др., 2008; и др.]. Кроме того, циркон в данных месторождениях является уникальным в отношении содержания редких элементов, что также определяет устойчивый интерес к нему. Цирконы с содержанием редких элементов, превышающим пороговые эмпирические значения [Harley, Kelly, 2007], встречаются сравнительно редко [Kudryashov et al., 2020; Levashova et al., 2023; Skublov et al., 2023; Скублов, 2024]. В связи с этим исследование было направлено на детальный анализ морфологии и состава цирконов из Колмозерского и Полмостундровского литиевых месторождений с целью определения их происхождения и факторов, повлиявших на процесс рудообразования. Таким образом, исследование геохимических характеристик цирконов играет важную роль в комплексном изучении этих объектов.

ГЕОЛОГИЯ

Региональная геология. Колмозерское и Полмостундровское литиевые месторождения расположены на северо-востоке Фенноскандинавского щита (рис. 1) и входят в состав Титовско-Поросозерской золото-молибден-редкометалльной металлогенической зоны [Государственная..., 2007] и Колмозерского редкометалльного пегматитового пояса [Морозова, 2018; Морозова и др., 2024; Zozulya et al., 2024]. В 2023 г. госкорпорация «Росатом» и ПАО «ГМК Норильский никель» получили лицензию на разработку Колмозерского месторождения, а компания «Арктический литий» — на разработку Полмостундровского месторождения.

Согласно классификациям Н.А. Солодова [1962] и К.А. Власова [1961], по внутреннему строению рудных тел и минеральному составу пегматиты Колмозерского и Полмостундровского месторождений относятся к альбит-сподуменовому типу. По классификации П. Черны [Černý, 2005], пегматиты этих месторождений соответствуют альбит-сподуменовому подтипу семейства LCT (литий—цезий—тантал), а по классификации Е.В. Загорского с соавторами [2003] — подформации сподуменовых пегматитов, литиевому эволюционному ряду.

Зона сочленения Мурманской и Кольской провинций рассматривается как линейная мобильно-проницаемая зона (глубинный разлом) архейского возраста, частично активизированная в палеопротерозое и интерпретируемая в настоящее время как архейская коллизионная сутура Колмозеро-Воронья [Mints et al., 2015]. Эта сутура окаймлена и пронизана зонами высокой деформации пород, которые с позиций современной структурной геологии рассматриваются как транскорровые зоны сдвигового течения. Вследствие своей высокой проницаемости эти зоны являлись каналами, по которым циркулировали рудоносные флюиды, при этом рудные компоненты осаждались не только внутри зон, но и в их бортах [Geological Society..., 1999].

Континентальная кора Мурманской и Кольской провинций сформировалась и подверглась значительной метаморфической и деформационной переработке 2.6—2.9 млрд лет назад. Основные тектонические границы северной части Фенноскандинавского щита окончательно сформировались в палеопротерозое во время лапландско-кольской коллизионной орогении. История Лапландско-Кольского коллизионного орогена включает внутриконтинентальный рифтинг архейской коры (2.5—2.1 млрд лет), раскрытие океана красноморского типа (~ 2.1—2.0 млрд лет), субдукцию и рост земной коры (~ 2.0—1.9 млрд лет), межконтинентальную коллизию (1.94—1.86 млрд лет), орогенный коллапс и эксгумацию (1.90—1.86 млрд лет). Кольская провинция была северо-восточной частью Лапландско-Кольского орогена и подверглась палеопротерозойской деформационной переработке преимущественно вдоль границ основных тектонических структур, тогда как Мурманская провинция практически не была затронута палеопротерозойскими деформациями [Daly et al., 2006].

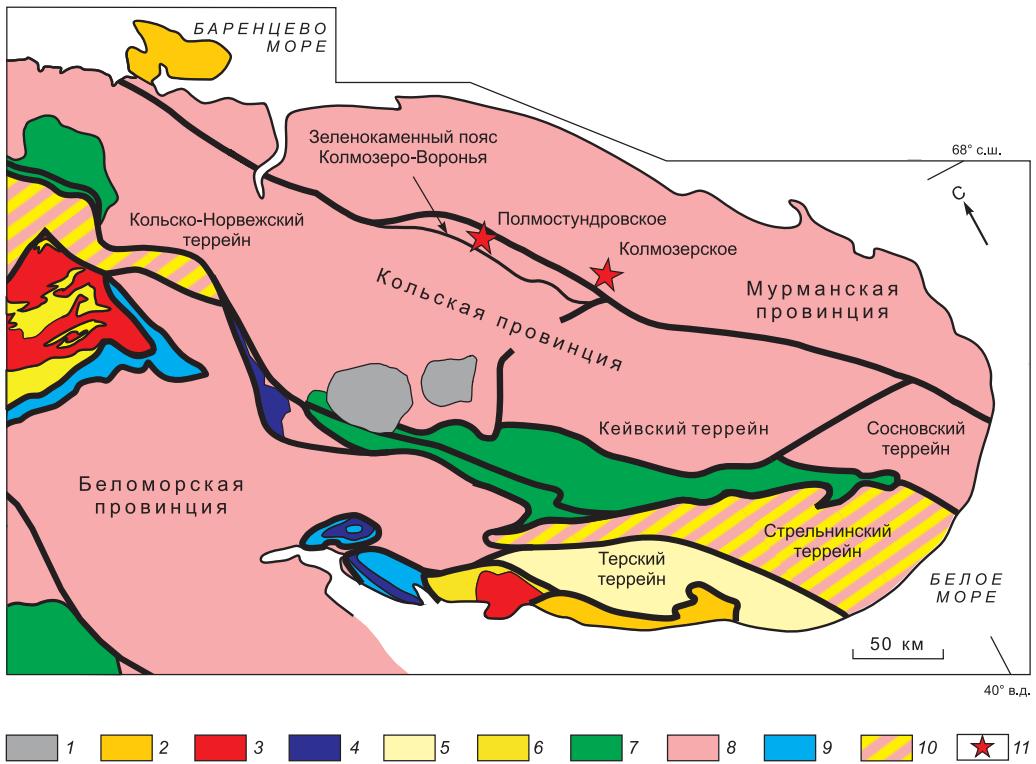


Рис. 1. Тектоническая схема северо-восточной части Фенноскандинавского щита (составлена В.В. Балаганским [Daly et al., 2006]).

1 — нефелиновые сиениты, 365 млн лет; 2 — рифей; 3 — нориты и эндербиты, 1.91—1.94 млрд лет; 4 — анортозиты, 2.45 и 1.90 млрд лет; 5 — супракrustальные толщи и ТТГ-гнейсы, 1.9—2.0 млрд лет; 6 — метаосадки, 2.0 млрд лет; 7 — рифтогенные толщи, 1.8—2.5 млрд лет; 8 — ТТГ-гнейсы, 2.5—3.0 млрд лет; 9 — коллизионный меланж, 2.7, 2.4—2.5 и 1.9—2.0 млрд лет; 10 — тектонические пакеты пород, 2.7, 2.4—2.5 и 1.9—2.0 млрд лет; 11 — месторождение. Черными линиями обозначены границы терреинов и провинций.

Мурманская провинция почти полностью сложена позднемезоархейскими и неоархейскими гранитами, эндербитами, чарнокитами и тоналит-трондьемитовыми гнейсами с реликтами супракrustальных образований. Эти породы метаморфизованы в условиях высокотемпературной амфиболитовой фации и местами содержат реликты минеральных парагенезисов гранулитовой фации [Mints et al., 2015]. Главными тектоническими единицами Кольской провинции являются Кольско-Норвежский, Кейвский и Колмозеро-Воронинский терреины [Daly et al., 2006]. Кольско-Норвежский и Кейвский терреины сложены в основном тоналит-трондьемит-гранодиоритовыми гнейсами, чарнокитами и эндербитами, метаосадками и резко подчиненными метавулканитами. Колмозеро-Воронинский терреин почти полностью сложен метабазальтами, метакоматитами, средними и кислыми вулканитами и подчиненными метаосадочными породами поздне- и мезоархейского зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья, также известного как пояс Полмос-Порос. Зеленокаменные породы метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации [Ранний докембрий..., 2005].

Полмостундровское литиевое месторождение имеет длину 3 км, ширину 200 м и расположено в юго-западной краевой части зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья рядом с его тектонической границей с Кольской провинцией. Месторождение сложено пятью незональными дайками альбит-сподуменовых пегматитов, круто падающими на северо-восток под углами 45—50°. Мощность даек варьирует от 15 до 40 м, а длина достигает 1500—1900 м. Дайки прослежены буровыми скважинами по падению до глубины 200—300 м. Дайки пегматитов залегают несогласно в амфиболитах зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья.

На Полмостундровском месторождении основным источником лития и главным породообразующим минералом является сподумен. Полмостундровские литиевые руды представлены сподуменовыми, сподумен-полевошпатовыми и кварц-сподуменовыми пегматитами с преобладанием последних. Содержание сподумена в полмостундровской руде в среднем составляет 20 %. Среднее содержание Li_2O в сподумене составляет 6.26 мас. %. Породообразующие минералы представлены

кварцем (25—30 %), альбитом (30—35 %), микроклином (20—25 %) и сподуменом (15—20 %). Типичные второстепенные и акцессорные минералы: берилл, минералы группы колумбита, апатит, мусковит, турмалин, циркон и гранат. Редко встречаются трифилин (LiFePO_4), пирротин, магнетит, пирит, марказит, сфалерит, кассiterит, халькопирит, кальцит, олигонит; очень редко — гематит, галенит, ковеллин, цеолиты, вивианит, сиклерит (LiMnFePO_4), цинк-рекорджеит и гетерозит. На контакте с амфиболитами отмечаются турмалин, гранат, холмквистит, биотит, минералы группы эпидота, магнетит [Мультимедийный справочник..., 2001].

Колмозерское литиевое месторождение расположено полностью в Мурманской провинции в непосредственной близости от зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья [Морозова, 2018]. Колмозерское месторождение представлено 12-ю крупными и многочисленными мелкими плитообразными дайками альбит-сподуменового типа, залегающими несогласно в метагаббро-анортозитах Патчеварекского метагаббро-анортозитового массива. Возраст формирования Патчеварекского массива является дискуссионным и определен в 2.66 млрд лет [Вревский, Львов, 2016] и 2.93 млрд лет [Кудряшов, Мокрушин, 2011]. Крупные дайки имеют длину около 1400 м, мощность от 5 до 65 м и прослеживаются на глубину более 500 м.

По структурным особенностям и минеральному составу пегматиты Колмозерского пегматитового поля разделены на три типа: альбит-сподуменовые, мусковит-полевошпатовые и полевошпатовые [Гордиенко, 1970; Морозова, 2018]. Секущие контакты между телами разных пегматитов не наблюдались. Альбит-сподуменовые пегматиты являются рудоносными и объединяются в Колмозерское литиевое месторождение, которое также несет попутную Ве, Та и Nb минерализацию. Мусковит-полевошпатовые пегматиты характеризуются Ве-Nb-Ta минерализацией и прорывают метагаббро-анортозиты массива Безымянный. Полевошпатовые пегматиты содержат только Ве минерализацию и широко распространены к северу от Колмозерского литиевого месторождения в породах Колмозерской интрузии, массива Северный и тоналит-трондемитовых гнейсах.

Преобладающими минералами редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения являются: кварц (30—35 %), альбит (30—35 %), микроклин (10—25 %), сподумен — основной минерал лития (~20 %), и мусковит (5—7 %). Аксессорные бериллы и минералы группы колумбита могут представлять промышленный интерес как источники Ве, Та и Nb соответственно. Другие акцессорные минералы включают циркон, спессартин, апатит, реже литиофилит (LiMnPO_4), трифилит (LiFePO_4) и турмалин. Всего в пегматитах Колмозерского месторождения установлено 64 минеральных вида. На контакте с метагаббро отмечается турмалин, гранат, холмквистит ($(\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), биотит, минералы группы эпидота [Гордиенко, 1970; Morozova et al., 2021].

Основным источником лития и главным породообразующим минералом Колмозерского месторождения также является сподумен [Морозова, Базай, 2019]. Главными разновидностями колмозерских литиевых руд являются сподуменовые, сподумен-полевошпатовые и кварц-сподуменовые пегматиты с преобладанием первых. Содержание сподумена в колмозерской руде в среднем составляет 20 % при содержании оксида лития в руде 1.13 мас. % [Мультимедийный справочник..., 2001]. Среднее содержание Li_2O в колмозерском сподумене составляет 7.44 мас. % [Морозова, Базай, 2019].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ

Пегматит из Полмостундовского месторождения, в котором изучен циркон, состоит из 40 об. % кварца, 30 об. % альбита, 20—25 об. % микроклина, 5—8 об. % лепидолита и 3—5 об. % сподумена. Проба пегматита Колмозерского месторождения, из которого выделялся циркон, содержит 50—55 об. % кварца, 20—25 об. % альбита, до 10 об. % микроклина и около 20 об. % сподумена. Второстепенные и акцессорные минералы для Колмозерского месторождения: гранат, апатит, магнетит, ильменит, минералы группы колумбита; для Полмостундовского месторождения: слюда (мусковит), апатит, турмалин, гранат, магнетит, рутил, ильменит, минералы группы колумбита, микролит. Содержание основных летучих компонентов (для образцов пород Колмозерского и Полмостундовского месторождений соответственно, мас. %): CO_2 — 0.25 и 0.02, F — 0.014 и 0.32, Cl — 0.005 и 0.005, P_2O_5 — 0.08 и 0.34, по данным [Zozulya et al., 2024].

Измерения содержания главных и редких элементов в цирконе были выполнены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (ИГГД 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 пучка 3 мкм. Для расчета поправок использовался метод ZAF из программного обеспечения JEOL. В качестве стандартных образцов использованы синтетические циркон (ZrLa , SiKa) и гафнон (HfMa), а также чистые металлы и соединения химических элементов. Исследование внутреннего строения цирконов, контроль наличия микровключений и их состав изучались в режиме обратнорассеянных электронов (BSE) на растровом электронном

микроскопе JEOL JSM-6510LA с ED-спектрометром JED-2200 (ИГД РАН). Результаты анализа состава микроКлючений могут быть предоставлены авторами статьи по запросу.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f Ярославского филиала Физико-технологического института РАН (ЯФ ФТИАН) по методике, описанной в работах [Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008]. Оценка фонового содержания летучих компонентов проводилась по наименее измененному домену циркона (зерно 2, т. 18). Точность определения составляет 10—15 % для элементов с концентрацией менее 1 г/т и 10—20 % для элементов с концентрацией 0.1—1.0 г/т, предел обнаружения составляет 5—10 мг/т. При обработке первичных аналитических 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]. Концентрация воды рассчитывалась по соотношению токов ионов $^{1}\text{H}^{+}/^{30}\text{Si}^{+}$ на основе калибровочных соотношений, подробно описанных в работах [Kudryashov et al., 2020; Скублов и др., 2022]. Калибровки были получены с использованием образцов натуральных и искусственных стекол. Максимальное отклонение калибровочного значения от эталонного составляло не более 15 %, а погрешность расчета составила 7 %. Аналогичный подход был использован для расчета концентраций фтора и хлора. Для оценки температуры кристаллизации циркона использовался термометр «Ti-в-цирконе» [Watson et al., 2006].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав цирконов по данным ЕРМА. Исследуемые цирконы, выделенные из редкometалльных пегматитов Полмостундровского месторождения, представляют собой преимущественно субдиоморфные кристаллы и обломки размером 150—400 мкм в поперечном сечении (рис. 2). Цирконы из редкometалльных пегматитов Колмозерского месторождения имеют дипирамидально-призматический габитус, реже субдиоморфный или ксеноморфный облик размером 70—200 мкм в поперечном сечении (см. рис. 2). Внутреннее строение исследуемых цирконов неоднородное, характеризуется пятнами различной конфигурации, отчетливо наблюдаемыми в режиме съемки BSE.

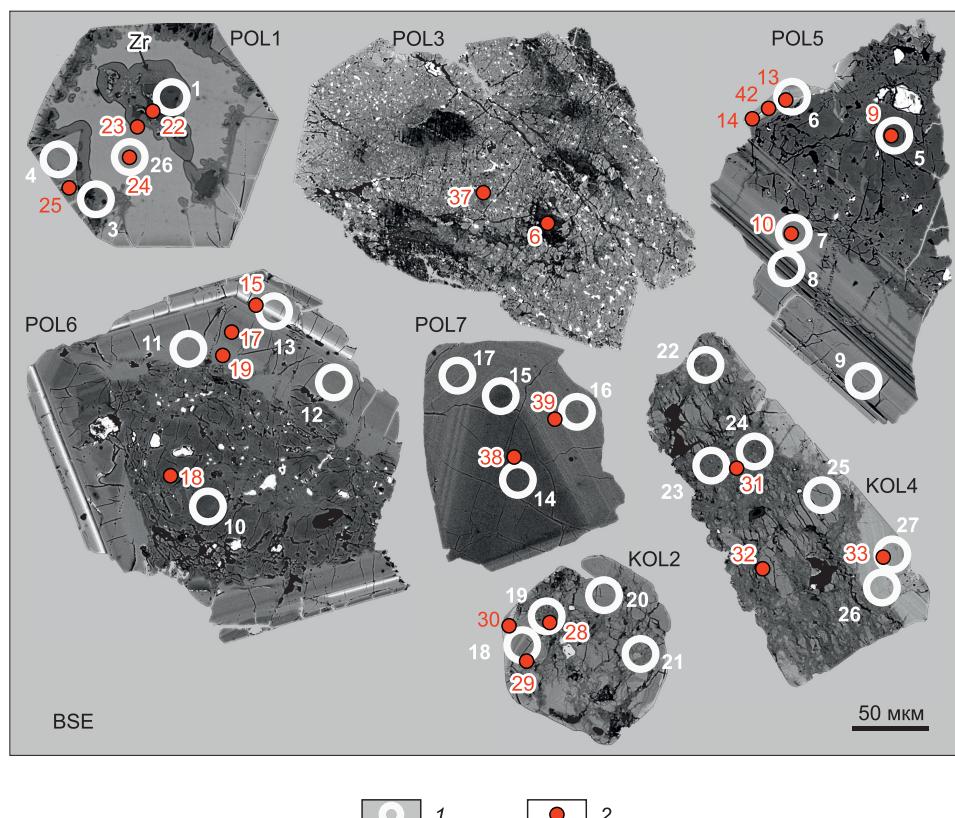


Рис. 2. BSE-изображение цирконов из пегматитов Полмостундровского (POL) и Колмозерского (KOL) месторождений с указанием аналитических кратеров.

1 — диаметр кратера SIMS составляет 20 мкм, 2 — диаметр кратера EPMA указан вне масштаба

Таблица 1.

Состав цирконов из пегматитов Полмостундровского и

Компонент	Темная централь- ная зона		Светлая цент- ральная зона	Светлая краевая зона	Темная цент- ральная зона		Темная цент- ральная зона	Светлая краевая зона							
	POL1.22	POL1.23			POL1.24	POL1.25	POL3.6	POL3.37	POL5.9	POL5.10	POL5.13	POL5.14	POL5.42	POL6.15	POL6.17
SiO ₂ , мас. %	20.54	27.01	29.35	29.12	26.60	27.11	29.68	29.43	26.30	26.06	26.55	26.10	29.66		
ZrO ₂	40.51	49.99	51.35	53.52	35.47	51.09	55.00	50.69	37.44	33.05	34.32	41.18	51.77		
HfO ₂	15.99	14.13	15.73	16.11	8.01	11.19	13.47	19.07	35.30	39.21	38.25	29.57	18.06		
ThO ₂	1.28	0.78	0.85	0.12	3.74	0.37	—	0.28	—	0.04	0.05	0.20	0.08		
UO ₂	0.05	0.05	0.01	0.05	0.29	0.16	0.08	0.03	0.02	0.03	0.01	—	—		
P ₂ O ₅	6.09	0.20	0.19	0.55	0.29	0.09	0.08	0.12	—	0.02	0.03	0.17	0.07		
CaO	2.97	1.18	—	0.03	4.81	2.34	0.03	—	0.02	—	0.02	0.01	—		
FeO	0.04	0.02	—	—	0.18	0.06	0.02	—	—	0.01	—	0.01	0.02		
Al ₂ O ₃	1.48	0.06	0.03	0.04	3.12	0.42	—	0.01	0.01	—	0.01	0.09	0.01		
MnO	0.51	0.40	0.11	0.11	0.46	0.50	0.02	0.03	0.03	—	0.03	0.05	—		
Na ₂ O	0.43	0.30	0.01	—	0.11	0.21	0.01	0.00	—	0.01	0.01	0.03	0.01		
SO ₃	—	—	—	—	1.50	0.02	0.03	—	0.02	—	—	—	0.03		
Ta ₂ O ₅	0.94	0.68	0.79	—	2.92	0.67	—	0.38	—	—	—	1.84	—		
Y ₂ O ₃	0.07	0.01	0.05	0.34	0.05	0.04	0.05	0.07	—	—	—	—	—		
Сумма	90.91	94.81	98.47	99.99	87.54	94.26	98.46	100.10	99.13	98.42	99.27	99.25	99.72		
Рассчитано на основе															
Si, ф. ед.	0.744	0.947	0.985	0.960	0.955	0.941	0.981	0.982	0.963	0.976	0.979	0.940	0.986		
Zr	0.714	0.854	0.839	0.860	0.620	0.864	0.886	0.824	0.667	0.603	0.616	0.722	0.838		
Hf	0.165	0.141	0.150	0.152	0.082	0.111	0.127	0.181	0.368	0.419	0.402	0.303	0.171		
Th	0.011	0.006	0.007	0.001	0.030	0.003	—	0.002	—	—	—	0.002	0.001		
U	—	—	—	—	0.002	0.001	0.001	—	—	—	—	—	—		
P	0.186	0.006	0.005	0.015	0.009	0.003	0.002	0.003	—	0.001	0.001	0.005	0.002		
Ca	0.115	0.044	—	0.001	0.185	0.087	0.001	—	0.001	—	0.001	0.001	—		
Fe	0.001	—	—	—	0.006	0.002	0.001	—	—	—	—	—	0.001		
Al	0.063	0.003	0.001	0.002	0.132	0.017	—	—	—	—	—	0.004	—		
Mn	0.016	0.012	0.003	0.003	0.014	0.015	0.001	0.001	0.001	—	0.001	0.001	—		
Na	0.030	0.020	0.001	—	0.007	0.014	0.001	—	—	—	0.001	0.002	0.001		
S	—	—	—	—	0.040	—	0.001	—	0.001	—	—	—	0.001		
Ta	0.009	0.006	0.007	—	0.028	0.006	—	0.003	—	—	—	0.018	—		
Y	0.001	—	0.001	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	—	—	—	—	—		
Hf _{mol}	0.19	0.14	0.15	0.15	0.12	0.11	0.13	0.18	0.36	0.41	0.39	0.30	0.17		

Примечание. Прочерк — уровень ниже предела обнаружения. Hf_{mol} = молярное содержание Hf/(Zr + Hf).

Цирконы из Полмостундровского месторождения

Зерно POL7 размером около 120 × 150 мкм в поперечнике характеризуется однородной темно-серой в BSE центральной зоной со слабопроявленной зональностью и более светлой краевой зоной с четко выраженной зональностью (чередование серых и светло-серых полос). Для данного циркона характерна сильная трещиноватость. Трещины проходят через все зерно по нескольким направлениям. Отличительной особенностью состава данного кристалла является низкое содержание Zr (ZrO₂ в среднем составляет 48.54 мас. %), пониженное содержание кремнезема (SiO₂ в среднем 29.38 мас. %) (табл. 1). Установлено высокое содержание гафния, HfO₂ составляет 17.99 мас. % в центральной зоне и 25.48 мас. % — в краевой зоне. Содержание таких элементов, как P₂O₅, ThO₂, UO₂, крайне мало и не превышает 0.1 мас. %. Дефицит суммы анализа незначителен (99.30 мас. %). Микровключения в данном зерне отсутствуют.

Зерна POL6, POL5, POL3 представлены кристаллами схожего внутреннего строения. Их центральные зоны, занимающие более половины всей площади зерен, имеют неоднородное, пористое стро-

Колмозерского месторождений по данным EPMA

Темная центральная зона	Светлая краевая зона	Темная центральная зона				Светлая краевая зона	Темная центральная зона		
POL6.18	POL6.19	POL7.38	POL7.39	KOL2.28	KOL2.29	KOL2.30	KOL4.31	KOL4.32	KOL4.33
29.53	29.51	29.51	29.26	27.11	29.59	29.65	27.26	29.77	29.90
54.60	52.35	51.57	45.51	51.23	57.24	49.57	52.55	58.24	51.87
14.37	17.07	17.99	25.48	10.66	12.16	21.75	9.76	12.00	18.87
0.01	0.34	0.06	0.02	—	—	0.06	—	—	—
—	—	0.03	—	0.23	0.06	0.10	0.23	0.07	0.07
0.05	0.09	0.07	0.05	0.01	0.02	—	—	0.01	0.00
—	—	0.01	—	2.10	0.01	0.05	2.00	0.01	0.02
—	0.02	0.01	—	0.51	0.01	0.05	0.49	0.04	0.01
—	—	0.01	0.01	0.05	—	0.01	0.01	—	0.00
0.01	—	0.03	—	0.58	0.02	0.04	0.50	0.01	—
—	—	0.01	0.01	0.39	0.01	0.01	0.26	0.00	0.01
—	—	0.01	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
—	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—
0.03	0.01	—	—	—	—	—	0.02	—	—
98.60	99.88	99.30	100.35	92.89	99.15	101.31	93.10	100.16	100.74
четырех атомов О									
0.979	0.980	0.985	0.996	0.951	0.970	0.986	0.951	0.966	0.987
0.882	0.847	0.839	0.754	0.875	0.914	0.803	0.893	0.921	0.834
0.136	0.162	0.171	0.247	0.107	0.114	0.206	0.097	0.111	0.178
—	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0.002	—	0.001	0.002	0.001	0.001
0.001	0.003	0.002	0.001	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0.079	—	0.002	0.075	—	0.001
—	—	—	—	0.015	—	0.001	0.014	0.001	—
—	—	0.001	—	0.002	—	0.001	—	—	—
—	—	0.001	—	0.017	0.001	0.001	0.015	—	—
—	—	0.001	0.001	0.026	—	0.001	0.018	—	0.001
—	—	—	—	0.001	0.001	—	—	—	—
—	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—
0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.13	0.16	0.17	0.25	0.11	0.11	0.20	0.10	0.11	0.18

ение, преимущественно темно-серую окраску в BSE (см. рис. 2). В центральной зоне кристаллов, по данным SEM-EDS, установлены многочисленные микровключения минералов редких элементов, диагностированные как торит и танталит размером до 10 мкм, что особенно проявлено в зерне POL3. Кроме того, встречаются включения размером до 15—20 мкм, которые по составу (SEM-EDS) соответствуют брабантиту и брокиту, при этом брокит в некоторых случаях замещает брабантит. Среди включений породообразующих минералов обнаружен калиевый полевой шпат размером до 60 мкм. Краевые зоны зерен имеют переменную мощность (от 10—20 до 70—80 мкм) или вовсе отсутствуют (циркон POL3) и характеризуются отчетливо проявленной в BSE зональностью, выраженной чередованием темных и светлых полос различной мощности. Границы между центральной и краевой зонами неровные. В некоторых зернах дополнительно отмечается светлая в BSE кайма небольшой мощности (т. 13, 14, 42 в цирконе POL5, см. рис. 2). Все кристаллы сильно трещиноваты, наибольшее количество трещин отмечается в центральных зонах цирконов и представлены радиальными трещинами во внешних краях кристаллов. В краевых зонах цирконов микровключения не обнаружены.

Состав данных цирконов отличается пониженным содержанием главных компонентов Zr и Si, в то же время высоким содержанием Hf и низким содержанием примесных элементов. Так, для центральных зон с темно-серой окраской в BSE характерно в среднем содержание ZrO_2 — 54.80, SiO_2 — 29.60,

HfO_2 — 13.92 мас. % (см. табл. 1). Содержание прочих элементов в данных зонах крайне низкое, не превышающее 0.1 мас. %. Наблюдается дефицит суммы анализа, который составляет 1.39—1.54 мас. %, что может быть объяснено вхождением летучих компонентов в состав темно-серых в BSE участков центральных зон цирконов. В краевых зонах кристаллов содержание главных компонентов несколько ниже: в среднем ZrO_2 — 42.97, SiO_2 — 27.66 мас. %. Содержание HfO_2 , наоборот, достигает очень высокого значения от 17.07 до 39.21 мас. %, в среднем 28.08 мас. %, содержание Ta_2O_5 доходит до 1.84, ThO_2 — до 0.34, P_2O_5 — до 0.17 мас. %. Дефицит суммы анализа, как правило, незначителен.

Для зерна POL3, которое насыщено многочисленными включениями недиагностированных минералов редких элементов субмикронного размера, свойственно очень низкое содержание Zr и Si (ZrO_2 35.47—51.09 мас. %, SiO_2 26.60—27.11 мас. %), а также умеренное содержание Hf (HfO_2 8.01—11.19 мас. %). В этом же зерне наблюдается высокое содержание: CaO — до 4.81, ThO_2 — до 3.74, Al_2O_3 — до 3.12, Ta_2O_5 — до 2.92 мас. % и других элементов (S, U, Mn, Na, P, Fe), что, возможно, является результатом захвата микроВКЛЮЧЕНИЙ. В данном зерне установлен значимый дефицит суммы анализа (94.26 и 87.54 мас. %), что, вероятно, может быть связано с присутствием летучих компонентов.

Зерно POL1 дипирамидально-призматического облика размером около 140×140 мкм (см. рис. 2). Отличительной особенностью внутреннего строения данного циркона является наличие незакономерно расположенных измененных зон темно-серого цвета в BSE. Основная часть кристалла представляет собой однородное зерно относительно светлой окраски с хорошо проявленной радиальной трещиноватостью, развитой во внешнем крае кристалла. МикроВКЛЮЧЕНИЯ в нем отсутствуют. Они имеют гетерогенное строение: снаружи более светлые, внутри — более темные участки на BSE-изображении; обилие включений крайне мало величины, состав которых, по данным SEM-EDS, соответствует ториту и ураниниту. Темно-серые в BSE участки имеют извилистые границы. Кроме того, в такой зоне циркона POL1 был обнаружен обособленный фрагмент, напоминающий включение, в сечении он имеет форму параллелепипеда размером 8×15 мкм, по составу отвечает циркону (см. рис. 2).

Центральная часть зерна по составу соответствует остальным вышеописанным зернам и характеризуется пониженным содержанием кремнезема (в среднем 29.23 мас. %), низким содержанием ZrO_2 (52.43 мас. %), повышенным содержанием HfO_2 (в среднем 15.92 мас. %). Среди прочих элементов-примесей преобладают ThO_2 — до 0.85, Ta_2O_5 — до 0.79 и P_2O_5 — до 0.55 мас. %, содержание остальных редких элементов не превышает 0.1 мас. % (см. табл. 1). Сумма анализа составляет 98.47 мас. %.

Темные участки в цирконе POL1 отличаются высоким содержанием примесей. При этом содержание главных элементов снижается до 40.51 мас. % ZrO_2 и до 20.54 мас. % SiO_2 в наиболее темноокрашенных участках; до 49.99 мас. % ZrO_2 и до 27.01 мас. % SiO_2 — в менее темных участках циркона. Содержание HfO_2 в них в среднем составляет 15.06 мас. %. Наиболее темные участки характеризуются наивысшим содержанием примесных элементов. Так, например, содержание P_2O_5 в них достигает 6.09 мас. %, CaO — до 2.97, Al_2O_3 — до 1.48, ThO_2 — до 1.28, Ta_2O_5 — до 0.94 мас. %. Установлен значительный дефицит суммы анализа. Для темноокрашенных участков сумма анализа составляет 90.91 мас. %, для менее темных участков — 94.81 мас. %, что связано с присутствием в составе циркона большого количества летучих компонентов (по данным SIMS).

Цирконы из Колмозерского месторождения

Зерна KOL4, KOL2 имеют сложное внутреннее строение. Размер зерен составляет 100×110 мкм и 100×200 мкм соответственно. Центральные зоны этих цирконов, составляющие примерно 80—90 % от площади сечения кристаллов, имеют неоднородное и пористое строение с характерными признаками изменения. Неоднородность выражена пятнистым обликом зерен, они имеют преимущественно темно-серый цвет с пятнами более светлого оттенка (см. рис. 2). В кристалле KOL2 отмечается неравномерная зональность, однако, ввиду наличия зон изменения, она неясная. В данном зерне отмечаются реликты мозаичной зональности, выраженной чередованием участков со светло-серой и темно-серой окраской в BSE, а также присутствует светлая в BSE кайма небольшой мощности (т. 30, см. рис. 2). В центральных зонах циркона отмечены включения торита и уранинита размером до 7 мкм. В краевых зонах переменной мощности (до 40 мкм) присутствует зональность, представленная чередованием полос более светлых оттенков окраса по сравнению с центральными зонами. Трещиноватость хаотичная и развита меньше, чем в зернах циркона из пегматитов Полмостундовского месторождения.

Темно-серые участки центральных зон цирконов отличаются содержанием SiO_2 в среднем 27.18 мас. %, ZrO_2 — 51.89 мас. % (см. табл. 1). Содержание в них HfO_2 составляет в среднем 10.21 мас. %. Установлено повышенное содержание CaO до 2.00 мас. %. Содержание UO_2 , P_2O_5 , CaO , FeO , Al_2O_3 , MnO , Na_2O находится на уровне 0.20—0.60 мас. %. Для темно-серых участков цирконов свойственен дефицит суммы анализа (в среднем 93.00 мас. %). Состав более светлых участков центральных зон зерен отличается умеренным содержанием примесей, не превышающим содержания 0.1 мас. %. В них

несколько выше, по сравнению с темно-серым цирконом, содержание главных компонентов и содержание Hf (HfO_2 — в среднем 12.08 мас. %), дефицит суммы анализа отсутствует.

Состав зональных, преимущественно светлоокрашенных краевых зон характеризуется сниженным содержанием кремнезема (в среднем 29.77 мас. % SiO_2), низким содержанием ZrO_2 (в среднем 50.72 мас. %), но высоким содержанием HfO_2 (в среднем 20.31 мас. %) (см. табл. 1). Среди прочих элементов, определяемых в цирконах, наибольшее значение имеет UO_2 , содержание которого в них составляет около 0.10 мас. %, содержание остальных элементов не превышает 0.05 мас. %.

Редкоэлементный состав циркона по данным SIMS. Методом SIMS были проанализированы центральные и краевые зоны шести зерен цирконов. Их общей чертой состава является высокое содержание Hf и Li, повышенное содержание Th, U, Ca, Nb, P и летучих компонентов. Однако специфика распределения редких и редкоземельных элементов в каждом из зерен носит индивидуальный характер, вследствие чего особенности состава редких и редкоземельных элементов, а также спектры распределения REE для них, рассмотрены для каждого зерна отдельно.

Цирконы из Полмостундовского месторождения

Зерно POL7. Суммарное содержание REE в данном зерне невысокое, варьирует от 40 до 189 г/т, составляя в среднем 78 г/т (табл. 2). Содержание легких REE (LREE) в нем составляет 0.38—4.97 г/т (среднее содержание 3.01 г/т). Содержание тяжелых REE (HREE) варьирует в более широких пределах — от 36 до 183 г/т, составляя в среднем 74 г/т. Спектры распределения REE дифференцированы от легких к тяжелым REE ($(\text{Lu/La})_N$ отношение в среднем 134), Ce-аномалия и Eu-аномалия проявлены слабо (рис. 3, a). Составы темной центральной и светлой краевой зон в целом схожи, отличаются лишь величиной отрицательной Eu-аномалии и характером Ce-аномалии. Так, величина отрицательной Eu-аномалии в данном зерне составляет 0.24 до 0.37 Eu/Eu*. При этом в одной из точек (точка POL7.17), расположенной в краевой зоне циркона, содержание Eu ниже порога определения, поэтому для нее корректно определить величину Eu-аномалии не представляется возможным. Ce-аномалия, выраженная в данном зерне очень слабо, имеет преимущественно положительный характер (Ce/Ce^* варьирует от 1.36 до 2.50), лишь в одной точке (точка POL7.15), принадлежащей темной в BSE центральной зоне, имеет отрицательную амплитуду (0.49 Ce/Ce*), что нетипично для циркона магматического происхождения [Hoskin, Schaltegger, 2003; Harley, Kelly, 2007]. Содержание остальных примесных элементов в центральной и краевой зонах сопоставимы с незначительным перевесом в сторону темной центральной зоны. Содержание Hf, по данным SIMS, находится на высоком уровне (19.5—29.8 мас. %). Кроме того, в данном цирконе отмечается нетипично высокое для него содержание (г/т) Li (81—114), а также повышенное содержание Ta (406—1090), Th (103—618), P (241—323), U (120—184), воды (275—1773), F (149—335), Cl (126—460). Содержание остальных определяемых элементов существенно ниже. Th/U отношение варьирует от 0.86 до 3.36 и является типичным для циркона магматического генезиса [Hoskin, Schaltegger, 2003; Kirkland et al., 2015]. Температура кристаллизации циркона, по данным термометра «Ti-в-цирконе», в среднем составляет 644 °C, содержание Ti в среднем 3.21 г/т (см. табл. 2).

Зерна POL6, POL5 по уровню содержания примесных элементов превышают зерно POL7 и находятся на приблизительно одном уровне между собой. Среди определяемых элементов наибольший вклад, как и следовало ожидать, имеет Hf, содержание которого варьирует от 14.8 до 23.3 мас. % для зерна POL6 и от 13.1 до 31.5 мас. % — для зерна POL5, его наибольшие значения отмечаются в светло-серых краевых зонах. Содержание Li имеет аномально высокое значение: от 72 до 299 г/т, в среднем 157 г/т, причем его наибольшее значение также фиксируется в светлых краевых зонах циркона. Кроме того, в них отмечается высокое содержание Ta и Th. Содержание Ta в краевых зонах варьирует от 1180 до 6480, в среднем 3460 г/т, а в темных в BSE центральных зонах в 2—10 раз ниже и составляет 585 (POL6) и 1085 (POL5) г/т. Содержание Th в краевых зонах, как правило, в 1.5—2.0 раза выше, чем в центральных зонах и изменяется в пределах 1073—4309 и 1813—1934 г/т соответственно. Такая же тенденция в распределении примесей в зернах относится к содержанию воды (до 1.4 мас. %, в среднем 5025 г/т — в краевых зонах, в центральных зонах — в среднем 1247 г/т), Cl (до 1276 г/т, в среднем 601 г/т — в краевых зонах, в центральных зонах — в среднем 271 г/т), а также в отношении P (в среднем 718 в краевых и 804 г/т — в центральных зонах), Y (в среднем 571 в краевых и 804 г/т — в центральных зонах) и Nb (в среднем 190 в краевых и 64 г/т — в центральных зонах), Li (до 299 г/т, в среднем 175 в краевых зонах, в центральных зонах в среднем 91 г/т). Содержание F сопоставимо в разных зонах зерен и варьируют в пределах 283—527 г/т. Th/U отношение изменяется от 5.9 до 25.0. Среднее значение температуры кристаллизации цирконов, определенное по термометру «Ti-в-цирконе», составляет 735 °C.

Суммарное содержание REE в цирконах несколько выше в темных в BSE центральных зонах, составляя около 400—600 г/т, в среднем 505 г/т. В краевых зонах их содержание колеблется от 100 до 300 г/т, в среднем 254 г/т. И в том, и в другом случае доминирующий вклад в их сумму вносят HREE (в

среднем 238 для краевых и 490 г/т для центральных зон) (см. табл. 2). При этом характер распределения REE в зернах POL6 и POL5 отличается. Циркон POL5 имеет хорошо дифференцированный спектр от легких к тяжелым REE (Lu/La_N отношение в среднем составляет 920), хорошо проявленную отрицательную Eu-аномалию (Eu/Eu^* — в среднем 0.18). Ce-аномалия имеет положительную величину (Ce/Ce^* варьирует от 1.69 до 5.69) и довольно хорошо проявлена в темной центральной зоне и темных полосах краевой зоны (см. рис. 3, б).

Циркон POL6 характеризуется подобными друг другу спектрами распределения REE. Характер их распределения отвечает слабому фракционированию легких к тяжелым REE (Lu/La_N отношение в среднем 18). Отрицательная Eu-аномалия выражена слабо, Eu/Eu^* варьирует от 0.33 до 0.45 и составляет в среднем 0.40 (см. рис. 3, в). Ce-аномалия отрицательная и также слабо выражена, Ce/Ce^* варьирует от 0.22 до 0.46 и составляет в среднем 0.33.

Зерно POL1 имеет наивысшее содержание редких и редкоземельных элементов. Среди них наибольшее значение имеют Hf, Ta, Th, P, H_2O , F, Li. Состав краевой части циркона характеризуется содержанием Ta (до 6000 г/т), P (до 4390 г/т), Y (до 3000 г/т), Ca (до 2280 г/т), REE (до 980 г/т), H_2O (1.9 мас. %), F (до 1470 г/т), Cl (до 600 г/т), Li (196 г/т), Sr (до 91 г/т), Ba (до 58 г/т). Содержание Hf в краевой зоне и светлой центральной зоне составляет около 16.1 мас. % (см. табл. 2). Темноокрашенный участок центральной зоны зерна сильно отличается от всех остальных анализируемых точек, в его составе максимальное содержание почти всех примесных элементов, прежде всего редких (Hf — 22.6 мас. %, Ta — 9080 г/т, Th — 1.91 мас. %, Y — 1460 г/т, U — 1400 г/т, Nb и Sr ~ 600 г/т, Ba и Li ~ 300 г/т) и летучих (F 6540 г/т, Cl 380 г/т), а также воды (до 5.98 мас. %). Содержание P и Ca в темно-серых участках также повышенное и составляет до 2.51 и 1.71 мас. % соответственно. Уровень содержания примесей в темноокрашенном участке в краевой зоне почти на порядок ниже, однако и в нем высокое содержание (г/т) Ta (4875), F (1100), Cl (135) и H_2O (1.94 мас. %). Невысоким остается только содержание Ti, в темных и светлых участках циркона в разных локациях его концентрация находится в диапазоне 0.51—8.66 г/т. Температура кристаллизации циркона, рассчитанная по Ti-термометру, составляет 574—730 °C, в среднем по зерну 620 °C. Th/U отношение в пределах зерна изменяется в диапазоне от 5.86 до 13.50.

Суммарное содержание REE распределено незакономерно, наибольшее содержание REE установлено в темной в BSE центральной зоне (460 г/т) и светлой краевой зоне (980 г/т). Отношение LREE к HREE крайне мало, поскольку содержание LREE не превышает 1.2 г/т. Спектры распределения REE демонстрируют высокую степень фракционирования от легких к тяжелым REE ($(\text{Lu/La})_N$ отношение в темно-серых участках составляет в среднем 425, в светлоокрашенных — 2085). Отрицательная Eu-аномалия хорошо выражена, Eu/Eu^* имеет узкий диапазон значений от 0.14 до 0.24 (см. рис. 3, г). В краевой зоне циркона (точки POL1.3 и POL1.4) Ce-аномалия отрицательная (Ce/Ce^* в среднем 0.22). В центральной зоне светло-серый циркон (точка POL2) характеризуется положительной аномалией (Ce/Ce^* 2.21).

Цирконы из Колмозерского месторождения

Зерна KOL4, KOL2 характеризуются более низким содержанием большинства редких и редкоземельных элементов по сравнению с цирконами из Полмостундровского месторождения. Так, например, содержание в них Ta находится ниже порога обнаружения. При этом для цирконов из Колмозерского месторождения свойственно более высокое содержание летучих элементов и воды, а также аномально высокое для циркона содержание Li. Содержание Hf в данных зернах находится на уровне 7.0—16.2 мас. %, в среднем 10.6 мас. % (см. табл. 2). Содержание Li в них находится на максимальном уровне, изменяясь в пределах от 155 до 365 г/т, в среднем 257 г/т. Однако наибольшие его значения характерны для темных в BSE неоднородных центральных зон (246—286 г/т). В темных участках цирконов диагностируется повышенное содержание (г/т) Ca (в среднем около 5700), более высокое содержание Sr (в среднем около 200), Y (в среднем около 270), Ba (в среднем 112), а также P, Ti. Содержание воды составляет в среднем 2.7 мас. %, варьируя от 1.81 до 3.67. Здесь же отмечается высокое содержание F — от 600 до 1670 г/т (среднее 990) и приблизительно столько же Cl (от 550 до 1100 г/т, в среднем 880). Содержание остальных элементов соизмеримо с их содержанием в светлоокрашенных зонах. Например, содержание U находится в диапазоне 1213—3914 г/т (в среднем 2400), Th 25—267 г/т (среднее 80). Уровень летучих компонентов в светлоокрашенных участках цирконов имеет повышенное значение: H_2O (в среднем 6600 г/т), F (в среднем около 300 г/т), Cl (в среднем 580 г/т). Th/U отношение в цирконах из пегматитов Колмозерского месторождения, в отличие от цирконов из пегматитов Полмостундровского месторождения, имеет низкие значения от 0.01 до 0.08, в среднем 0.03, что гораздо ниже установленных значений для магматического циркона [Hoskin, Schaltegger, 2003; Kirkland et al., 2015]. Содержание Ti в пределах зерен изменяется более чем на порядок (от 1.19 до 28.4 г/т). Исключая две точки анализа с повышенным содержанием Ti (более 20 г/т), расчетная температура кристаллизации циркона по термометру «Ti-в-цирконе» составляет от 585 до 755 °C, в среднем около 690 °C.

Таблица 2.

Редкоэлементный состав цирконов (г/т) из пегматитов Полмостундровского

Компонент	Темная центральная зона	Светлая центральная зона	Темная краевая зона	Светлая краевая зона	Темная центральная зона	Светлая краевая зона		Темная краевая зона	Светлая краевая зона	Темная центральная зона	Светлая краевая зона		
	POL1.1	POL1.2	POL1.3	POL1.4	POL5.5	POL5.6	POL5.7	POL5.8	POL5.9	POL6.10	POL6.11	POL6.12	POL6.13
La	0.50	0.02	0.12	0.31	0.59	0.45	0.12	0.96	0.09	8.37	5.25	5.44	12.7
Ce	1.22	0.26	0.02	0.17	7.11	5.30	0.81	9.39	1.40	3.12	2.88	4.09	11.4
Pr	0.12	0.03	0.02	0.05	0.16	0.13	0.12	0.31	0.17	1.41	1.05	1.46	2.81
Nd	0.57	0.23	0.19	0.27	0.52	0.70	0.91	1.52	1.27	5.49	4.37	6.30	14.0
Sm	8.54	2.23	2.56	3.46	0.42	0.38	1.71	1.32	1.28	1.56	2.54	1.68	3.46
Eu	1.09	0.38	0.35	0.47	0.02	0.05	0.27	0.14	0.19	0.35	0.50	0.39	0.78
Gd	22.9	15.1	11.2	31.2	1.35	0.94	11.6	5.51	6.30	4.68	8.44	4.86	7.94
Dy	144	80.0	63.0	295	31.3	6.28	109	53.8	56.8	37.0	51.0	26.1	28.9
Er	102	46.1	39.7	246	124	16.1	141	79.1	73.8	80.9	54.8	36.4	30.1
Yb	164	66.2	70.0	362	396	60.3	248	132	138	230	93.6	60.4	44.2
Lu	16.8	7.44	6.33	41.2	47.0	5.99	25.1	13.8	14.0	29.4	9.77	8.81	5.68
Li	327	62.2	134	196	110	139	299	161	155	72.3	175	135	162
P	25147	826	1342	4393	918	429	825	1185	783	690	527	416	858
Ca	17096	316	2264	2285	472	467	591	851	675	960	490	364	742
Ti	8.66	0.51	1.00	2.86	17.5	10.9	8.50	24.2	9.88	3.02	2.13	15.2	7.87
Sr	636	5.84	91.5	67.0	21.0	8.59	8.93	12.6	11.7	14.9	16.8	2.28	18.9
Y	1463	759	620	3069	780	60.5	1347	655	689	636	613	327	306
Nb	594	240	196	97.9	77.4	59.6	218	227	244	51.1	169	126	288
Ba	302	3.94	55.7	40.4	17.4	8.00	5.29	11.1	5.26	11.7	225	6.91	14.0
Hf	225779	161393	168555	160698	130822	315549	192974	199561	211610	148267	166973	187731	232959
Th	19088	10209	7496	2940	1813	1073	3344	2833	2039	1934	4309	1617	3631
U	1415	1170	1044	501	145	67.8	453	403	345	178	190	90.1	144
Ta	9078	5794	4875	1695	1085	1183	3513	3469	2924	585	4034	2624	6479
H ₂ O	59831	2964	19444	16028	1354	4417	5859	3319	14245	1141	2764	1559	3015
F	6543	680	1134	1469	412	527	505	500	518	527	305	283	330
Cl	381	39.8	135	594	271	449	299	1276	507	270	231	369	1073
Th/U	13.5	8.72	7.18	5.86	12.5	15.8	7.38	7.04	5.91	10.9	22.7	18.0	25.2
Eu/Eu*	0.24	0.20	0.20	0.14	0.07	0.28	0.19	0.16	0.20	0.40	0.33	0.41	0.45
Ce/Ce*	1.18	2.21	0.10	0.35	5.69	5.36	1.69	4.18	2.76	0.22	0.30	0.35	0.46
ΣREE	462	218	193	980	608	96.7	538	298	294	402	234	156	162
ΣLREE	2.42	0.55	0.34	0.80	8.38	6.58	1.96	12.2	2.93	18.4	13.6	17.3	40.9
ΣHREE	450	215	190	975	599	90	534	284	289	382	218	137	117
(Lu/La) _N	323	2893	527	1278	768	129	2057	139	1508	33.8	17.9	15.6	4.31
(Lu/Gd) _N	5.94	3.98	4.56	10.7	281	51.7	17.5	20.3	18.0	50.7	9.37	14.7	5.78
(Sm/La) _N	27.3	144	35.4	17.9	1.15	1.36	23.3	2.20	23.0	0.30	0.77	0.50	0.44
T(Ti), °C	730	534	574	643	795	751	729	828	742	647	623	782	722

Примечание. Прочерк — уровень ниже предела обнаружения. Eu/Eu* = Eu_N/√(Sm_N × Gd_N), где N обозначает нормирование к составу хондрита CI [McDonough, Sun, 1995]. Ce/Ce* = Ce_N/√(La_N × Pr_N).

Содержание суммарного количества REE в данных цирконах низкое, изменяется в диапазоне от 42 до 303 г/т, в среднем составляя 127 г/т. При этом отличительной особенностью состава данных цирконаов в отношении REE является возрастающая роль LREE над HREE. Для циркона KOL2 диапазон содержания LREE составляет 30—133 г/т, тогда как для HREE — 20—79 г/т. Спектры распределения REE имеют плоский характер, дифференциация от LREE к HREE отсутствует ((Lu/La)_N в среднем 3.67). Положительная Ce-аномалия слабо выражена (Ce/Ce* в среднем 1.62), отрицательная Eu-аномалия имеет отчетливо выраженный характер (Eu/Eu* в среднем составляет 0.13). Спектры распределения REE для разных

и Колмозерского месторождений по данным SIMS

Темная центральная зона		Светлая краевая зона			Темная центральная зона	Светлая краевая зона	Темная центральная зона					Светлая краевая зона	
POL7.14	POL7.15	POL7.16	POL7.17	KOL2.18	KOL2.19	KOL2.20	KOL2.21	KOL4.22	KOL4.23	KOL4.24	KOL4.25	KOL4.26	KOL4.27
0.60	1.63	0.32	0.09	7.30	20.3	11.8	7.90	4.54	48.5	0.41	3.44	0.50	4.81
3.20	1.55	0.93	0.23	30.7	85.3	47.4	17.4	3.34	59.5	—	0.52	0.26	7.39
0.16	0.36	0.07	0.02	2.65	7.34	3.24	1.43	0.11	7.86	0.03	0.03	0.04	0.95
1.01	1.41	0.40	0.04	7.40	20.3	7.65	4.02	0.20	28.2	0.12	0.09	0.14	3.47
0.62	0.41	0.16	0.09	2.59	13.0	4.11	4.17	5.09	11.1	5.40	1.75	1.74	0.87
0.08	0.05	0.02	—	0.09	0.35	0.16	0.17	0.42	1.50	0.42	0.04	0.12	0.12
1.81	0.71	0.22	0.18	1.88	11.2	4.38	1.97	0.59	7.48	0.43	0.41	0.53	3.06
21.2	3.36	2.18	2.11	4.34	14.9	6.76	12.5	14.2	32.6	13.5	9.61	9.69	4.94
45.8	7.65	5.28	4.82	3.51	12.9	10.9	13.8	18.0	26.9	17.0	17.5	9.54	4.91
102	21.5	27.8	30.0	9.28	23.4	52.1	41.7	65.0	72.1	54.0	58.0	30.7	11.3
12.2	2.77	2.63	2.32	1.80	4.41	5.20	4.91	6.44	7.28	6.31	7.79	3.49	0.89
114	92.7	88.9	81.0	197	251	155	301	367	246	386	228	277	158
323	304	241	239	217	739	115	51.2	101	629	154	133	77.1	93.1
174	65.2	1054	186	497	3808	967	4493	7979	6951	8951	2041	2614	137
2.19	4.01	5.23	1.42	4.60	20.4	11.5	6.28	10.8	28.2	4.89	6.04	3.33	1.19
8.98	3.17	6.45	2.58	16.8	127	36.2	135	232	204	288	59.4	79.7	4.66
331	59.3	52.5	43.6	50.2	158	109	165	284	498	272	229	140	65.4
52.4	37.1	11.7	12.4	128	500	206	62.6	35.1	242	24.6	25.6	33.6	25.4
2.59	2.43	5.87	0.75	11.2	142	15.6	40.9	95.8	165	119	23.4	31.8	2.65
195691	248914	298160	298497	125067	70663	98556	114170	92979	74349	95081	99081	130984	162056
618	315	103	119	25.0	108	38.8	94.8	53.8	267	50.5	60.4	68.1	31.9
184	147	120	134	1213	2060	1241	2646	3719	3360	3914	1823	2734	1334
1090	547	347	406	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1773	275	395	583	11935	25695	6934	18109	27907	29885	36675	23392	18002	955
335	166	184	149	377	602	147	621	1303	1003	1672	738	622	22.2
131	126	137	460	608	695	787	1089	997	829	1127	554	622	312
3.36	2.14	0.86	0.89	0.02	0.05	0.03	0.04	0.01	0.08	0.01	0.03	0.02	0.02
0.24	0.30	0.37	—	0.12	0.09	0.12	0.18	0.86	0.50	0.84	0.16	0.37	0.23
2.50	0.49	1.48	1.36	1.69	1.69	1.86	1.25	1.16	0.74	—	0.39	0.46	0.84
189	41.4	40.0	39.9	71.6	214	154	110	118	303	97.6	99.2	56.7	42.7
4.97	4.96	1.72	0.38	48.1	133	70.1	30.7	8.17	144	0.55	4.07	0.95	16.6
183	36.0	38.1	39.4	20.8	66.9	79.3	74.9	104	146	91.2	93.3	53.9	25.1
196	16.3	80.1	244	2.37	2.09	4.24	5.99	13.7	1.44	148	21.8	67.0	1.78
54.5	31.4	98.0	107	7.72	3.18	9.6	20.1	116	7.87	119	155	53.3	2.35
1.66	0.40	0.82	1.57	0.57	1.02	0.56	0.84	1.80	0.37	21.1	0.82	5.56	0.29
625	668	689	596	679	810	755	704	750	844	684	700	654	585

участков данного циркона полностью повторяют очертания друг друга (см. рис. 3, *d*). Для циркона KOL4 диапазон содержания LREE составляет 0.55—144 г/т (в среднем 29), тогда как для HREE он составляет 25—146 г/т (в среднем 86). Спектры распределения REE в составе зерна KOL4 имеют нетипичные очертания (см. рис. 3, *e*). Половина точек состава циркона отвечает слабодифференцированным спектрам ($(\text{Lu/La})_N$ от 13.7 до 148.0), в другой половине вовсе отсутствует фракционирование LREE по отношению к HREE ($(\text{Lu/La})_N$ — 1.44—1.78). Ce-аномалия отсутствует или имеет отрицательный характер (Ce/Ce^* составляет 0.39 до 1.16). В одной точке анализа (KOL4.24) содержание Ce находится ниже порога определения, поэтому для нее корректно определить величину Ce-аномалии не представляется возможным. Отрицательная Eu-аномалия в большинстве случаев выражена слабо (Eu/Eu^* варьирует от 0.16 до 0.86).

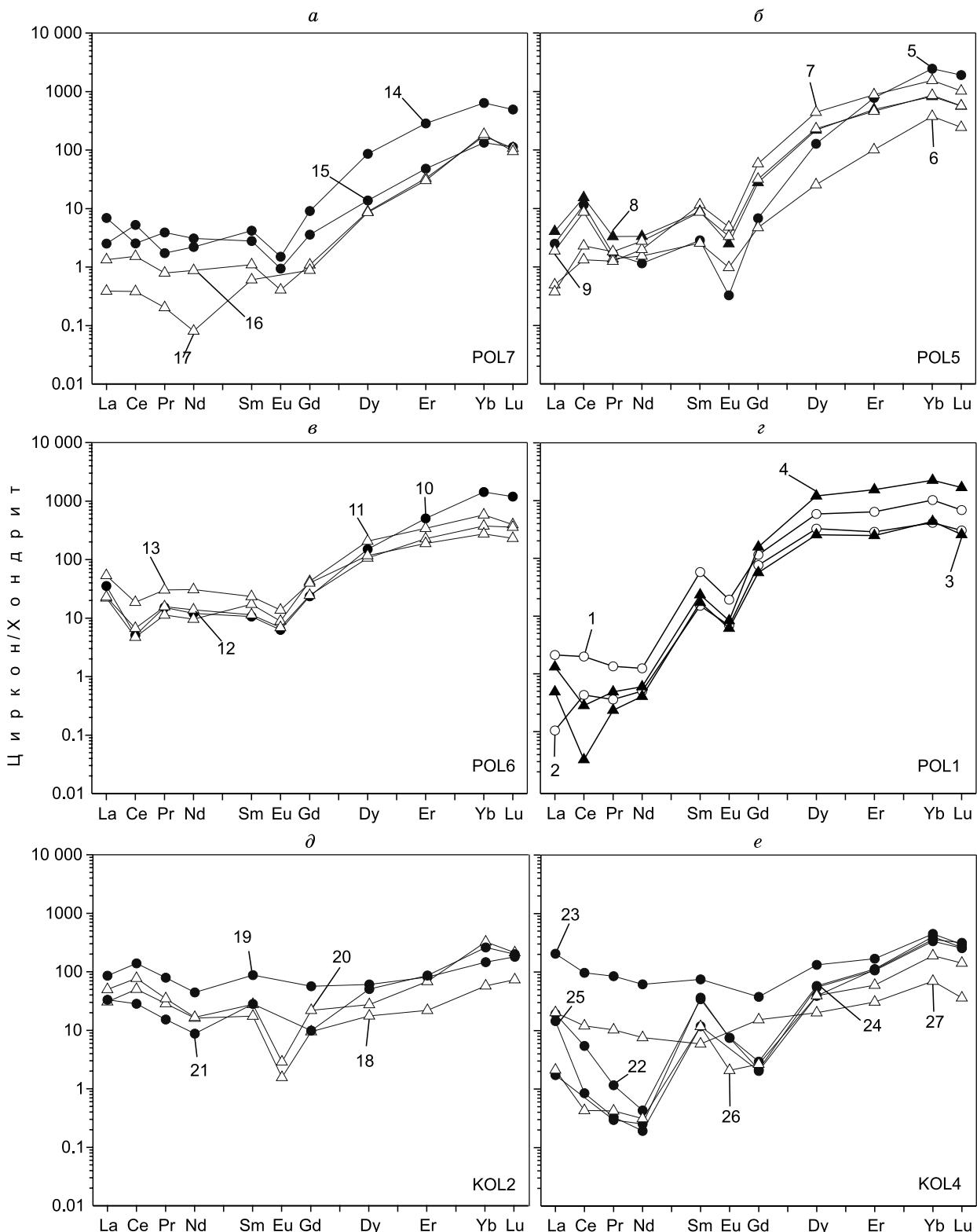


Рис. 3. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI [McDonough, Sun, 1995], для цирконов из пегматитов Полостундровского (а—г) и Колмозерского (д—е) месторождений.

Подробное описание см. в тексте. Номера точек соответствуют табл. 2. Кружки (черные и белые) — центральные зоны циркона (темные и светлые в BSE соответственно); треугольники (черные и белые) — краевые зоны циркона (темные и светлые в BSE соответственно).

Кроме того, для четырех из шести точек анализа спектры REE осложнены прогибом в области Nd, который характерен для цирконов из эклогитов [Березин и др., 2012; Скублов и др., 2016]. Для обоих цирконов из Колмозерского месторождения положение точки анализа (центр или край) или характеристика внутреннего строения (темно- или светло-серые участки) не демонстрируют существенного различия в очертании и характере спектров распределения REE.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерной особенностью цирконов из пегматитов Полмостундовского и Колмозерского месторождений является крайне высокое содержание в них Hf и Li, а также высокий уровень Th, F, Cl, H_2O . Спектры распределения REE для них в большинстве случаев отличаются от типичных спектров распределения REE в цирконах из различных типов магматических и метаморфических горных пород [Hoskin, Schaltegger, 2003]. Для цирконов из пегматитов Полмостундовского месторождения характерны дифференцированные спектры с проявленной отрицательной Eu- и изменчивой по знаку Ce-аномалией. Для циркона из пегматитов Колмозерского месторождения были получены недифференцированные, плоские спектры распределения REE с отсутствующей или отрицательной Ce-аномалией и с изменчивой амплитудой Eu-аномалии. Смена знака аномалии или ее полное исчезновение в пределах одного зерна свойственно цирконам, претерпевшим изменения среды кристаллизации. Плоские спектры, осложненные отрицательными Ce- и Eu-аномалиями, типичны для цирконов гидротермального происхождения [Hoskin, Schaltegger, 2003]. По конфигурации спектров распределения REE исследуемые цирконы подобны высокогафниевому циркону из редкометалльных пегматитов месторождения Васин-Мыльк [Kudryashov et al., 2020]. Это месторождение расположено в северо-западной части зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронье, в непосредственной близости с пегматитами Полмостундовского месторождения. В большей степени сходство спектров относится к цирконам из Полмостундовского месторождения (рис. 4, а). Спектры распределения REE в них имеют наклонный график от LREE к HREE, выраженную Eu-аномалию и проявленную Ce-аномалию разной амплитуды (положительная и отрицательная). По уровню REE цирконы из Полмостундовского месторождения имеют более широкий диапазон содержания как HREE, так LREE.

На дискриминационной диаграмме в координатах $La - Sm_N/La_N$, показывающей степень дифференциации LREE, все исследуемые цирконы и цирконы из пегматитов Васин-Мыльк имеют сближенное положение (см. рис. 4, б). Данная диаграмма призвана разделять циркон магматического и гидротермального генезиса [Hoskin, 2005], а также циркон, кристаллизовавшийся при участии флюидов, названный «пористый» из-за характерного внутреннего строения [Bouvier et al., 2012]. Большинство нанесенных точек состава цирконов занимают положение «пористого» циркона. Все точки состава цирконов из Колмозерского месторождения образуют компактный кластер и полностью занимают положение изме-

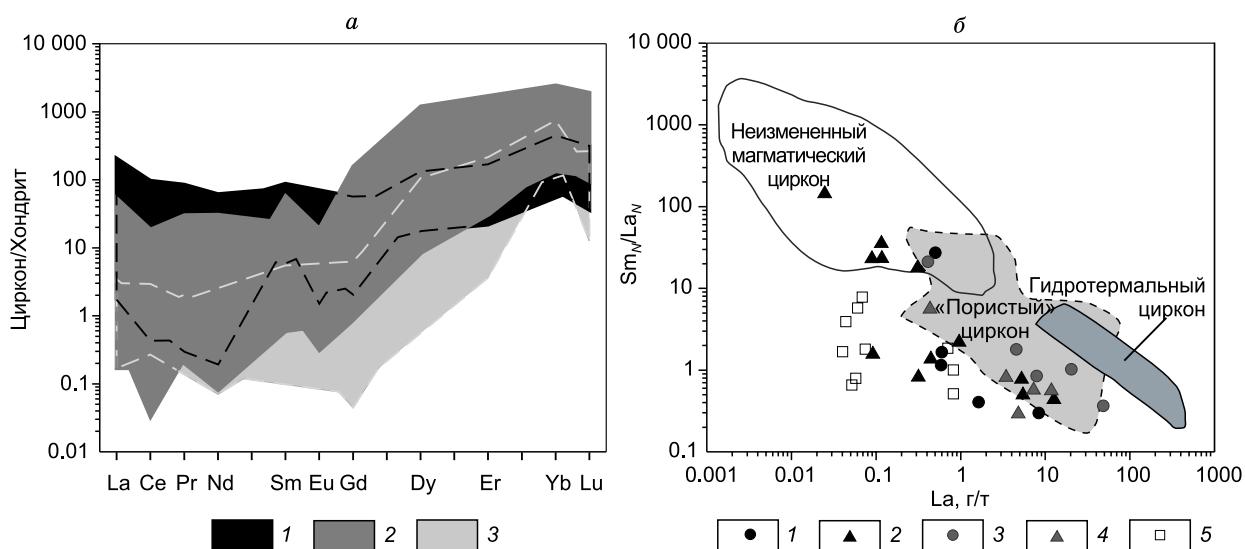


Рис. 4. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI [McDonough, Sun, 1995] (а), и дискриминационная диаграмма для определения генезиса цирконов из пегматитов месторождений Полмостундовское и Колмозерское, из пегматитов Васин-Мыльк [Kudryashov et al., 2020] (б).

Поля составов цирконов приведены в соответствии с [Hoskin, 2005; Bouvier et al., 2012]. а: 1 — POL, 2 — KOL, 3 — Васин-Мыльк; б: 1 — POL центр, 2 — POL край, 3 — KOL центр, 4 — KOL край, 5 — Васин-Мыльк.

ненного «пористого» циркона. Краевые и центральные точки состава цирконов из Полмостундровского месторождения на диаграмме образуют растянутый кластер, занимающий положение как «пористого» циркона, частично выходя за его границы, так и магматического циркона. В поле неизмененного магматического циркона попадают точки состава светлых в BSE краевых зон полмостундровских цирконов. Цирконы из пегматитов Васин-Мыльк имеют близкое положение с цирконами из Полмостундровского месторождения, группируясь рядом с областью «пористого» циркона (см. рис. 4, б).

Более детальные геохимические особенности состава цирконов из рудоносных пегматитов Полмостундровского и Колмозерского месторождений наглядно демонстрируют бинарные графики, приведенные на рис. 5.

В цирконах из Полмостундровского месторождения отмечается наибольший уровень содержания Hf по сравнению с цирконами из пегматитов Колмозерского месторождения (см. рис. 5, а). Максимальное содержание Hf (HfO_2 до 39.21 мас. %) устанавливается в светлых в BSE краевых зонах цирконов, часто осложненных зональностью. В цирконах из Колмозерского месторождения содержание Hf меньшее, но в целом на высоком уровне (HfO_2 до 21.75 мас. %). Содержание Hf во всех исследуемых цирконах не имеет положительной значимой корреляционной связи с содержанием остальных определяемых элементов, что, вероятно, связано с тем, что Hf в структуре циркона занимает позицию главного компонента, изоморфно замещая Zr. В цирконах из Полмостундровского месторождения содержание Hf имеет значимую отрицательную корреляцию только с Y и HREE ($r = -0.49$ и -0.59 соответственно). В составе цирконов из Колмозерского месторождения гафию свойственна отрицательная значимая корреляция со всеми определяемыми элементами ($r = -0.37$ – (-0.81)).

Цирконы из пегматитов Полмостундровского месторождения имеют характерную для циркона сильную положительную корреляцию между Th и U ($r = 0.91$), тем самым образуя линейный тренд на диаграмме Th—U (см. рис. 5, б). Тогда как в цирконах из Колмозерского месторождения корреляция между ними слабая ($r = 0.41$). Точки составов цирконов из Колмозерского месторождения на бинарной диаграмме образуют обособленный кластер, отличаясь от цирконов из Полмостундровского месторождения гораздо более высоким содержанием U (в среднем 2400 и 400 г/т соответственно) и меньшим Th (в среднем 80 и 3700 г/т соответственно, см. табл. 2).

Уровень содержания Li в исследуемых зернах аномально высок (свыше 300—380 г/т), что значительно превышает «нормальный» уровень Li, свойственный циркону. По данным авторов [Ushikubo et al., 2008], в цирконах, кристаллизовавшихся из мантийных источников, содержание Li находится на уровне 2 мг/т, а в цирконах континентальной коры, как правило, в диапазоне 0.1—70.0 г/т. При этом в цирконах из гранитов, мигматитов и особенно из литиевых пегматитов содержание Li может варьировать в диапазоне от 10 до 100 г/т, в редчайших случаях достигает 250 г/т (пегматиты Хардинг (Harding), штат Нью-Мексико, США) [Ushikubo et al., 2008]. В цирконах из Полмостундровского месторождения содержание Li в среднем составляет 148 г/т, достигая значения 327 г/т. Цирконы из Колмозерского месторождения отличаются наибольшим средним содержанием Li (в среднем 257 г/т), при максимально зафиксированном содержании 386 г/т. Стоит отметить, что в краевых зонах исследуемых цирконов содержание Li выше, чем в центральных зонах, примерно в два раза. Кроме того, содержание Li в цирконах из Полмостундровского месторождения коррелирует с такими элементами, как H_2O , F, Nb, Ca, Sr, P, Ba ($r =$ от 0.60 до 0.72). В составе цирконов из пегматитов Колмозерского месторождения Li имеет сильную положительную корреляционную связь с U, Ca, Sr, H_2O , F, Cl ($r =$ от 0.82 до 0.91). Примечательно, что такие элементы входят в повышенных количествах в состав циркона при участии флюида в процессе кристаллизации минерала [Hoskin, 2005; Geisler et al., 2007]. Летучие компоненты, определенные методом SIMS, преимущественно сконцентрированы в краевых зонах и участках изменения цирконов. Зоны изменения, представленные сильногетерогенными (пятнистыми) участками темно-серой окраски в BSE, локализуются в центральных частях большинства исследуемых зерен, что является отражением процесса уравновешивания циркона с остаточным флюидонасыщенным расплавом [Geisler et al., 2007]. Стоит отметить, что растворимость циркона увеличивается в присутствии летучих компонентов и водных флюидов [Geisler et al., 2004; Nasdala et al., 2009]. По среднему содержанию воды и летучих компонентов цирконы из Колмозерского месторождения также являются наиболее обогащенными (F до 1670 г/т, Cl до 1130 г/т, H_2O до 3.67 мас. %). Однако наивысшее содержание этих элементов наблюдается в зерне POL1 из Полмостундровского месторождения (F до 6540 г/т, Cl до 1280 г/т, H_2O до 5.98 мас. %). Столь высокое содержание воды невозможно в ненарушенной структуре циркона. Установлено [Nasdala et al., 2001; De Hoog et al., 2014], что содержание структурной воды в цирконе, как правило, не превышает 1200 г/т. Более высокое содержание воды возможно в случае нарушения структуры циркона, например, в результате метамиктизации или воздействии на него флюидов/флюидонасыщенных расплавов. Так, например, в цирконе, кристаллизовавшемся за счет флюида, обогащенного фтором, вода может занимать более половины структурной позиции Si^{4+} [Caruba et al., 1985]. На диаграммах Li—Ca и Li— H_2O (см. рис. 5, в, г) исследуемые цирконы образуют линейные тренды, которые

накладываются друг на друга, демонстрируя общее закономерное повышение содержания Li с увеличением в них содержания Ca и H₂O соответственно. В цирконах из Колмозерского месторождения в среднем в два раза выше содержание Ca, повышенная концентрация которого в составе циркона косвенно свидетельствует о влиянии флюидов [Geisler et al., 2007].

Содержание Ta в исследуемых цирконах контрастно отличается. Для цирконов из Полмостундовского месторождения содержание Ta имеет высокое значение, достигающее 9280 г/т, тогда как в

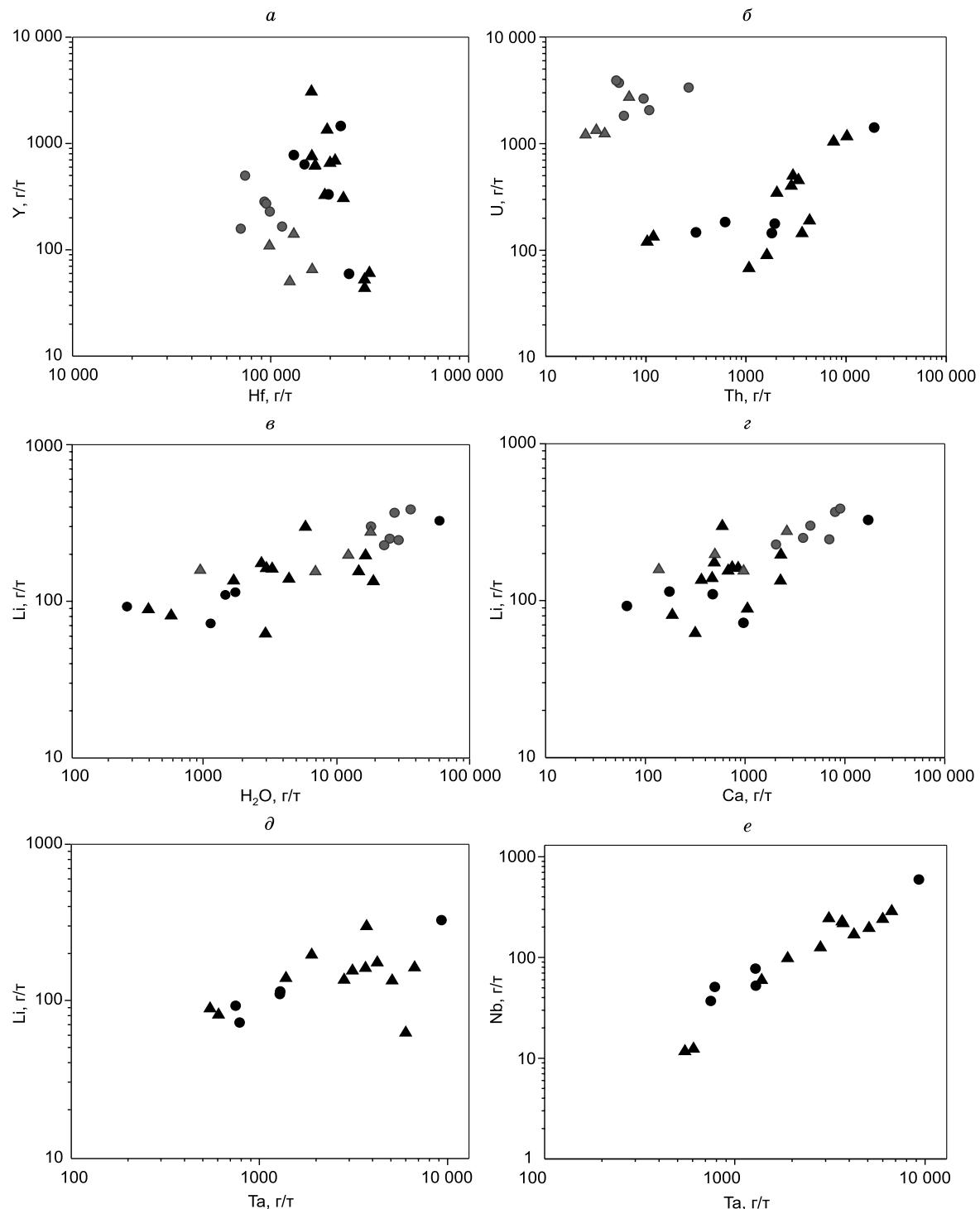


Рис. 5. Соотношение содержания элементов в цирконах: Hf—Y (*a*); U—Th (*b*); H₂O—Li (*c*); Ca—Li (*d*); Ta—Li (*d*); Ta—Nb (*e*).

Диаграммы (*a*—*c*) — для цирконов из пегматитов Полмостундовского и Колмозерского месторождений; диаграммы (*d*—*e*) — для цирконов из пегматитов Полмостундовского месторождения. Усл. обозн. см. на рис. 4, б.

составе цирконов из Колмозерского месторождения Та не присутствует. На диаграмме Та—Li (см. рис. 5, *d*) точки состава цирконов из Полмостундовского месторождения образуют направленный тренд со значимой положительной корреляцией ($r = 0.59$). По содержанию Nb цирконы данных объектов характеризуются соизмеримыми значениями, в среднем 160 и 130 г/т соответственно. На диаграмме Та—Nb (см. рис. 5, *e*) для цирконов из Полмостундовского месторождения прослеживается линейно вытянутый тренд увеличения содержания Та и Nb ($r = 0.94$) от центра к краю, демонстрирующий совместное вхождение этих элементов в состав минерала.

Таким образом, наблюдается тенденция к обогащению краевых зон исследуемых цирконов Hf, Li, F, Cl, H₂O, Ca. При этом в краевых зонах снижается содержание Th, Nb, U, Y, REE и Та (для полмостундовских цирконов), что, вероятно, связано с более ранней кристаллизацией в расплаве минералов редких элементов, таких как группа колумбита, уранинит, торит, монацит, и приводило к истощению остаточного расплава-раствора этими элементами. Отсутствие примесей в краевых зонах ранее отмечалось в цирконах из месторождения Васин-Мыльк [Kudryashov et al., 2020].

Принято считать, что содержание Hf в цирконе отражает уровень его содержания в расплаве и зависит от параметров среды кристаллизации в процессе фракционной дифференциации гранитной магмы [Linnen, Keppler, 2002; Claiborne et al., 2006, 2018]. Так, например, коэффициент распределения Hf зависит от температуры расплава, в результате чего содержание Hf в цирконе повышается при снижении температуры его кристаллизации, что можно наблюдать по отрицательной корреляции между Hf и Ti [Claiborne et al., 2006, 2018; Sawaki et al., 2022]. С помощью термометра «Ti-в-цирконе» [Watson et al., 2006] были оценены температуры кристаллизации цирконов: из пегматитов Полмостундовского месторождения она составляет в среднем около 700 °С как в центральной, так и в краевой зонах; из пегматитов Колмозерского месторождения — около 700 °С для центральных зон и 670 °С — для краевых зон (см. табл. 2). Эти температуры соответствуют температуре циркона, кристаллизующегося из магматического расплава. Корреляция между Hf и Ti в цирконе из Колмозерского месторождения значимая и отрицательная ($r = -0.80$), а в цирконе из Полмостундовского месторождения корреляция отсутствует ($r = -0.04$).

Hf в исследуемых цирконах, как уже указывалась ранее, распределен неравномерно в пределах зерна: краевые зоны, имеющие осцилляционную зональность, значительно более насыщены Hf, чем центральные зоны, часто с признаками изменения состава. На графике соотношения Zr и Hf, в цирконах почти все исследуемые точки состава ложатся в линейно зависимый тренд (рис. 6). В качестве объекта для сравнения были привлечены данные по аномально обогащенным гафнием цирконам, в том числе гафну, из редкометалльных Li-Cs-Ta-пегматитов Васин-Мыльк [Kudryashov et al., 2020]. Еще одним объектом для сравнения могут служить цирконы из редкометалльных Li-Cs-Ta-пегматитов Коктогай (Алтай, Китай) [Zhang et al., 2004; Yin et al., 2013]. Помимо сходной рудной направленности с исследуемыми объектами, в цирконах этих высокодифференцированных пегматитов аналогично проявленна тенденция изменения состава центральных и краевых зон циркона и высокое содержание Hf вплоть до возникновения в породе гафнона [Yin et al., 2013]. Точки состава краевых зон цирконов из Полмостундовского месторождения накладываются на цирконы из пегматитов Васин-Мыльк (см. рис. 6). Точки состава центральных зон цирконов Полмостундовского месторождения группируются вместе с цирко-

нами из Колмозерского месторождения. Цирконы из пегматитов Коктогай имеют самый вариативный тренд по соотношению Zr и Hf.

Поскольку отношение Zr/Hf в цирконе, в случае когда он является единственной Zr-Hf-содержащей фазой в породе, практически равно этому соотношению в расплаве, его можно рассматривать как индикатор степени фракционирования расплава [Černý et al., 1985; Зарайский и др., 2009]. В гранитных породах это соотношение колеблется от 10 до

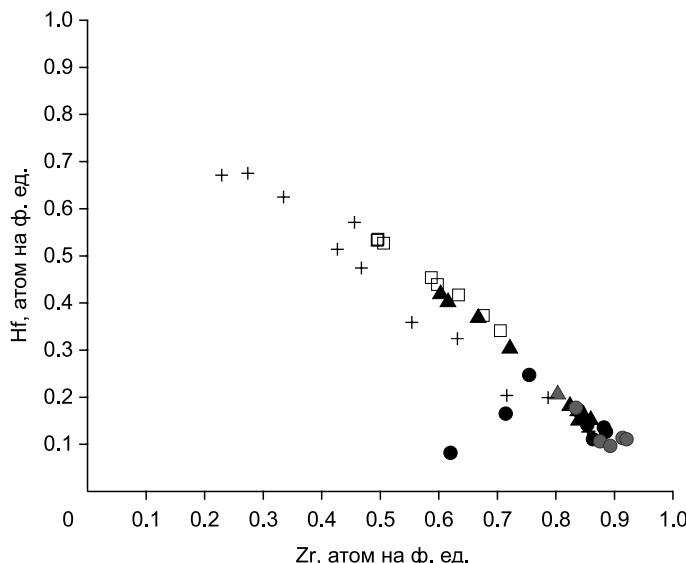


Рис. 6. График зависимости Zr от Hf (атом на формульную единицу) в цирконах из пегматитов месторождений Полмостундовское и Колмозерское, из пегматитов Васин-Мыльк [Kudryashov et al., 2020] и Коктогай [Yin et al., 2013].

1 — Коктогай, остальные усл. обозн. см. на рис. 4, б.

Рис. 7. Тренд фракционирования Zr/Hf в цирконах из пегматитов месторождений Полмостундовское и Колмозерское, из пегматитов Васин-Мыльк [Kudryashov et al., 2020] и Коктогай [Yin et al., 2013].

Усл. обозн. см. на рис. 4, б, 6.

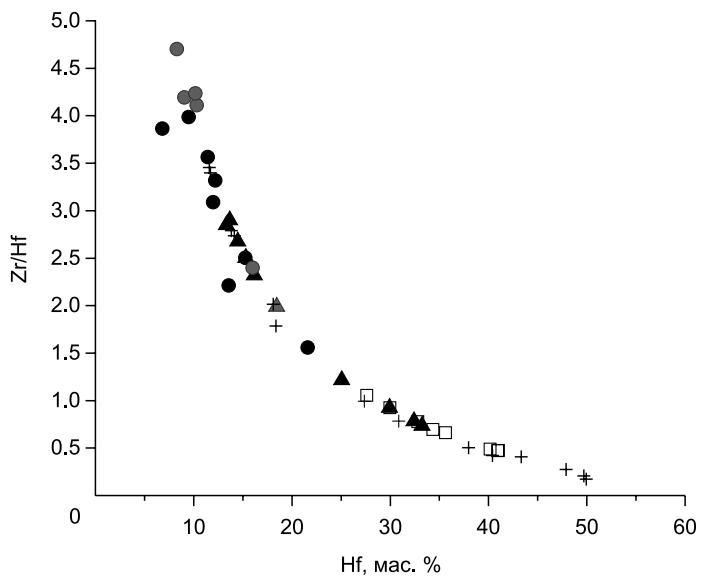
100, преимущественный диапазон — 35—50 [Černý et al., 1985; Pupin, 2000]. В высоко-дифференцированных гранитах и пегматитах соотношение Zr/Hf менее 25 [Pupin, 2000; Wang et al., 1996, 2000]. При этом для циркона континентальной коры отношение Zr/Hf имеет значения приблизительно 36—45, а для цирконов, образованных из мантийных источников, — около 60—68 [Pupin, 2000]. Экспериментально доказано [Linnen, Keppler, 2002; Yin et al., 2013], что повышение индекса насыщения глиноземом (ASI) в силикатных расплавах приводит к снижению Zr/Hf на поздних стадиях кристаллизации. Высокая степень фракционирования расплава приводит к постепенному снижению Zr/Hf отношения в остаточном расплаве [Hoskin, Schaltegger, 2003; Sawaki et al., 2022], в результате на завершающем этапе эволюции расплава кристаллизуются цирконы с низким Zr/Hf отношением. Однако крайне низкое Zr/Hf отношение является результатом не только фракционирования расплава. Например, насыщение расплава фтором и литием (Li-F флюс) увеличивает растворимость Zr и Hf в расплаве [Yin et al., 2013]. Присутствие в расплаве H_2O , F, P, В также способствует фракционированию Zr и Hf в магме [Linnen, Keppler, 2002], понижая температуру кристаллизации, вязкость и плотность расплава. Расплавы, насыщенные данными элементами, могут быть транспортной средой для несовместимых элементов, включая Zr и Hf, что особенно свойственно для пегматитовых расплавов [Černý et al., 1985; London, 1997]. Высокое насыщение летучими компонентами расплавов Полмостундовских пород косвенно подтверждается присутствием в исследуемой пробе слюд, турмалина и повышенным содержанием F и P_2O_5 .

В исследуемых цирконах отношение Zr/Hf крайне мало и составляет всего 0.74—3.99 для цирконов из Полмостундовского месторождения и 1.99—4.70 для цирконов из Колмозерского месторождения. При этом в краевых зонах Zr/Hf отношение наименьшее. График фракционирования Zr/Hf в координатах Hf—Zr/Hf демонстрирует постепенное уменьшение Zr/Hf отношения от центра к краю цирконов (рис. 7). Можно предполагать, что такие низкие значения отношения Zr/Hf вызваны фракционированием Zr/Hf в процессе кристаллизационной дифференциации исходного гранитного расплава. Лишь в наиболее светло-серых зональных каймах, образованных на завершающем этапе кристаллизации циркона, отмечается более резкое изменение, когда молярное содержание Hf/(Zr + Hf) увеличивается вдвое (см. табл. 1). Такую скачкообразную перемену концентрации Hf можно объяснить высокой степенью фракционирования Zr/Hf в остаточном расплаве и дополняющем его влиянием флюидной фазы и высоким уровнем содержания Li в расплаве. При этом цирконы из пегматитов Полмостундовского месторождения имеют более высокую степень фракционирования, аналогичную для цирконов из пегматитов Васин-Мыльк по сравнению с цирконом из пегматитов Колмозерского месторождения. Максимальная степень фракционирования также свойственна цирконам из пегматитов Коктогай.

ВЫВОДЫ

Центральные зоны цирконов из редкометалльных пегматитов Полмостундовского и Колмозерского месторождений образовались в магматическую стадию становления пород, что подтверждают спектры распределения REE в цирконах. Краевые зоны, обогащенные Hf, Li, F, Cl, H_2O , Ca, образовались на более позднем гидротермальном этапе становления пегматитов. Варьирующие конфигурации спектров REE в цирконах обусловлены изменением параметров среды кристаллизации или с кристаллизацией иных акцессорных и (или) рудных минералов. В результате чего LREE вошли в состав иных минеральных фаз и, как следствие этого, Ce-аномалия в цирконах отсутствует.

Высокое содержание в цирконах Li, Hf, Th, Sr, Nb, F, Cl, H_2O и Ta (для цирконов из Полмостундовского месторождения) отражает рудную специфику состава исходного расплава и свидетельствует о высокой степени его флюидонасыщенности.



Пятнистая гетерогенная структура центральных зон цирконов возникла в результате уравновешивания системы циркон—расплав в процессе перераспределения вещества под воздействием остаточного флюида насыщенного расплава. Фракционирование расплава при возросшей в нем роли Hf и увеличивающееся количество летучих и мобильных легких элементов в остаточном расплаве обусловливало обильное вхождение в структуру циркона таких элементов, как Hf, Li, F, Cl, H₂O, что наиболее проявлено в составе краевых зон.

Цирконы из редкometалльных пегматитов Полмостундровского и Колмозерского месторождений кристаллизовались из остаточного высокодифференцированного гранитного расплава. Крайне низкие значения Zr/Hf в исследуемых цирконах можно объяснить совместным влиянием высокой степени фракционирования исходного гранитного расплава и воздействием флюидов, насыщенных летучими элементами, а также высоким уровнем содержания Li в остаточном расплаве на завершающей стадии эволюции пегматитов.

Авторы выражают благодарность Е.Л. Кунаккузину, Е.С. Борисенко и И.А. Коваль (ГИ КНЦ РАН) за участие в полевых работах; С.Г. Симакину и Е.В. Потапову (ЯФ ФТИАН), О.Л. Галанкиной (ИГГД РАН) за помощь в аналитических исследованиях циркона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-17-20002 (<https://rscf.ru/project/22-17-20002/>).

ЛИТЕРАТУРА

Березин А.В., Травин В.В., Марин Ю.Б., Скублов С.Г., Богомолов Е.С. Новые данные о возрасте (U-Pb, Sm-Nd) и P-T-параметрах эклогитизации даек Fe-габбро района с. Гридино (Беломорский подвижный пояс) // ДАН, 2012, т. 444 (6), с. 644—649.

Власов К.А. Принципы классификации гранитных пегматитов и их текстурно-парагенетические типы // Известия АН СССР. Сер. геол., 1961, № 1, с. 8—29.

Вревский А.Б., Львов П.А. Изотопный возраст и гетерогенность источников габбро-анортозитов массива Патчеварек (Кольский полуостров) // ДАН, 2016, т. 469 (2), с. 204—209, doi: [10.7868/S0869565216200202](https://doi.org/10.7868/S0869565216200202).

Гордиенко В.В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Ленинград, Недра, 1970, 240 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1:1000000 (третье поколение). Серия Северо-Карско-Баренцевоморская. Лист R-(35), 36 (Мурманск). СПб, ВСЕГЕИ, 2007, 281 с.

Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М. Систематика гранитных пегматитов // Геология и геофизика, 2003, т. 44 (5), с. 422—435.

Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н., Удоратина О.В., Чевычелов В.Ю. Цирконий-графиевый индикатор фракционирования редкometалльных гранитов // Петрология, 2009, т. 17, № 1, с. 28—50.

Кудряшов Н.М., Мокрушин А.В. Мезоархейский габбро-анортозитовый магматизм Кольского региона: петрохимические, геохронологические и изотопно-геохимические данные // Петрология, 2011, т. 19, № 2, с. 173—189, EDN: NDPBMZ.

Кудряшов Н.М., Удоратина О.В., Калинин А.А., Лялина Л.М., Селиванова Е.А., Гроув М.Дж. U-Pb (SHRIMP-RG) возраст циркона из редкometалльных (Li, Cs) пегматитов месторождения Охмыльк зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья (северо-восток Фенноскандинавского щита) // Записки Горного института, 2022, т. 255, с. 448—454, doi: [10.31897/PMI.2022.41](https://doi.org/10.31897/PMI.2022.41).

Морозова Л.Н. Колмозерское литиевое месторождение редкometалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // Литосфера, 2018, т. 18, № 1, с. 82—98, doi: [10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098](https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098).

Морозова Л.Н., Базай А.В. Сподумен из редкometалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения (Кольский полуостров) // Записки Российского минералогического общества, 2019, т. 148, № 1, с. 65—78, doi: [10.30695/zrmo/2019.1481.06](https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1481.06).

Морозова Л.Н., Зозуля Д.Р., Скублов С.Г. Кольский редкometалльный пегматитовый пояс — важнейший источник стратегического минерального сырья (Li, Be, Nb, Ta, Cs) в России // Разведка и охрана недр, 2024, № 2, с. 36—40, doi: [10.53085/0034-026X_2024_2_36](https://doi.org/10.53085/0034-026X_2024_2_36).

Мультимедийный справочник по минерально-сырьевым ресурсам и горно-промышленному комплексу Мурманской области: цифровой информационный ресурс / Под ред. Ф.П. Митрофанова, А.В. Лебедева. Апатиты, ГИ КНЦ РАН, 2001.

Ранний докембрий Балтийского щита / Ред. В.А. Глебовицкий. СПб, Наука, 2006, 711 с.

Скублов С.Г., Березин А.В., Мельник А.Е., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А., Алексеев В.И. Возраст протолита эклогитов южной части Пежострова, Беломорский пояс: протолит метабазитов как индикатор времени эклогитизации // Петрология, 2016, т. 24, № 6, с. 640—653, doi: [10.7868/S0869590316040051](https://doi.org/10.7868/S0869590316040051).

Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института, 2022, т. 255, с. 455—469, doi: [10.31897/PMI.2022.40](https://doi.org/10.31897/PMI.2022.40).

Скублов С.Г., Левашова Е.В., Мамыкина М.Е., Гусев Н.И., Гусев А.И. Полифазный Белокуринский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона // Записки Горного института, 2024, т. 268, с. 552—575, EDN: RGKCIJ.

Солодов Н.А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1962, 234 с.

Федотова А.А., Бибикова Е.В., Симакин С.Г. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // Геохимия, 2008, № 9, с. 980—997.

Badanina E.V., Sitnikova M.A., Gordienko V.V., Melcher F., Gäbler H.-E., Lodziak J., Syritso L.F. Mineral chemistry of columbite-tantalite from spodumene pegmatites of Kolmozero, Kola Peninsula (Russia) // Ore Geol. Rev., 2015, v. 64, p. 720—735, doi: [10.1016/j.oregeorev.2014.05.009](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.009).

Bouvier A.-S., Ushikubo T., Kita N.T., Cavosie A.J., Kozdon R., Valley J.W. Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: insights from Archean TTGs and sanukitoids // Contrib. Mineral. Petrol., 2012, v. 163, p. 745—768, doi: [10.1007/s00410-011-0697-1](https://doi.org/10.1007/s00410-011-0697-1).

Caruba R., Baumer A., Ganteaume M., Iacconi P. An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: a model of metamict state // Am. Mineral., 1985, v. 70, p. 1224—1231.

Černý P., Ercit S. The classification of granitic pegmatites revisited // Can. Mineral., 2005, v. 43, p. 2005—2026, doi: [10.2113/gscanmin.43.6.2005](https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2005).

Černý P., Meintzer R.E., Anderson A.J. Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites; selected examples of data and mechanisms // Can. Mineral., 1985, v. 23, p. 381—421.

Cherniak D.J., Watson E.B. Diffusion in zircon // Rev. Mineral. Geochem., 2003, v. 53, p. 113—143, doi: [10.2113/0530113](https://doi.org/10.2113/0530113).

Claiborne L.L., Miller C.F., Walker B.A., Wooden J.L., Mazdab F.K., Bea F. Tracking magmatic processes through Zr/Hf ratios in rocks and Hf and Ti zoning in zircons: an example from the Spirit Mountain batholith, Nevada // Mineral. Mag., 2006, v. 70, p. 517—543, doi: [10.1180/0026461067050348](https://doi.org/10.1180/0026461067050348).

Claiborne L.L., Miller C.F., Gualda G.A., Carley T.L., Covey A.K., Wooden J.L., Fleming M.A. Zircon as magma monitor: Robust, temperature-dependent partition coefficients from glass and zircon surface and rim measurements from natural systems // Microstructural geochronology: planetary records down to atom scale. Geophys. Monogr. / Eds. D.E. Moser, F. Corfu, J.R. Darling, S.M. Reddy, K. Tait. Wiley, 2018, p. 1—33, doi: [10.1002/9781119227250.ch1](https://doi.org/10.1002/9781119227250.ch1).

Daly J.S., Balagansky V.V., Timmerman M.J., Whitehouse M.J. The Lapland-Kola orogen: Palaeoproterozoic collision and accretion of the northern Fennoscandian lithosphere // European lithosphere dynamics. Geol. Soc. London Mem. / Eds. D.G. Gee, R.A. Stephenson. 2006, v. 32, p. 579—598, doi: [10.1144/GSL.MEM.2006.032.01.35](https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.2006.032.01.35).

De Hoog J.C.M., Lissenberg C.J., Brooker R.A., Hinton R., Trail D., Hellebrand E., EIMF. Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014, v. 141, p. 472—486, doi: [10.1016/j.gca.2014.06.033](https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.033).

Geisler T., Seydoux-Guillaume A.M., Wiedenbeck M., Wirth R., Berndt J., Zhang M., Mihailova B., Putnis A., Salje E.K.H., Schlüter J. Periodic precipitation pattern formation in hydrothermally treated metamict zircon // Am. Mineral., 2004, v. 89, p. 1341—1347, doi: [10.2138/am-2004-8-924](https://doi.org/10.2138/am-2004-8-924).

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements, 2007, v. 3, p. 43—50, doi: [10.2113/gselements.3.1.43](https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.43).

Geological Society. Fractures, fluid flow and mineralization / Eds. K.J.W. McCaffrey, L. Lonergan, J.J. Wilkinson. London, 1999, v. 155, 337 p., doi: [10.1144/GSL.SP.1999.155.01.22](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1999.155.01.22).

Harley S.L., Kelly N.M. Zircon tiny but timely // Elements, 2007, v. 3, p. 13—18, doi: [10.2113/gselements.3.1.13](https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.13).

Hinton R.W., Upton B.G.J. The chemistry of zircon: Variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 3287—3302, doi: [10.1016/0016-7037\(91\)90489-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90489-R).

Hoskin P.W.O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, v. 69, p. 637—648, doi: [10.1016/j.gca.2004.07.006](https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.006).

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // Rev. Mineral. Geochem., 2003, v. 53, p. 27—62, doi: [10.2113/0530027](https://doi.org/10.2113/0530027).

- Kirkland C.L., Smithies R.H., Taylor R.J.M., Evans N., McDonald B.** Zircon Th/U ratios in magmatic environs // *Lithos*, 2015, v. 212—215, p. 397—414, doi: [10.1016/j.lithos.2014.11.021](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.11.021).
- Kudryashov N.M., Skublov S.G., Galankina O.L., Udaratina O.V., Voloshin A.V.** Abnormally high-hafnium zircon from rare-metal pegmatites of the Vasin-Mylk deposit (the northeastern part of the Kola Peninsula) // *Geochemistry*, 2020, v. 80, 125489, doi: [10.1016/j.geoch.2018.12.001](https://doi.org/10.1016/j.geoch.2018.12.001).
- Levashova E.V., Mamykina M.E., Skublov S.G., Galankina O.L., Li Q.-L., Li X.-H.** Geochemistry (TE, REE, oxygen) of zircon from leucogranites of the Belokurikhinsky Massif, Gorny Altai, as indicator of formation conditions // *Geochem. Int.*, 2023, v. 61, p. 1323—1339, doi: [10.1134/S001670292311006X](https://doi.org/10.1134/S001670292311006X).
- Linnen R.L., Keppler H.** Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 3293—3301, doi: [10.1016/S0016-7037\(02\)00924-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00924-9).
- London D.** Estimating abundances of volatile and other mobile components in evolved silicic melts through mineral-melt equilibria // *J. Petrol.*, 1997, v. 38, p. 1691—1706, doi: [10.1093/petroj/38.12.1691](https://doi.org/10.1093/petroj/38.12.1691).
- McDonough W.F., Sun S.-S.** The composition of the Earth // *Chem. Geol.*, 1995, v. 120, p. 223—253, doi: [10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4).
- Mints M.V.** Paleoarchean and Mesoarchean microcontinents // East European craton: Early Precambrian history and 3D models of deep crustal structure / Eds. K. Condie, F.E. Harvey. Spec. Pap. 510, Boulder, CO, Geol. Soc. Am., 2015, p. 19—32.
- Morozova L.N., Sokolova E.N., Smirnov S.Z., Balagansky V.V., Bazai A.V.** Spodumene from rare-metal pegmatites of the Kolmozero lithium world-class deposit on the Fennoscandian shield: trace elements and crystal-rich fluid inclusions // *Mineral. Mag.*, 2021, v. 85, p. 149—160, doi: [10.1180/mgm.2020.104](https://doi.org/10.1180/mgm.2020.104).
- Morozova L., Zozulya D., Selivanova E., Serov P., Bazai A.** Distribution of trace elements in K-feldspar with implications for tracing ore-forming processes in pegmatites: examples from the world-class Kolmozero lithium deposit, NW Russia // *Minerals*, 2022, v. 12, 1448, doi: [10.3390/min12111448](https://doi.org/10.3390/min12111448).
- Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D.** The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ($ZrSiO_4$) // *Am. J. Sci.*, 2001, v. 301, p. 831—857, doi: [10.2475/ajs.301.10.831](https://doi.org/10.2475/ajs.301.10.831).
- Nasdala L., Krontz A., Wirth R., Vácz T., Pérez-Soba C., Willner A., Kennedy A.K.** The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 1637—1650, doi: [10.1016/j.gca.2008.12.010](https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.010).
- Pupin J.-P.** Granite genesis related to geodynamics from Hf-Y in zircon // *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.*, 2000, v. 91, p. 245—256, doi: [10.1017/S0263593300007410](https://doi.org/10.1017/S0263593300007410).
- Sawaki Y., Asanuma H., Sakata S., Abe M., Ohno T.** Trace-element composition of zircon in Kofu and Tanzawa granitoids, Japan: Quantitative indicator of sediment incorporated in parent magma // *Island Arc*, 2022, v. 31, e12455, doi: [10.1111/iar.12455](https://doi.org/10.1111/iar.12455).
- Skublov S.G., Petrov D.A., Galankina O.L., Levashova E.V., Rogova I.V.** Th-rich zircon from a pegmatite vein hosted in the Wiborg rapakivi granite massif // *Geosciences*, 2023, v. 13, p. 362, doi: [10.3390/geosciences13120362](https://doi.org/10.3390/geosciences13120362).
- Ushikubo T., Kita N.T., Cavosie A.J., Wilde S.A., Rudnick R.L., Valley J.W.** Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 272, p. 666—676, doi: [10.1016/j.epsl.2008.05.032](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.032).
- Wang R.C., Fontan F., Xu S.J., Chen X.M., Monchoux P.** Hafnian zircon from the apical part of the Suzhou granite, China // *Can. Mineral.*, 1996, v. 34, p. 1001—1010.
- Wang R.C., Zhao G.T., Lu J.J., Chen X.M., Xu S.J., Wang D.Z.** Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China // *Mineral. Mag.*, 2000, v. 64, p. 867—877, doi: [10.1180/002646100549850](https://doi.org/10.1180/002646100549850).
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B.** Crystallization thermometers for zircon and rutile // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2006, v. 151, p. 413—433, doi: [10.1007/s00410-006-0068-5](https://doi.org/10.1007/s00410-006-0068-5).
- Yin R., Wang R.C., Zhang A.-C., Hu H., Zhu J.C., Rao C., Zhang H.** Extreme fractionation from zircon to hafnon in the Koktokay No. 1 granitic pegmatite, Altai, northwestern China // *Am. Mineral.*, 2013, v. 98, p. 1714—1724, doi: [10.2138/am.2013.4494](https://doi.org/10.2138/am.2013.4494).
- Zhang A.C., Wang R.C., Hu H., Zhang H., Zhu J.C., Chen X.M.** Chemical evolution of Nb-Ta oxides and zircon from the Koktokay No. 3 granitic pegmatite, Altai, northwestern China // *Mineral. Mag.*, 2004, v. 68, p. 739—756, doi: [10.1180/0026461046850216](https://doi.org/10.1180/0026461046850216).
- Zozulya D., Morozova L.N., Kullerud K., Bazai A.** Nb-Ta-Sn oxides from lithium-beryllium-tantalum pegmatite deposits of the Kolmozero-Voronja belt, NW Russia: Implications for tracing ore-forming processes and mineralization signatures // *Geosciences*, 2024, v. 14, doi: [10.3390/geosciences14010009](https://doi.org/10.3390/geosciences14010009).