

ОКЕАНИЧЕСКИЙ ЦИРКОН КАК ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР

Л.Я. Аранович, Н.С. Бортников, А.А. Борисов

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия*

Приведены результаты исследования морфологии, внутреннего строения и химического состава океанического циркона, которые показывают, что циркон является чутким индикатором происходящих в нижней океанической коре тектонических и физико-химических процессов. Кристаллизация магматического циркона в габброидах не является одномоментной, но происходит на фоне дифференциации материнских расплавов, в тектонически-активной обстановке срединно-океанического хребта (СОХ). Главным геохимическим индикатором процесса кристаллизационной дифференциации, происходящего на фоне остывания магм, является увеличение к краям зерен содержания Hf. Зональность проявлена, но менее ярко, также в магматических цирконах из океанических плагиогранитов (ОПГ), что, по-видимому, связано с более узким температурным интервалом кристаллизации циркона в этих породах. Цирконы ОПГ обеднены REE по сравнению с наименее измененными магматическими цирконами габбро, что, вероятно, обусловлено образованием ОПГ в результате частичного плавления габбро при участии концентрированного водно-солевого флюида — деривата морской воды, а также совместной кристаллизацией циркона и апатита. Высокотемпературные гидротермальные процессы в пределах медленно-спрединговых СОХ приводят к частичной или полной перекристаллизации циркона в результате растворения — переотложения.

Заметно редуцированная цериевая аномалия, а также характерное для измененных цирконов присутствие в преобразованных участках микровключений ксенотима, оксидов или силикатов урана и тория и (иногда) бадделейта свидетельствуют о восстановительном характере и высокой щелочности гидротермального флюида. Эти особенности приобретаются флюидом — дериватом морской воды при циркуляции вблизи осевой зоны хребтов в результате фазовой сепарации в системе $H_2O-NaCl$ и, главным образом, вследствие взаимодействия с абиссальными перидотитами внутренних океанических комплексов.

Оценки растворимости циркона в основных расплавах указывают, что даже близосолидусная кристаллизация циркона очень маловероятна в сухих базальтовых расплавах, но вполне может происходить в дифференциатах глубинных водосодержащих основных магм. Использование геотермометра на основе концентрации Ti в цирконе должно проводиться с осторожностью, и вариации этого параметра могут быть обусловлены, помимо температуры, другими факторами, в особенности в случаях, когда минеральные включения в цирконе указывают на резкую смену условий его роста (растворения). Геотермометр, основанный на распределении Zr и Hf между цирконом и породой, имеет ряд преимуществ по сравнению с индикаторами температуры кристаллизации магматического циркона, основанными на индексе насыщения цирконом и на содержании в нем Ti. Он не зависит от состава расплава и от корректных оценок активности SiO_2 и TiO_2 . Кроме того, реконструкция трендов фракционирования Zr и Hf в ходе кристаллизации циркона из гранитоидных расплавов позволяет оценить температуру, при которой происходило отделение более дифференцированных порций расплава.

Циркон, срединно-океанический хребет, габбро, плагиограниты, геотермометрия.

OCEANIC ZIRCON AS A PETROGENETIC INDICATOR

L.Ya. Aranovich, N.S. Bortnikov, and A.A. Borisov

We present results of a study of the morphology, internal structure, and chemical composition of oceanic zircon, which show that zircon is a sensitive indicator of tectonic and physicochemical processes occurring in the lower oceanic crust. Crystallization of magmatic zircon in gabbroids is not an instantaneous process; it proceeds in the course of differentiation of parental melts in the tectonically active mid-ocean ridge (MOR) setting. The main geochemical indicator of crystallization differentiation during magma cooling is an increase in Hf content toward the zircon grain edge. Zoning is also observed in magmatic zircons from oceanic plagiogranites (OPG), but it is weaker, apparently because of the narrower temperature range of zircon crystallization in these rocks. The OPG zircons are depleted in REE as compared with the least altered magmatic zircons of gabbro, which is probably due to the formation of OPG during the partial melting of gabbro with the participation of concentrated water-salt fluid, a derivate of seawater, and due to the co-crystallization of zircon and apatite. High-temperature hydrothermal processes within slow-spreading MORs lead to a partial or complete recrystallization of zircon as a result of dissolution/redeposition. A significantly reduced cerium anomaly and the presence of microinclusions of xenotime, uranium and thorium oxides or silicates, and, sometimes, baddeleyite in zircon alteration zones indicate a reducing type and high alkalinity of the hydrothermal fluid. The fluid, a derivate of seawater, acquires these features during circulation near the axial zone of ridges as a result of phase separation

in the system $H_2O-NaCl$ and interaction of the fluid with abyssal peridotites of oceanic core complexes. The estimated solubility of zircon in basic melts indicates that even near-solidus crystallization of zircon is highly unlikely in anhydrous basaltic melts but is possible in differentiates of deep-seated hydrous basic magmas. The Ti-in-Zrn geothermometer must be used with caution, because variations in the Ti content in zircon might be controlled not only by temperature but also by other factors, especially when mineral inclusions in zircon testify to a drastic change in its growth (dissolution) conditions. A geothermometer based on the distribution of Zr and Hf between zircon and the host rock has several advantages over indicators of the crystallization temperature of magmatic zircon that are based on the zircon saturation index and the content of Ti in zircon. It does not depend on the composition of melt and on the correct estimates of the SiO_2 and TiO_2 activity. In addition, reconstruction of the Zr and Hf fractionation trends during crystallization of zircon from granitoid melts makes it possible to evaluate the temperature of separation of more differentiated melt fractions.

Zircon, mid-ocean ridge, gabbro, plagiogranites, geothermometry

ВВЕДЕНИЕ

70 лет назад была опубликована монография В.С. Соболева «Введение в минералогию силикатов» [Соболев, 1949], положившая начало одному из наиболее перспективных направлений петрологии — использованию минералов переменного состава для реконструкции физико-химических условий образования кристаллических пород. Основное внимание в монографии было уделено закономерностям изменения состава породообразующих минералов в отношении главных оксидов. Развитие этого направления привело к созданию систем минералогических термометров [Перчук, 1970] и барометров [Аранович, 1991] и к появлению метода многоминеральной геотермобарометрии, основанного на расчетах равновесий с использованием термодинамических баз данных для породообразующих минералов [Berman, Aranovich, 1996; Holland, Powell, 1998; Ревердатто и др., 2017].

В последние годы с внедрением локальных методов геохимического и изотопного анализов акцент исследований смещается в сторону изучения поведения малых и редких элементов, в особенности в акцессорных минералах. Одним из наиболее привлекательных акцессорных минералов является циркон. Циркон может содержать примеси Hf, Y, P, U, Th, Sc, Nb, Ti и REE в количестве от нескольких частей на миллион до 3 мас. % и удерживать их после кристаллизации [Harley, Kelley, 2007], что сделало этот минерал важнейшим источником информации о возрасте и длительности геологических процессов (U–Th–Pb геохронометр), температурах минералообразования, происхождении и преобразовании пород земной коры и эволюции гидротермальных флюидов [Watson, Harrison, 1983; Davis et al., 2003; Hoskin, Schaltegger, 2003; Harley, Kelley, 2007; Grimes et al., 2009, 2015; Аранович и др., 2013, 2015].

Находки циркона в древних, как правило, в той или иной степени метаморфизованных океанических породах — офиолитах [Колман, 1979] — позволили датировать важные этапы геодинамической эволюции регионов [Добрецов, Зоненшайн, 1985; Богданов, Добрецов, 1987; Dobretsov et al., 2003]. Новая глава в изучении циркона открылась после обнаружения этого минерала в горных породах, слагающих современную океаническую кору [Бортников и др., 2005, 2008; Костицын и др., 2009; Grimes et al., 2009; Зингер и др., 2010]. Особый интерес к исследованиям цирконов из пород океанического дна связан с их меньшей изученностью по сравнению с континентальными цирконами. Кроме того, молодой возраст океанических пород и обычно низкие содержания урана и тория в их цирконах позволяют исключить радиационное разрушение (radiation damage) как фактор структурных и геохимических преобразований. Цель предлагаемой статьи — показать возможности использования вариаций состава циркона для оценки условий образования вмещающих океанических пород и их эволюции.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНА

В породах дна океана циркон встречается в основном в разрезах внутренних океанических комплексов (ВОК), широко развитых в медленно-спрединговых хребтах, в частности в Срединно-Атлантическом (САХ). Как известно, ВОК представляют собой выходы на поверхность дна в той или иной степени измененных пород океанической литосферы, главным образом ультрабазитов и габброидов, с редкими жилами и небольшими телами полевошпатовых богатых кремнеземом пород, которые часто обозначают общим термином «океанические плагиограниты» (ОПГ) [Coleman, Peterman, 1975; Колман, 1979; Searle, 2013; Ciazela et al., 2015]. Приводимые ниже данные основаны на изучении цирконов из пород САХ в пределах $5-13^\circ$ с.ш. [Бортников и др., 2008; Аранович и др., 2010, 2013, 2015, 2017].

Характерные морфологические разновидности цирконов представлены на рис. 1. **Магматические цирконы габброидов** обычно встречаются в виде удлинённых ксеноморфных зерен (см. рис. 1, а), тогда как идиоморфные и субидиоморфные кристаллы с четко выраженным зонально-секториальным

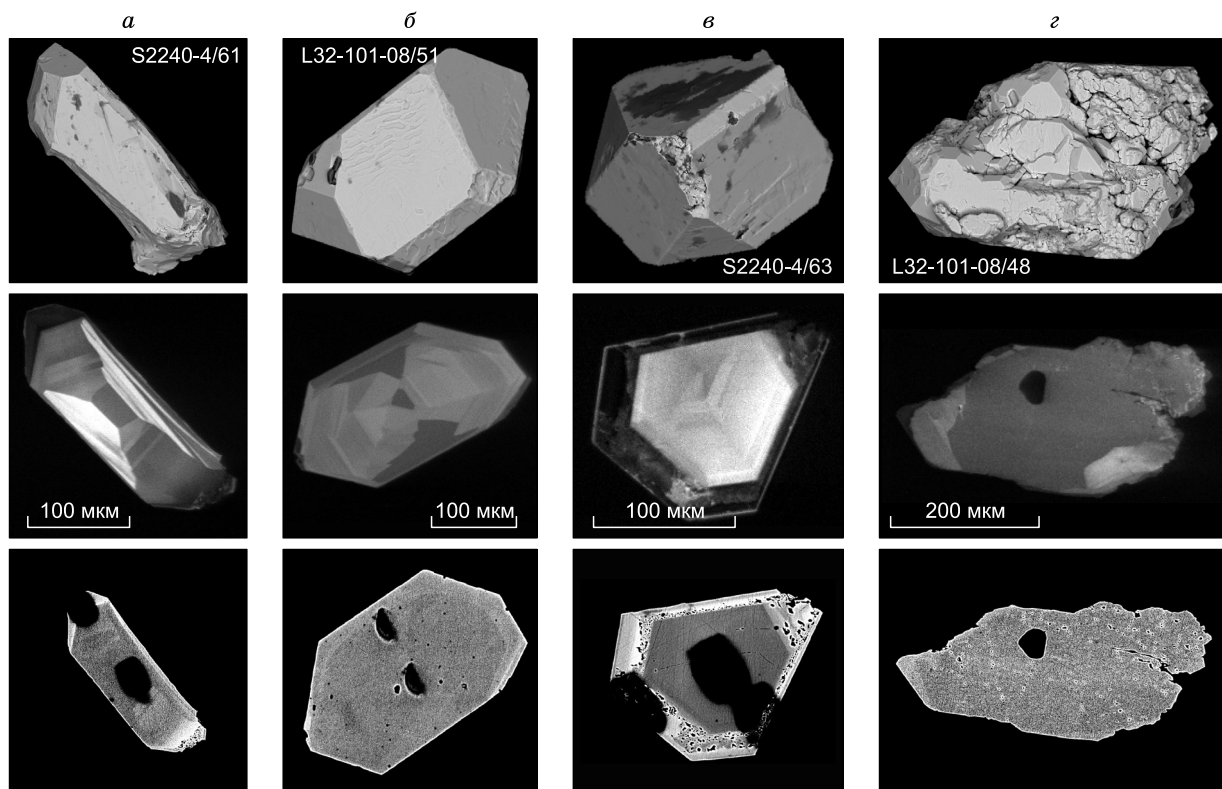


Рис 1. Примеры внешней формы (верхний ряд), катодолюминесцентных изображений (CL, средний ряд) и фото в режиме BSE (нижний ряд) цирконов из пород САХ:

а — магматические из габброидов; *б* — магматические из ОПГ; *в* — гидротермально измененные из габброидов; *г* — гидротермально измененные из ОПГ.

строением в габброидах весьма редки. **Магматические цирконы ОПГ** (см. рис. 1, *б*) по внешним особенностям представляют прозрачные, бесцветные идиоморфные кристаллы с гладкой поверхностью призм и пирамид. Как правило, они более изометричны, чем цирконы из габброидов. В катодолюминесценции (CL) эти цирконы характеризуются тонкозональным, секториальным или неоднородным внутренним строением.

Гидротермально измененные цирконы. Магматические цирконы из габброидов и ОПГ в той или иной степени подвергаются поздним изменениям, о чем свидетельствует резорбция граней кристаллов с образованием колломорфных, или пористых, структур. Даже наиболее совершенные гипидиоморфные зерна с отчетливой осцилляторной (магматической) зональностью по краям часто замещаются пористыми участками (см. рис. 1, *в*). В некоторых зернах первично-магматическая структура почти стерта или полностью отсутствует (см. рис. 1, *г*). Образование пористых агрегатов и зерен циркона обычно связывают с гидротермальным процессом [Бортников и др., 2008; Grimes et al., 2009; Аранович и др., 2010, 2013].

Главной геохимической особенностью океанских цирконов, пожалуй, является то, что все они независимо от типа вмещающих пород, морфологических особенностей зерен и степени вторичных преобразований обладают сходным профилем содержаний редкоземельных элементов (REE). Этот профиль характеризуется плавным ростом от легких REE к тяжелым, с более или менее ярко выраженной положительной аномалией Ce и отрицательной — Eu (рис. 2), т. е. обладает чертами, характерными для цирконов магматических пород континентальных и океанических областей [Hoskin, Schaltegger, 2003; Grimes et al., 2015]. Такое постоянство качественных REE-характеристик магматических цирконов обусловлено, с одной стороны, кристаллохимическими (энергетическими) особенностями циркона, а с другой, — как правило, отсутствием в магматических ассоциациях породообразующих минералов, конкурирующих с цирконом за REE, кроме плагиоклаза, совместной (или более поздней) кристаллизацией с которым объясняется отрицательная аномалия Eu в цирконе. О том, что именно присутствие в минеральной ассоциации плагиоклаза, а не окислительно-восстановительные условия кристаллизации является определяющим фактором отрицательной Eu-аномалии, говорит и то, что в спектрах REE цирконов

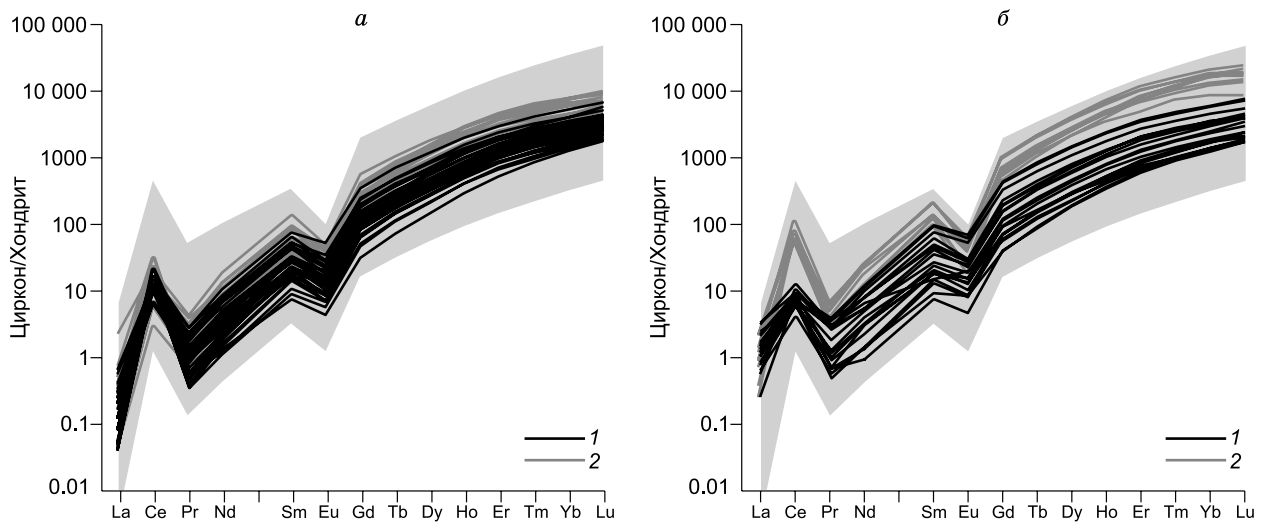


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в цирконах:

а — магматические цирконы из габброидов (1) и ОПГ (2); *б* — гидротермально измененные (1) и с пористыми оболочками (2). Серое поле — спектры континентальных магматических цирконов, по [Hoskin, Schaltegger, 2003]. Нормализация на содержание REE в хондрите CI, по [McDonough, Sun, 1995].

из эклогитов, кристаллизовавшихся в присутствии граната, отрицательная Eu-аномалия часто не наблюдается [Rubatto, 2002; Liati et al., 2009; Скублов и др., 2011].

Качественное сходство спектров REE цирконов указывает на то, что основным «строительным материалом» для всех морфологических разновидностей зерен являлся циркон, кристаллизовавшийся из расплава. Однако особенности собственно магматического этапа кристаллизации и постмагматических преобразований отчетливо проявляются в количественных соотношениях содержаний главных изоморфных примесей, REE и других редких элементов.

Цирконы, выделенные из прожилков ОПГ, часто отличаются от наименее измененных цирконов из вмещающих прожилки габброидов пониженным содержанием REE, причем обеднение тяжелыми REE более контрастно, чем легкими (рис. 3). Если бы кислый расплав, из которого кристаллизовались цирконы ОПГ, являлся продуктом дифференциации или дегидратационного плавления амфиболсодержащего габбро, как предложено, например, в [Кюерке et al., 2004], следовало бы ожидать обогащения этих цирконов REE. Выявленное обеднение REE возможно в том случае, если выплавление ОПГ за счет габброидов происходило при участии концентрированного водно-солевого флюида [Аранович и др., 2010; Силантьев и др., 2010; Pertsev et al., 2015], который способен заметно экстрагировать REE из гранитных расплава [Луканин и др., 2010; Mannig, Aranovich, 2014]. При этом рассолы экстрагируют тяжелые REE сильнее, чем легкие [Reed et al., 2000; Mannig, Aranovich, 2014], что также хорошо соответствует наблюдаемой тенденции (в целом отрицательный наклон спектров REE от La к Lu на рис. 3).

Важными геохимическими отличиями гидротермально преобразованных цирконов, встречаемых повсеместно и в габбро, и в ОПГ, являются повышенные содержания La, уменьшение $(Sm/La)_N$ отношения и величины цериевой аномалии (Ce_N/Ce^*) (рис. 4). Эти отличия, неоднократно отмечавшиеся в литературе [Hoskin, Schaltegger, 2003; Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Каулина и др., 2011; Аранович и др., 2013, 2017], позволяют выявить, хотя бы качественно, некоторые особенности гидротермальных флюидов, взаимодействующих с породами нижней океанической коры

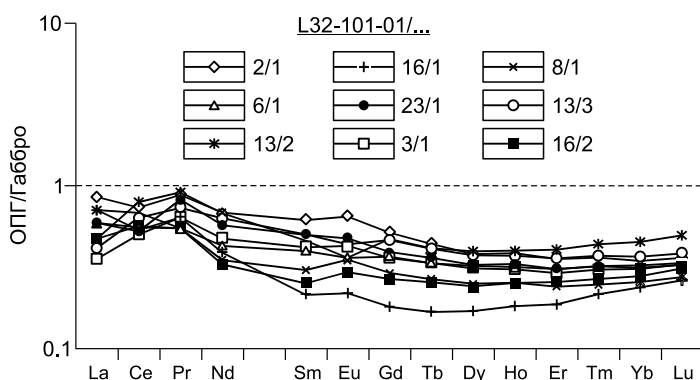


Рис. 3. Спектры REE цирконов из прожилков ОПГ, нормализованные на средний состав наименее измененных зерен из вмещающих их габброидов.

Аналитические данные по [Аранович и др., 2017].

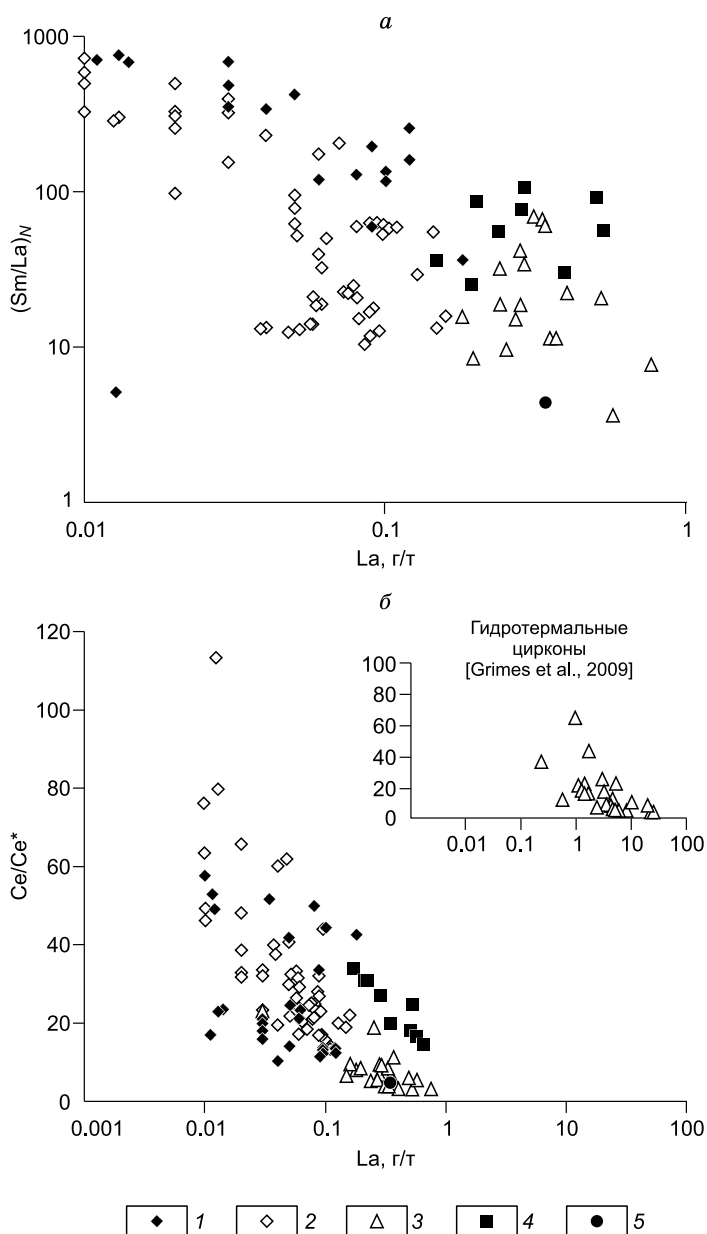
Рис. 4. Дискриминационные геохимические диаграммы $(Sm/La)_N$ —La и Ce/Ce*—La для цирконов с магматической внутренней структурой.

1 — габбро, 2 — ОПГ, 3 — гидротермально измененные цирконы, 4 — цирконы с пористыми внешними зонами, 5 — гидротермально измененное зерно циркона П1028-1, по данным [Аранович и др., 2013]. На врезке — данные [Grimes et al., 2009].

в пределах медленно-спрединговых хребтов.

Привнос LREE, в первую очередь La, не мог осуществляться непосредственно флюидом — дериватом морской воды. Даже при 10-кратном концентрировании морской воды, вследствие фазовой сепарации и реакций гидратации на более высоких горизонтах океанической коры [Bischoff, Pitzer, 1985; Силантьев и др., 2010; Аранович и др., 2010, 2013; Pertsev et al., 2015], образующийся флюид может содержать лишь очень незначительное количество REE [de Vaar et al., 1985]. Однако такой флюид, реагируя с материнскими породами, вызывает замещение магматических породообразующих минералов — субкальциевого авгита, роговой обманки и основного плагиоклаза, содержащих значительные количества легких REE, соответственно гидротермальными диопсидом, тремолит-актинолитом и кислым плагиоклазом, обедненными этими элементами [Bea, 1996; Coogan et al., 2001; Аранович и др., 2013]. Дополнительным источником LREE мог служить апатит, растворимость которого в концентрированных водно-солевых растворах примерно на 1—2 порядка выше, чем в чистой воде [Antignano, Manning, 2008; Manning, Aranovich, 2014].

Редуцированная цериевая аномалия (см. рис. 4) отчасти обусловлена значительным повышением концентраций соседних с Ce элементов — La и Pr. Однако часто наблюдается и снижение абсолютного содержания Ce [Grimes et al., 2009; Каулина и др., 2011; Аранович и др., 2013, 2017]. Церий преимущественно входит в структуру циркона в виде иона Ce^{4+} , который намного более совместим в цирконе, чем Ce^{3+} и другие LREE, поскольку и по формальному заряду, и по радиусу в восьмерной координации (0.97 Å) он близок к иону Zr^{4+} (0.84 Å). Поэтому величина цериевой аномалии и в особенности абсолютное содержание Ce в цирконе во многом зависят от отношения Ce^{4+}/Ce^{3+} , которое, в свою очередь, контролируется летучестью кислорода [Burnham, Berry, 2012; Trail et al., 2012], т. е. окислительно-восстановительными условиями среды. Таким образом, низкие значения величины цериевой аномалии и концентрации Ce в гидротермально измененном цирконе свидетельствуют о восстановительных свойствах флюида. Эти свойства могут приобретаться флюидом — дериватом морской воды при реакциях серпентинизации абиссальных перидотитов, широко представленных в разрезах внутренних океанических комплексов медленно-спрединговых хребтов [Ciazela et al., 2015]. Как обсуждалось в [Pertsev et al., 2015], при серпентинизации 1 моль оливина поглощается от 1 до 2 моль H_2O и выделяется от 0.1 до 1 моль H_2 , что приводит к увеличению солености флюида и концентрации в нем водорода. Активность H_2 («термодинамическая концентрация») при этом возрастает еще существенней, поскольку смесь H_2O — H_2 характеризуется значительным положительным отклонением от идеальности [Аранович, 2013], которое должно еще больше усиливаться в присутствии NaCl.



ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА

Изучение циркона предоставляет уникальную возможность определять одновременно возраст и температуру кристаллизации минерала, а в некоторых случаях и проследить термальную эволюцию пород. Были предложены три подхода к использованию циркона как геотермометра: по валовому содержанию Zr в магматических породах известного в отношении главных оксидов состава [Watson, 1979; Watson, Harrison, 1983; Boehnke et al., 2013; Borisov, Aranovich, 2019]; по содержанию Ti в цирконе [Watson, Harrison, 2005; Ferry, Watson, 2007]; по распределению Zr и Hf между цирконом и магматической породой [Аранович, Бортников, 2018].

Температура насыщения магм цирконом. Эти оценки основаны на экспериментальных данных по реакции растворения/кристаллизации циркона (Zr_m) в расплавах (m) различного состава, которую можно схематически описать:



Из условий равновесия реакции (1) следует:

$$\ln a_{ZrO_2^m} = -\Delta G^\circ(1)/RT - \ln a_{SiO_2^m}, \quad (2)$$

где $\Delta G^\circ(1)$ — свободная энергия Гиббса реакции (1), T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная, a_i^m — активности соответствующих оксидов в расплаве.

В работе [Boehnke et al., 2013] путем статистической обработки многочисленных экспериментов по кристаллизации циркона из кислых расплавов было получено эмпирическое уравнение, близкое по форме к (2):

$$\ln((Zr^m, \text{г/т})) = 14.61 - 1.16(M - 1) - 10108/T, \quad (3)$$

в котором эмпирический параметр $M = (Na + K + 2 Ca)/(Al \cdot Si)$ отражает вариации состава расплавов (т. е. качественно соответствует вариациям $a_{SiO_2^m}$ в (2)).

Недавно в работе [Borisov, Aranovich, 2019] растворимость Zr была определена в синтетических расплавах, по составу сильно отличающихся от гранитов и характеризующихся индексом M от 0 (отсутствие щелочей и Ca) до 3.5, в диапазоне температур 1150—1500 °С. Совместная обработка этих экспериментов и литературных данных [Ellison, Hess, 1986; Boehnke et al., 2013; Gervasoni et al., 2016] (всего 129 экспериментальных точек) позволила получить новое уравнение растворимости Zr в силикатных расплавах, пригодное для использования в широком интервале температур (от 700 до 1500 °С), состава расплавов (от кислых до основных) и концентрации Zr (от 100 до 61370 г/т):

$$\lg Zr^m (\text{г/т}) = 4.322B - 4338.8/T(\text{K}) + 6.456, \quad (4a)$$

$$B = 0.14(X_{TiO_2}/X_{SiO_2}) + 1.3(X_{CaO}/X_{SiO_2}) + 1.5(X_{Na_2O}/X_{SiO_2}) - 4.5(X_{K_2O}/X_{SiO_2}) - \\ - 2.7(X_{Al_2O_3}/X_{SiO_2})^2 + (X_{MgO}/X_{SiO_2})^2 - 3.7(X_{CaO}/X_{SiO_2})^2 + 75(X_{K_2O}/X_{SiO_2})^2, \quad (4b)$$

где X_i — мольные доли оксидов в расплаве. Уравнение (4) намного более точно, чем (3), описывает растворимость циркона в расплавах, заметно отличающихся по составу от гранитов, и, таким образом, позволяет более надежно оценить температуру и саму возможность кристаллизации циркона в основных и средних магматических породах. В качестве примера на рис. 5 приведены расчеты по (4) содержания Zr^m , необходимые для начала кристаллизации циркона из «сухого» расплава MORB при 1 атм (см. рис. 5, а), и при фракционной кристаллизации оливин-нормативного толеитового базальта с первичным содержанием H_2O 3 мас.% в интервале температуры 1170—700 °С при 0.7 ГПа (см. рис. 5, б). При построении диаграмм на рис. 5 использовались составы расплавов в отношении главных оксидов, определенные при соответствующих значениях температуры, по [Grove et al., 1992] (см. рис. 5, а) и [Nandedkar et al., 2014] (см. рис. 5, б).

На рисунке 5, а видно, что для кристаллизации циркона из сухих расплавов типа MORB даже при близкосолидусной температуре 900 °С необходимо содержание Zr (750 г/т), в разы превышающее его обычные концентрации в основных породах (порядка 100—300 г/т) [Gale et al., 2013]. Следовательно, кристаллизация фенокристов циркона при остывании близповерхностных (почти сухих) базальтовых расплавов невозможна. Напротив, при глубинной кристаллизации водосодержащего габбро циркон вполне может образоваться в субликвидусе (см. рис. 5, б). Это происходит, когда состав остаточного расплава в отношении главных оксидов и содержание в нем Zr соответствуют насыщению по уравнению (4). При более или менее фиксированном тренде эволюции расплава в отношении главных компонентов (этот тренд обозначен серыми кружками на рис. 5, б) и заданном исходном содержании Zr (100 г/т) конкретные параметры — температура (и, соответственно, степень кристаллизации расплава) и концентрация Zr — зависят от того, насколько интенсивно происходит накопление в расплаве Zr. Если допустить, что Zr практически не входит в породообразующие магматические минералы (валовой коэф-

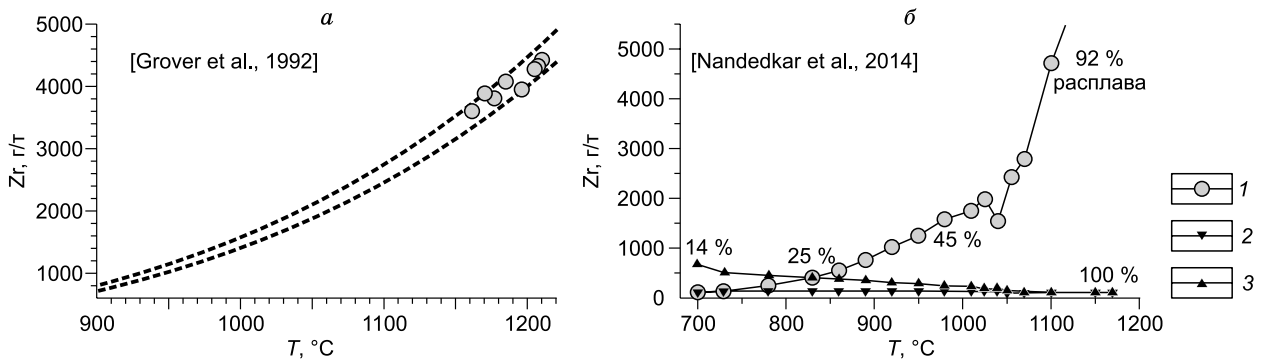


Рис. 5. Растворимость Zr в основных расплавах (серые кружки) при их кристаллизации в сухих условиях при 1 атм (а) и в присутствии H₂O при 0.7 ГПа (б), рассчитанная по уравнению (4).

1 — растворимость циркона; 2, 3 — линии накопления Zr в остаточном расплаве, рассчитанные для начального содержания Zr = 100 г/т и D (расплав/Zrn) = 0.7 (2) и 0.01 (3). Координаты точек пересечения линий соответствуют условиям начала кристаллизации Zrn.

коэффициент разделения циркония между расплавом и минералами, $D_{Zr} = 0.01$), кристаллизация циркона может начаться при $T = 830\text{—}850$ °С, когда доля расплава составляет около 25 %. В случае более совместимого поведения Zr ($D_{Zr} = 0.7$) насыщение по циркону достигается при значительно более низких температуре (700—730 °С) и доле расплава (около 14 %; см. рис. 5, б).

Приведенные примеры показывают, что следует с большой осторожностью относиться к находкам циркона в изверженных основных и средних породах, поскольку они могут оказаться не фенокристаллами, кристаллизовавшимися в материнской магме, а ксенокристаллами, захваченными магмой из боковых пород при ее подъеме и излиянии на поверхность. В особенности это относится к цирконам из ультраосновных пород. Недавно в журнале «Геология и геофизика» была открыта дискуссия о возможности использования циркона в перидотитах и оливиновых габбро [Краснобаев и др., 2019; Добрецов и др., 2019], которая продолжает спор различных групп исследователей о генезисе цирконов в ультраосновных породах. В одной из пионерских статей по этой проблеме [Bea et al., 2001] авторы прямо указывают на коровое происхождение циркона и связывают его находки в ультраосновных массивах с рециклингом континентальной коры в мантию. Более простой механизм (внедрение тонких прожилков гранитоидов в уже находящиеся в коре холодные гипербазиты) был предложен в [Belousova et al., 2015] на основании детальных геохимических исследований цирконов из офиолитового комплекса Тумут (Австралия). Напротив, другие исследователи настаивают, что «циркон может быть минералом, равновесным с энстатитом и форстеритом и его присутствие в породах основного и ультраосновного состава — закономерное явление» [Краснобаев, Анфилогов, 2014, с. 312]. Мы согласны с авторами последней работы, что равновесие циркона с твердыми фазами форстерита и энстатита вполне возможно. Это прямо следует из фазовой диаграммы $ZrO_2\text{—}MgO\text{—}SiO_2$, построенной для 1427 °С [Pandit, Jacob, 1995]. Очевидно, что в отсутствие фаз, в которых цирконий является более или менее совместимым элементом (таких как силикатный расплав и некоторые оксиды и силикаты [Bea et al., 2006]), циркон или бадделлит вполне могут быть устойчивы, причем конкретная минеральная форма циркония будет зависеть от P - T параметров и химического состава системы. Добрецов с соавторами [2019] экспериментально показали, что в системе $MgO\text{—}SiO_2\text{—}H_2O$ при 1400 °С и 2.5 ГПа циркон полностью замещается смесью бадделлита и оливина. Очень близкий результат (хотя и со значительно отличающимися выводами) получен в экспериментах в сухой системе при 1 атм [Anfilogov et al., 2015] с той лишь разницей, что при отсутствии флюида (т. е. при очень ограниченном массопереносе) замещение исходных зерен циркона не проходит до конца. Однако равновесие циркона с высокотемпературным ультраосновным расплавом при реалистичном для природных составов содержанием Zr (до 200 г/т [Gale et al., 2013]) полностью исключено: эксперименты [Borisov, Aranovich, 2019] предсказывают растворимость циркона при этих условиях на уровне 5—7 мас. % ZrO_2 .

Термометрия по Ti в цирконе. Еще одним очень распространенным методом оценки температуры кристаллизации циркона служит термометрия по содержанию в нем Ti [Watson, Harrison, 2005; Ferry, Watson, 2007]. Этот метод основан на экспериментальной калибровке температурной зависимости концентрации Ti в Zrn в равновесии с кварцем и рутилом, которая описывается реакцией:



В соответствии с ревизией экспериментальных данных [Watson, Harrison, 2005], проведенной Дж. Ферри и Б. Уатсоном [Ferry, Watson, 2007], концентрация Ti в цирконе (Ti, г/т), равновесном с Ru и Qtz, связана с температурой следующим уравнением:

$$\lg(\text{Ti, г/т}) = 5.711 - 4800/T, \text{ К.} \quad (6)$$

Если рутил и кварц отсутствуют, в условия равновесия этой реакции необходимо ввести поправку на пониженные значения активности (a_i) оксидов [Ferry, Watson, 2007; Силантьев и др., 2010; Аранович и др., 2013]:

$$\lg(\text{Ti, г/т}) = 5.711 - 4800/T, \text{ К} - \lg(a\text{SiO}_2/a\text{TiO}_2). \quad (7)$$

Кроме того, поскольку опорные эксперименты по растворимости Ti в Zrn были проведены при давлении $P = 10$ кбар, для пород, образовавшихся при существенно ином значении давления, необходимо ввести поправку. По оценкам [Tailby et al., 2011], объемный эффект реакции (5) составляет в среднем (между 1 атм и 10 кбар) $\Delta V(5) = -1.3$ Дж/(бар·моль), в соответствии с чем выражение (7) преобразуется:

$$\lg(\text{Ti, г/т}) = 5.711 - (4800 + 68(P, \text{ кбар} - 10))/T, \text{ К} - \lg(a\text{SiO}_2/a\text{TiO}_2). \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что даже при одних и тех же значениях P и T содержание Ti в цирконе может существенно варьировать в связи с изменением отношения $a\text{SiO}_2/a\text{TiO}_2$ в породе (расплаве) относительно насыщения кварцем и рутилом (в этом случае $a\text{SiO}_2 = a\text{TiO}_2 = 1$). Значительные вариации концентрации Ti в индивидуальных зернах циркона неоднократно отмечались в литературе [Bin Fu et al., 2008; Ickert et al., 2011].

Важность корректного учета переменного отношения $a\text{SiO}_2/a\text{TiO}_2$ рассмотрим на примере зерна циркона, отобранного из образца океанического габбро П1028-3, детальные данные для которого приведены в [Аранович и др., 2013, рис. 3, зерно 8]. В центре этого зерна, сохранившем отчетливую магматическую структуру, содержится 9.7 г/т Ti, а в пористой краевой зоне — 16.3 г/т. При этом в пористой области появляются очень мелкие включения бадделеита (Bd, ZrO_2). Ассоциация $\text{Zrn} + \text{Bd}$ буферизирует активность SiO_2 . Линия равновесия реакции



рассчитанная на основе термодинамической базы данных [Berman, Aranovich, 1996; <http://twq.petrochronology.org/>] при фиксированном давлении $P = 1$ кбар, показана в координатах температура—активность SiO_2 на рис. 6. На этот рисунок нанесены также линии равновесия других реакций — индикаторов активности кремнезема в основных породах — и линии постоянного содержания Ti в Zrn (в г/т), рассчитанные по уравнению (8) в предположении заданного значения $a\text{TiO}_2 = 0.4$ [Силантьев и др., 2010]. Изоплета 15 г/т пересекает кривую равновесия $\text{Zrn} + \text{Bd}$ в точке с координатами $640^\circ\text{C}/-0.78$ (кружок на рис. 6), что соответствует условиям образования внешних, гидротермально измененных участков циркона, содержащих включения Bd. При этом, несмотря на значительно более низкое содержание Ti в неизменной части зерна, оно вполне могло кристаллизоваться при гораздо более высокой температуре, если начальная активность кремнезема в породе была выше (например, 730°C при $\lg(a\text{SiO}_2) = -0.3$, треугольник на рис. 6). Хотя в целом эти расчеты носят весьма приближенный характер, так как для рассматриваемого образца невозможно количественно оценить значения P и $\lg(a\text{SiO}_2)/a\text{TiO}_2$ в породе, они отчетливо показывают, что использование геотермометра на основе концентрации Ti в Zrn должно проводиться с осторожностью, и вариации этого параметра могут быть обусловлены, помимо температуры, другими факторами, в особенности в случаях, когда минеральные включения в Zrn указывают на резкую смену условий его роста (растворения).

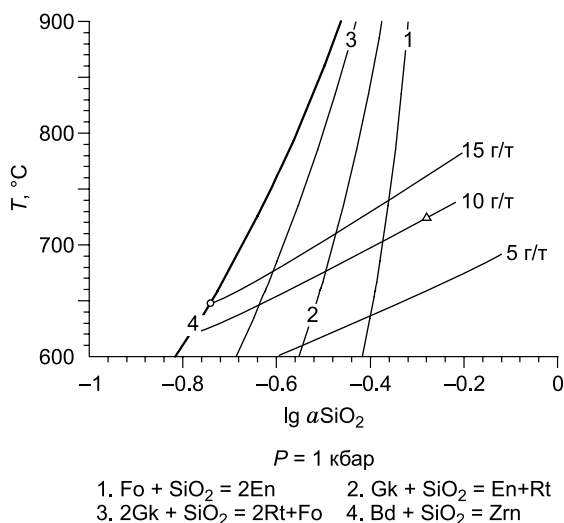
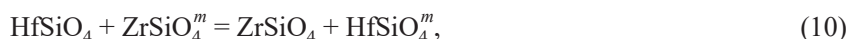


Рис. 6. Расчетные линии минеральных равновесий-индикаторов активности кремнезема в основных породах при $P = 1$ кбар и активности TiO_2 в породе 0.4.

Жирная сплошная кривая — моновариантная линия реакции $\text{Zrn} = \text{Bd} + \text{SiO}_2$. Тонкие кривые — линии постоянной активности минералов (форстерит — 0.77, энстатит — 0.80, гейкилит ($\text{Gk}, \text{MgTiO}_3$) — 0.15). Тонкие линии — изоплеты содержания Ti в Zrn (г/т). Кривая равновесия реакции (2) показана для его метастабильной части. Пояснения см. в тексте.

Zr—Hf геотермометр для магматических цирконов. Магматический циркон обычно содержит от 0.5 до 5 мас. % HfO₂ [Hoskin, Schaltegger, 2003], т. е. является твердым раствором циркона и гафнона (Hfn, HfSiO₄). В литературе неоднократно отмечалось систематическое уменьшение Zr/Hf отношения от центров к краям индивидуальных зерен циркона из магматических пород [Claiborne et al., 2010; Wang et al., 2010; Padilla et al., 2016; Аранович и др., 2017], а также от более основных к более кислым породам дифференцированных континентальных магматических серий [Barth, Wooden, 2010; Claiborne et al., 2010; Padilla et al., 2016]. Кроме того, в ряде работ [Grimes et al., 2009; Barth, Wooden, 2010; Claiborne et al., 2010] установлена отрицательная корреляция между Zr/Hf отношением и содержанием Ti в цирконе, которое является индикатором, хотя и очень приблизительным (см. выше), температуры кристаллизации минерала. На первый взгляд, эти закономерности выглядят парадоксальными, поскольку Zr и Hf — элементы, очень близкие по своим кристаллохимическим свойствам (формальный заряд +4; ионные радиусы в восьмерной координации 0.83 и 0.84 Å соответственно [Shannon, 1976]) и поэтому должны очень слабо фракционировать в процессах глубинного петрогенеза [Taylor, McLennan, 1985]. Однако они становятся понятными, если учесть, что при кристаллизации из магматического расплава наиболее совместимым элементом в цирконе является сам Zr, т. е. обменная реакция:



где m — силикатный расплав, заметно смещена вправо. На это указывают экспериментальные данные по растворимости циркона и гафнона в силикатных расплавах [Ellison, Hess, 1986; Linnen, Kepler, 2002], по распределению Zr и Hf между цирконом и расплавом [Rubatto, Hermann, 2007], а также теоретические оценки коэффициентов разделения Zr и Hf в системе циркон—силикатный расплав на основе модели решеточных деформаций [Blundy, Wood, 2003].

Условия равновесия обменной реакции (10) соответствуют

$$RT \ln K(10) + \Delta G^0(10) = 0. \quad (11)$$

Константу реакции можно представить как

$$K(10) = \frac{X_{\text{Zr}}^s X_{\text{Hf}}^m}{X_{\text{Zr}}^m X_{\text{Hf}}^s} \cdot \frac{\gamma_{\text{Zr}}^s \gamma_{\text{Hf}}^m}{\gamma_{\text{Zr}}^m \gamma_{\text{Hf}}^s} = K_d K_\gamma, \quad (12)$$

где $K_d = \frac{X_{\text{Zr}}^s X_{\text{Hf}}^m}{X_{\text{Zr}}^m X_{\text{Hf}}^s}$ — коэффициент распределения Zr и Hf между Zrn (s) и расплавом, X_i^j — мольная доля

компонентов в фазах, а K_γ — произведение коэффициентов активности (γ_i^j) соответствующих частиц.

Поскольку кристаллохимические свойства Zr и Hf очень близки, можно с уверенностью предположить, что твердый раствор Zrn-Hfn близок к идеальному. Даже если это не так, то в узком диапазоне концентраций Hf, характерном для природных магматических цирконов, в приближении регулярного раствора разность (при $T = \text{const}$)

$$RT (\ln \gamma_{\text{Zr}}^s \ln \gamma_{\text{Hf}}^s) = W(X_{\text{Hf}}^s - X_{\text{Zr}}^s) \approx \text{const}, \quad (13)$$

т. е. член, связанный с неидеальностью твердого раствора Zrn-Hfn, входит в виде небольшой поправки в величину $\Delta G^0(10)$ из уравнения (11).

Коэффициенты активности частиц Zrn и Hfn в силикатных расплавах, напротив, должны существенно отличаться от единицы. На это указывает сильная зависимость растворимости циркона и гафнона от состава расплава (рис. 7). При построении рис. 7 в качестве параметра состава расплава использована величина $M = (\text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca})/(\text{Al} \cdot \text{Si})$, где символы элементов обозначают их мольные количества в расплаве, нормированные на сумму мольных количеств [Watson, Harrison, 1983; Boehnke et al., 2013]. На рисунке 7, б видно, что растворимость Zrn, и Hfn возрастает почти на порядок с ростом M в интервале 1—2. При этом наклон линий $d(\ln[\text{MeO}_2])/dM$ для ZrO₂ и HfO₂ практически одинаков для каждого фиксированного значения T (см. рис. 7, а, б), что указывает на близость коэффициентов активности Zrn и Hfn в алюмосиликатных расплавах. Таким образом, в первом приближении можно принять

$\frac{\gamma_{\text{Hf}}^m}{\gamma_{\text{Zr}}^m} = 1$. Тогда (11) упрощается до:

$$RT \ln K_d + \Delta G^{0*}(10) = 0, \quad (14)$$

где $\Delta G^{0*}(10)$, в соответствии с (13), может отличаться на небольшую величину от термодимического значения $\Delta G^0(10)$.

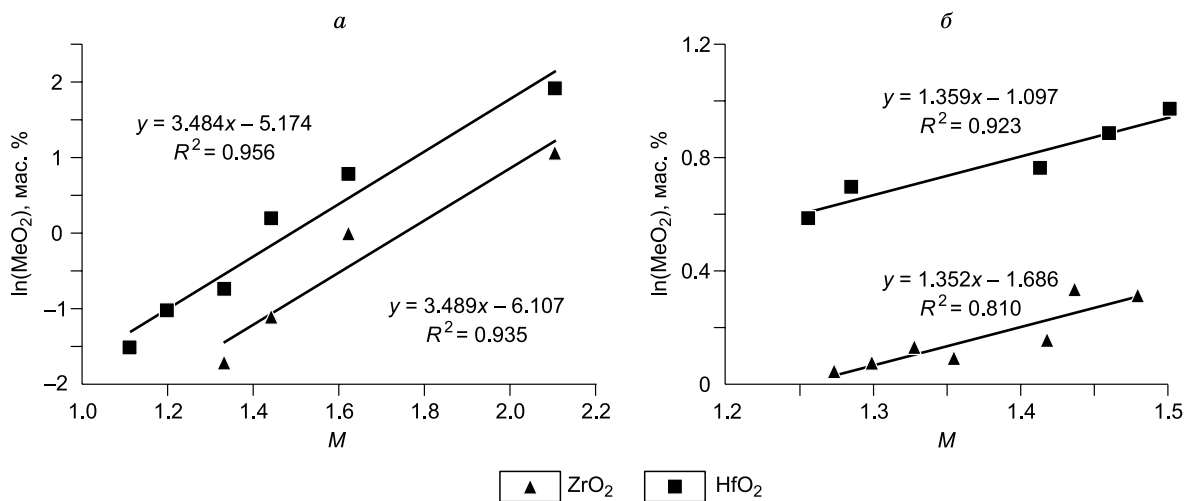


Рис. 7. Зависимость содержания (мас. %) ZrO_2 и HfO_2 от состава расплавов, насыщенных соответственно цирконом или гафнием.

a — 800 °C (по данным [Linnen, Kepler, 2002]); *б* — 1400 °C (по данным [Ellison, Hess, 1986]). На рисунках приведены уравнения линейной зависимости и коэффициенты корреляции.

Калибровка температурной зависимости $\Delta G^{0*}(10)$ была проведена в работе [Аранович, Бортников, 2018] с использованием экспериментальных данных по распределению Zr и Hf между гранитным расплавом и цирконом [Rubatto, Hermann, 2007], а также результатов опытов по растворимости Zrn и Hfn в расплавах различного состава [Ellison, Hess, 1986; Linnen, Kepler, 2002]:

$$\Delta G^{0*}(10) = -12726 + 7.34T. \quad (15)$$

Подстановка (15) в (14) приводит к следующему простому уравнению Zr-Hf геотермометра для цирконсодержащих магматических пород:

$$T = \frac{1531}{\ln K_d + 0.883}. \quad (16)$$

В качестве примера в таблице приведены оценки температуры по геотермометру (уравнение (16)) для образцов магматического комплекса Остерхорн (Austurhorn), Исландия, детально изученных в работе [Padilla et al., 2016]. Концентрацию Zr в цирконе при расчете Zr/Hf отношения принимали постоянной, $[Zr] = 480000$ г/т. Результаты расчетов сопоставлены в таблице с оценками температуры, полученными с использованием индекса насыщения цирконом по уравнению (4). Для относительно богатых кремнеземом пород (образцы с индексом NS в таблице) совпадение оценок температуры по двум методам вполне удовлетворительное, а для габбро (образцы с индексом G в таблице) расчеты по индексу насыщения цирконом дают заниженные оценки. Такое расхождение вполне объяснимо: как обсуждалось выше, валовой состав основных пород не отражает истинного состава того расплава, из которого

Сопоставление значений температуры по Zr—Hf геотермометру (уравн. (16), T , °C) и индексу насыщения цирконом (уравн. (4) $Zrn—T$, °C)

№ зерна Zrn	Zr/Hf, порода	Zr/Hf, Zrn	T , °C (16)	$Zrn—T$, °C
IA-NS-2-4.1	33.01	57.83	787	813
IA-NS-6-2.1	39.48	66.67	815	804
IA-NS-7-15.1	43.41	78.30	766	783
IA-G-1-26.1	35.26	58.14	833	650
IA-G-5-10.1	37.70	73.64	713	697

Примечание. Номера образцов и аналитические данные, по [Padilla et al., 2016; таблицы S1 и S3]. Расчет $Zrn—T$, °C осуществлялся по уравнению (4).

Рис. 8. Фото BSE (а) и вариации содержания Hf (ат. кол.) в зерне циркона вдоль профиля А—Б (б), по [Аранович и др., 2016].

на сравнительно поздней стадии дифференциации кристаллизовался циркон, что сильно сказывается на оценках температуры, основанных на индексе насыщения цирконом. Вполне вероятно также, что при кристаллизации габбро заметное количество Zr и Hf могло входить в породообразующие магматические клинопироксен и амфибол, а также во второстепенные и акцессорные минералы — сфен и ильменит [Bea et al., 2006], вследствие чего валовое отношение Zr/Hf в породе может не отражать его значения в расплаве на момент начала кристаллизации циркона.

Фракционная кристаллизация циркона.

В соответствии с (14) и (15), чем ниже температура, тем больше должно быть различие в Zr/Hf отношении между силикатным расплавом и цирконом. При постоянстве этого отношения в расплаве кристаллизующийся из него на фоне остывания циркон должен был бы становиться все более бедным Hf. Однако природные соотношения, как правило, прямо противоположны — к краям зерен содержание Hf в цирконе возрастает (рис. 8; см. также [Claiborne et al., 2010; Аранович и др., 2017]). Очевидно, это обусловлено уменьшением Zr/Hf отношения в расплаве при фракционной кристаллизации циркона, для описания которого можно использовать уравнение рэлеевского фракционирования в виде

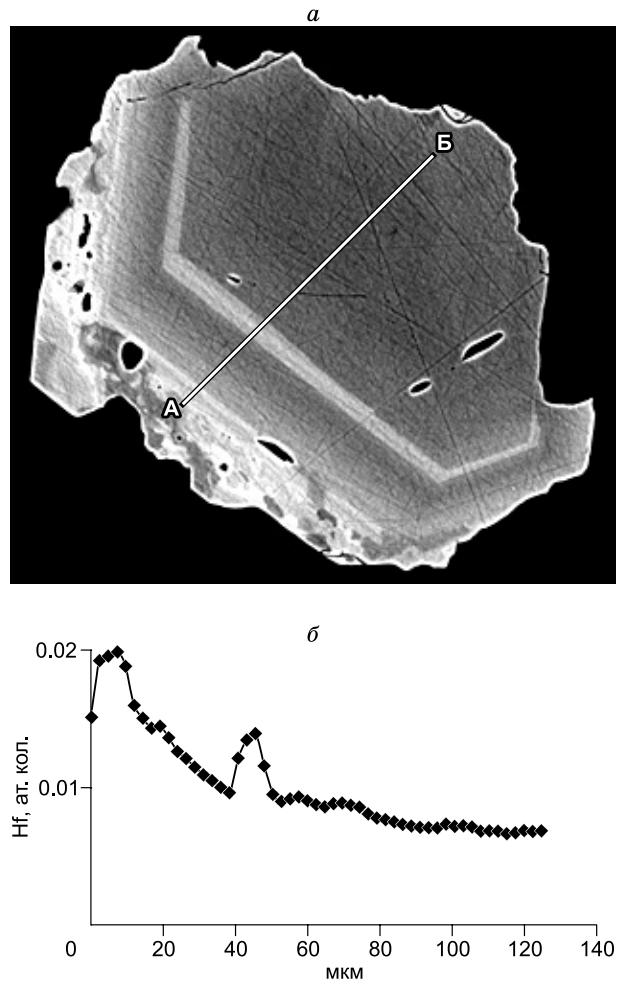
$$C^m = C^{0,m} \times f^{(K_d-1)}, \tag{17}$$

где C^m и $C^{0,m}$ — текущее и начальное значения отношения Zr/Hf в расплаве, а f — доля расплава, из которого кристаллизуется циркон, $0 \leq f \leq 1$. Следует отметить, что величина f не всегда отражает истинную степень кристаллизации силикатных расплавов, а только начало (при $f = 1$) и конец (при $f = 0$) кристаллизации циркона. Циркон начинает кристаллизоваться при достижении индекса насыщения (уравнение (4)), который зависит и от исходной концентрации Zr, и от состава расплава. Поэтому в гранитных расплавах (по крайней мере, нормальной щелочности) циркон является ранней фазой кристаллизации, а в основных расплавах Zrn кристаллизуется на поздних стадиях дифференциации, когда истинная доля расплава существенно меньше единицы. Напротив, завершение кристаллизации циркона может наступить вследствие истощения циркония еще до полного затвердевания расплава, т. е. когда истинная доля расплава больше 0.

Пример расчета по уравнению (17) показан на рис. 9. В качестве исходного значения $C^{0,m}$ использовали аналитические данные [Claiborne et al., 2010, табл. 1] по образцу кумулятивной породы BC101-Z (70.84 мас. % SiO₂) из гранитного батолита Спирит Маунтин, Невада (Spirit Mountain): $C^{0,m} = 39.55$. Цирконы, выделенные из этого образца, очень неоднородны по содержанию Hf и, соответственно, по Zr/Hf отношению [Claiborne et al., 2010, табл. 3]. Для расчета входящего в (17) начального значения K_d использовали самое высокое отношение $(Zr/Hf)^{Zrn} = 65.7$, измеренное в ядре зерна BC101-2.2C [Claiborne et al., 2010, табл. 3]. Рассчитанная по этим составам с помощью (16) температура начала кристаллизации Zrn ($f = 1$), $T_0 = 828$ °С. Кривые трендов состава расплава и циркона (сплошные линии на рис. 9) рассчитаны в предположении, что доля расплава f является линейной функцией T :

$$f = 1 - k(T - T_0), \tag{18}$$

а коэффициент $k = 0.0067$ найден из предположения, что $f = 0$ при температуре $T_{fn} = 680$ °С, которая соответствует солидусу водосодержащего гранита при давлении 2 кбар [Ebadi, Johannes, 1991]. Если



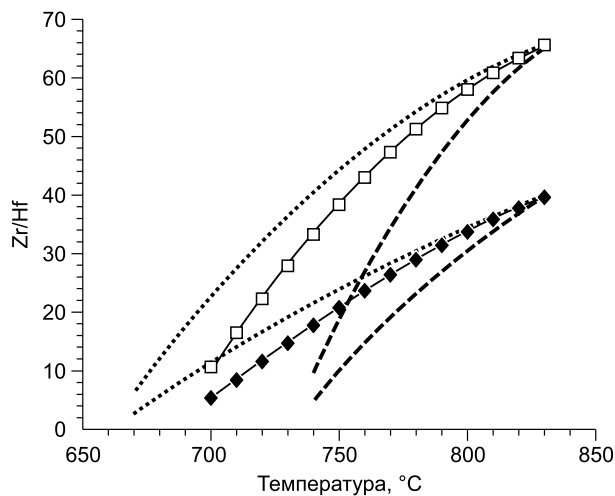


Рис. 9. Тренды изменения Zr/Hf отношения в цирконе (квадраты) и расплаве (ромбы) в ходе фракционной кристаллизации циркона из гранитоидного расплава.

Представлены данные по составам породы и цирконов для обр. BC101-Z [Claiborne et al., 2010]), рассчитанные по уравнению (17) при начальной температуре кристаллизации циркона $T_0 = 830$ °C и конечных температурах $T_{fin} = 680$ (сплошные кривые), 730 (штриховые линии) и 650 °C (пунктирные кривые).

предположить логарифмическую зависимость $f(T)$ при тех же значениях T_0 и T_{fin} , положение кривых на рис. 9 практически не изменится. Поскольку значение T_0 фиксировано, наибольшее влияние на положение кривых фракционирования оказывает оценка величины k , которая, в свою очередь, зависит от T_{fin} . При $T_{fin} = 730$ °C (солидус гранита при давлении 1 кбар) [Ebadi, Johannes, 1991] $k = 0.01$ и кривые эволюции состава обеих фаз становятся круче (штриховые линии на рис. 9), а при $T_{fin} = 650$ °C (солидус гранита при давлении 3—4 кбар) [Ebadi, Johannes, 1991] и $k = 0.0056$ — становятся более пологими (пунктирные линии на рис. 9). Поскольку для гранитоидов величина f примерно соответствует истинной доле расплава, построение кривых, аналогичных рис. 9, позволяет оценить конечную температуру кристаллизации циркона, а для дифференцированных серий — также и температуру, при которой происходило отделение новых порций расплава. Для рассмотренного примера батолита Спирит Маунтин самое низкое отношение Zr/Hf = 32.5 в Zrn кумулятивной породы BC101 определено в зерне BC101-7.2R [Claiborne et al., 2010, табл. 3]. В зависимости от выбранного значения k этому составу соответствует конечная температура кристаллизации циркона 725—760 °C. А в лейкогранитах, представляющих собой наиболее дифференцированные, отделившиеся от основного очага порции расплава, отношение Zr/Hf = 23.57 и 20.46 (образцы SML49Z и LGZ соответственно) [Claiborne et al., 2010, табл. 1]. Используя кривые дифференциации расплава на рис. 9, можно оценить, что температура, при которой отделялись эти расплавы, лежит в интервале 730—780 °C, причем наиболее реалистичным представляется диапазон 740—760 °C (кривые при $T_{fin} = 680$ °C, $k = 0.0067$). Доля расплава при этом составляла 0.4—0.5. Важно отметить, что температуру начала кристаллизации автокристов циркона (т. е. зерен, кристаллизовавшихся непосредственно из расплава лейкогранитов) оценить невозможно, так как в лейкогранитах присутствуют зерна циркона, захваченные из более ранних магматических фаз внедрения (антикристы), характеризующиеся Zr/Hf отношением, близким к цирконам кумулятов [Claiborne et al., 2010, табл. 3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования морфологии, внутреннего строения и химического состава океанического циркона показывают, что циркон является чутким индикатором происходящих в нижней океанической коре тектонических и физико-химических процессов.

Кристаллизация магматического циркона в габброидах не является одномоментной, но происходит на фоне дифференциации материнских расплавов, в тектонически-активной обстановке срединно-океанического хребта. Это приводит к разнообразию его морфологических особенностей, деформаций и отражается в закономерных вариациях химического состава как в пределах одного образца, так и внутри отдельных зерен (зональность). Главным геохимическим индикатором процесса кристаллизационной дифференциации, происходящего на фоне остывания магм, является увеличение к краям зерен содержания Hf, которое часто сопровождается повышением концентраций (U + Th) и (Y + P) [Аранович и др., 2017].

Эта тенденция проявлена также, но значительно менее ярко, в магматических цирконах из ОПГ, что, по-видимому, связано с более узким температурным интервалом кристаллизации циркона в этих породах. Цирконы ОПГ обеднены REE по сравнению с наименее измененными магматическими цирконами габбро, что, вероятно, обусловлено образованием ОПГ в результате частичного плавления габбро при участии концентрированного водно-солевого флюида — деривата морской воды [Силантьев и др., 2010; Аранович и др., 2010, 2013, 2015], а также совместной кристаллизацией циркона и апатита.

Высокотемпературные гидротермальные процессы в пределах медленно-спрединговых срединно-океанических хребтов приводят к частичной или полной перекристаллизации циркона в результате рас-

творения—переотложения, сопряженного с пластическими и хрупкими деформациями вмещающих пород. В геохимическом плане ранние гидротермальные преобразования циркона характеризуются повышением содержания в нем La и других LREE за исключением Ce, содержание которого, напротив, снижается по сравнению с неизменными магматическими разностями. Заметно редуцированная цериевая аномалия, а также характерное для этих цирконов присутствие в преобразованных участках микровключений ксенотима, оксидов или силикатов урана и тория и (иногда) баделейта свидетельствуют о восстановительном характере и высокой щелочности гидротермального флюида. Эти особенности приобретаются флюидом — дериватом морской воды — при циркуляции вблизи осевой зоны хребтов в результате фазовой сепарации в системе $H_2O-NaCl$ и главным образом вследствие взаимодействия с абиссальными перидотитами внутренних океанических комплексов.

Оценки растворимости циркона в основных расплавах указывают на то, что даже близосolidусная кристаллизация циркона очень маловероятна в сухих базальтовых расплавах, но вполне может происходить в дифференциатах глубинных водосодержащих основных магм.

Использование геотермометра на основе концентрации Ti в Zrn должно проводиться с осторожностью, и вариации этого параметра могут быть обусловлены, помимо температуры, другими факторами, в особенности в случаях, когда минеральные включения в Zrn указывают на резкую смену условий его роста (растворения).

Геотермометр, основанный на распределении Zr и Hf между цирконом и породой, имеет ряд преимуществ по сравнению с индикаторами температуры кристаллизации магматического циркона, основанными на индексе насыщения цирконом [Watson, Harrison, 1983; Boehnke et al., 2013; Borisov, Aranovich, 2019] и на содержании в нем Ti [Ferry, Watson, 2007]. Он не зависит от состава расплава и от корректных оценок активности SiO_2 и TiO_2 в нем. Кроме того, реконструкция трендов фракционирования Zr и Hf в ходе кристаллизации циркона из гранитоидных расплавов позволяет оценить температуру, при которой происходило отделение более дифференцированных порций расплава.

Л.Я. Аранович глубоко признателен организаторам за приглашение выступить с докладом на конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика В.С. Соболева. Авторы благодарят академика Н.Л. Добрецова за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению рукописи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-17-00126.

ЛИТЕРАТУРА

Аранович Л.Я. Минеральные равновесия многокомпонентных твердых растворов. М., Наука, 1991, 253 с.

Аранович Л.Я., Бортников Н.С. Новый Zr-Hf геотермометр для магматических цирконов // Петрология, 2018, т. 26, № 2, с. 109—115.

Аранович Л.Я., Бортников Н.С., Серебряков Н.С., Шарков Е.В. Условия образования плагиогранитов впадины Маркова, Срединно-Атлантический хребет, $5^{\circ}52'-6^{\circ}02'$ с.ш. // ДАН, 2010, т. 434, № 3, с. 372—377.

Аранович Л.Я., Зингер Т.Ф., Бортников Н.С., Шарков Е.В., Антонов А.В. Циркон из габброидов осевой зоны Срединно-Атлантического хребта (впадина Маркова, 6° с.ш.): корреляция геохимических особенностей с петрогенетическими процессами // Петрология, 2013, т. 21, № 1, с. 4—19.

Аранович Л.Я., Прокофьев В.Ю., Перцев А.Н., Бортников Н.С., Агеева О.А., Бельтнев В.Е., Борисовский С.Е., Симакин С.Г. Гранитный расплав, обогащенный K_2O , в Срединно-Атлантическом хребте на $13^{\circ}34'$ с.ш.: состав и происхождение по данным анализа расплавных включений и минералов габбро-плагиогранитной ассоциации // ДАН, 2015, т. 460, № 6, с. 691—696.

Аранович Л.Я., Бортников Н.С., Зингер Т.Ф., Борисовский С.Е., Матреничев В.А., Перцев А.Н., Шарков Е.В., Сколотнев С.Г. Морфология и элементы-примеси циркона из океанической литосферы осевой зоны Срединно-Атлантического хребта (6° — 13° с.ш.): свидетельства особенностей магматической кристаллизации и постмагматических преобразований // Петрология, 2017, т. 25, № 4, с. 335—361.

Богданов Н.А., Добрецов Н.Л. Офиолиты Калифорнии и Орегона // Геотектоника, 1987, № 5, с. 97—105.

Бортников Н.С., Савельева Г.Н., Матуков Д.И., Сергеев С.А., Бережная Н.Г., Лепехина Е.Н., Антонов А.В. Возраст циркона из плагиогранитов и габбро по данным SHRIMP: плейстоценовая интрузия в рифтовой долине Срединно-Атлантического хребта, $5^{\circ}30.6'-5^{\circ}32.4'$ с.ш. // ДАН, 2005, т. 404, № 1, с. 94—100.

Бортников Н.С., Шарков Е.В., Богатиков О.А., Зингер Т.Ф., Лепехина Е.Н., Антонов А.В., Сергеев С.А. Неогеновый (позднекайнозойский, молодой?) и древний циркон из габброидов впадины Маркова, Срединно-Атлантический хребет, $5^{\circ}30.6'-5^{\circ}32.4'$ с.ш.: результаты SIMS SHRIMP U-Pb датирования // ДАН, 2008, т. 421, № 2, с. 240—248.

Добрецов Н.Л., Зоненшайн Л.П. Сопоставление рифейско-палеозойских офиолитов Северной Евразии // Рифейско-нижнепалеозойские офиолиты Северной Евразии. Новосибирск, Наука, 1985, с. 181—193.

Добрецов Н.Л., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И. Устойчивость циркона в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ при 2.5 ГПа // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (4), с. 527—531.

Зингер Т.Ф., Бортников Н.С., Шарков Е.В., Борисовский С.Е., Антонов А.В. Влияние пластических деформаций в цирконе на его химический состав (на примере габброидов из зоны спрединга Срединно-Атлантического хребта, впадина Маркова, 6° с.ш.) // ДАН, 2010, т. 433, № 6, с. 785—791.

Каулина Т.В., Синай М.Ю., Савченко Е.Э. Метасоматические замещения и изотопные соотношения в кристаллах циркона и кристаллогенетические модели // Зап. ВМО, 2011, ч. 140, № 1, с. 36—48.

Колман Р.Г. Офиолиты. М., Мир, 1979, 262 с.

Костицин Ю.А., Белоусова Е.А., Бортников Н.С., Шарков Е.В. Цирконы из габброидов осевой зоны Срединно-Атлантического хребта: U-Pb возраст и $^{176}Hf/^{177}Hf$ отношения (результаты исследования методом лазерной абляции) // ДАН, 2009, т. 428, № 5, с. 654—658.

Краснобаев А.А., Анфилогов В.Н. Цирконы и проблема происхождения дунитов // ДАН, 2014, т. 456, № 3, с. 310—313.

Краснобаев А.А., Русин А.И., Вализер П.М., Лиханов И.И. Цирконология лерцолитового блока Нуралинского массива (Южный Урал) // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (4), с. 514—526.

Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф. Распределение редкоземельных элементов между водно-хлоридной флюидной фазой и расплавом при декомпрессионной дегазации гранитных магм // Геохимия, 2010, т. 48, № 10, с. 1019—1039.

Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 1970, 300 с.

Ревердатто В.В., Лиханов И.И., Полянский О.П., Шеплев В.С., Колобов В.Ю. Природа и модели метаморфизма. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2017, 331 с.

Силантьев С.А., Аранович Л.Я., Бортников Н.С. Океанические плагиограниты: результат взаимодействия магматической и гидротермальной систем в медленно-спрединговых срединно-океанических хребтах // Петрология, 2010, т. 18, № 4, с. 1—16.

Скублов С.Г., Березин А.В., Мельник А.Е. Палеопротерозойские эклогиты северо-западной части Беломорского подвижного комплекса, район Салмы: состав и изотопно-геохимическая характеристика минералов, возраст метаморфизма // Петрология, 2011, т. 19, № 5, с. 493—519.

Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1949, 331 с.

Anfilogov V.N., Krasnobaev A.A., Ryzhkov V.M., Kabanova L.Ya., Valizer P.M., Blinov I.A. Stability of zircon in dunite at 1400—1550 °C // Dokl. Earth Sci., 2015, v. 464, p. 963—966.

Antignano A., Manning C.E. Fluorapatite solubility in H_2O and $H_2O-NaCl$ at 700 to 900 °C and 0.7 to 2.0 GPa // Chem. Geol., 2008, v. 251, p. 112—119.

de Baar H.J., Bacon M.P., Brewer P.G. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49, p. 1943—1959.

Barth A.P., Wooden J.L. Coupled elemental and isotopic analyses of polygenetic zircons from granitic rocks by ion microprobe, with implications for melt evolution and the sources of granitic magmas // Chem. Geol., 2010, v. 277, p. 149—159.

Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for the chemistry of crustal melts // J. Petrol., 1996, v. 37, p. 521—552.

Bea F., Fershtater G.B., Montero P., Whitehouse M., Levin V.Y., Scarrow J.H., Austrheim H., Pushkariev E.V. Recycling of continental crust into the mantle as revealed by Kytlym Dunite zircons, Urals Mts., Russia // Terra Nova, 2001, v. 13, p. 407—412.

Bea F., Montero P., Ortega M. A LA-ICP-MS evaluation of Zr reservoirs in common crustal rocks: Implications for Zr and Hf geochemistry, and zircon-forming processes // Can. Mineral., 2006, v. 44, p. 693—714.

Belousova E.A., Jimenes J.M.G., Graham I., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Pearson N., Martin L., Craven S., Talavera C. The enigma of crustal zircon in upper-mantle rocks: clues from the Tumut ophiolite, southeast Australia // Geology, 2015, v. 43, p. 119—122.

Berman R.G., Aranovich L.Y. Optimized standard state and solution properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system $FeO-MgO-CaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ // Contrib. Mineral. Petrol., 1996, v. 126, p. 1—22.

Bin Fu F., Page F.Z., Cavosie A.J., Fournelle J., Kita N.T., Lackey J.S., Wilde S.A., Valley J.W. Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations // Contrib. Mineral. Petrol., 2008, v. 156, p. 197—215.

Bischoff J.L., Pitzer K.S. Phase relations and adiabats in boiling seafloor geothermal systems // Earth Planet. Sci. Lett., 1985, v. 75, p. 327—338.

- Blundy J., Wood B.** Mineral—melt partitioning of uranium, thorium and their daughters // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2003, v. 52, p. 59—124.
- Boehnke P., Watson E.B., Trail D., Harrison T.M., Schmitt A.K.** Zircon saturation re-revisited // *Chem. Geol.*, 2013, v. 351, p. 324—334.
- Borisov A., Aranovich L.** Zircon solubility in silicate melts: New experiments and probability of zircon crystallization in deeply evolved basic melts // *Chem. Geol.*, 2019, v. 510, p. 103—112.
- Burnham A.D., Berry A.J.** An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 95, p. 196—212.
- Ciazela J., Koepke J., Dick H.J.B., Muszynski A.** Mantle rock exposures at oceanic core complexes along mid-ocean ridges // *Geologos*, 2015, v. 21, p. 207—231. doi: 10.1515/logos-2015-0017.
- Claiborne L.L., Miller C.F., Wooden J.L.** Trace element composition of igneous zircon: a thermal and compositional record of the accumulation and evolution of a large silicic batholith, Spirit Mountain, Nevada // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2010, v. 160, p. 511—531.
- Coleman R.G., Peterman Z.E.** Oceanic plagiogranite // *J. Geophys. Res.*, 1975, v. 80, p. 1099—1108.
- Coogan L.A., Wilson R.N., Gillis K.M., MacLeod C.J.** Near-solidus evolution of oceanic gabbros: Insights from amphibole geochemistry // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, v. 65, p. 4339—4357.
- Davis D.W., Krogh T.E., Williams I.S.** Historical development of zircon geochronology // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2003, v. 53, № 1, p. 145—181.
- Dobretsov N.L., Buslov M.M., Vernikovskiy V.A.** Neoproterozoic to early Ordovician evolution of Paleo-Asian ocean: implications to the break-up of Rodinia // *Gondwana Res.*, 2003, v. 6, p. 143—159.
- Ebadi A., Johannes W.** Beginning of melting and composition of first melts in the system Qz—Ab—Or—H₂O—CO₂ // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, v. 106 (3), p. 286—295.
- Ellison A.J., Hess P.C.** Solution behavior of +4 cations in high-silica melts: petrological and geochemical implications // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1986, v. 94, p. 343—351.
- Ferry J.M., Watson E.B.** New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2007, v. 154 (4), p. 429—437.
- Gale A., Dalton C.A., Langmuir C.H., Su Y., Schilling J.-G.** The mean composition of ocean ridge basalts // *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2013, v. 14, p. 489—518.
- Gervasoni F., Klemme S., Rocha-Júnior E.R.V., Berndt J.** Zircon saturation in silicate melts: a new and improved model for aluminous and alkaline melts // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2016, v. 171 (3), article 21.
- Grimes C.B., John B.E., Cheadle M.J., Mazdab J.L., Wooden J.L., Swapp S., Schwartz J.J.** On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2009, v. 158 (6), Article 757.
- Grimes C.B., Wooden J.L., Cheadle M.J., John B.E.** «Fingerprinting» tectono-magmatic provenance using trace elements in igneous zircon // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2015, v. 170 (5—6), Article 46.
- Grove T.L., Kinzler R.J., Bryan W.B.** Fractionation of Mid-Ocean Ridge Basalt (MORB) // *Geophys. Monograph Ser.*, 1992, v. 71, p. 281—310.
- Harley S.L., Kelly N.M.** Zircon: tiny but timely // *Elements*, 2007, v. 3, № 1, p. 13—18.
- Holland T.J.B., Powell R.** An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *J. Metamorph. Geol.*, 1998, v. 16, p. 309—343.
- 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.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger U.** The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2003, v. 53, p. 27—62.
- Ickert R.B., Williams I.S., Wyborn D.** Ti in zircon from the Boggy Plain zoned pluton: implications for zircon petrology and Hadean tectonics // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2011, v. 162 (2), p. 447—461.
- Koepke J., Feig S.T., Snow J., Freise M.** Petrogenesis of oceanic plagiogranites by partial melting of gabbros: an experimental study // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2004, v. 146 (4), p. 414—432.
- Liati A., Gebauer D., Fanning C.M.** Geochronological evolution of HP metamorphic rocks of the Adula nappe, Central Alps, in pre-Alpine and Alpine subduction cycles // *J. Geol. Soc.*, 2009, v. 166, p. 797—810.
- Linnen R.L., Keppler H.** Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 3293—3301.
- Manning C.E., Aranovich L.Y.** Brines at high pressure and temperature: Thermodynamic, petrologic and geochemical effects // *Precambrian Res.*, 2014, v. 253, p. 6—16.
- McDonough W.F., Sun S.-S.** The composition of the Earth // *Chem. Geol.*, 1995, v. 120, p. 223—253.
- Nandedkar R.H., Ulmer P., Müntener O.** Fractional crystallization of primitive, hydrous arc magmas: an experimental study at 0.7 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2014, v. 167, Article 1015.

Padilla A.J., Miller C.F., Carley T.L., Economos R.C., Schmitt A.K., Coble M.A., Wooden J.L., Fisher C.M., Vervoort J.D., Hanchar J.M. Elucidating the magmatic history of the Austurhorn silicic intrusive complex (southeast Iceland) using zircon elemental and isotopic geochemistry and geochronology // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2016, v. 171 (8—9), Article 69.

Pandit S.S., Jacob T. Phase relations in the system MgO—SiO₂—ZrO₂ at 1700 K // *Metal. Mater. Trans.*, 1995, v. B 26 (2), p. 397—399, doi: 10.1007/BF02660981.

Pertsev A.N., Aranovich L.Y., Prokofiev V.I., Bortnikov N.S., Cipriani A., Simakin S.S., Borisovskiy S.E. Signatures of residual melts, magmatic and seawater-derived fluids in oceanic lower-crust gabbro from the Vema Lithospheric Section, Central Atlantic // *J. Petrol.*, 2015, v. 56, p. 1069—1088.

Reed M.J., Candela P.A., Piccoli P.M. The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800 °C and 200 MPa // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2000, v. 140 (2), p. 251—262.

Rubatto D. Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism // *Chem. Geol.*, 2002, v. 184, p. 123—138.

Rubatto D., Hermann J. Experimental zircon/melt and zircon/garnet trace element partitioning and implications for the geochronology of crustal rocks // *Chem. Geol.*, 2007, v. 241, p. 38—61.

Searle R. *Mid-Ocean Ridges.* Cambridge, Cambridge University Press, 2013, 330 p.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystal.*, 1976, v. A32, p. 751—767.

Tailby N.D., Walker A.M., Berry A.J., Hermann J., Evans K.A., Mavrogenes J.A., O'Neill H.St.C., Rodina I.S., Soldatov A.V., Rubatto D., Sutton S.R. Ti site occupancy in zircon // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, p. 905—921.

Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: Its composition and evolution.* London, Blackwell, 1985, 312 p.

Trail D., Watson E.B., Tailby N.D. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magma // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 97, p. 70—87.

Wang X., Griffin W.L., Chen J. Hf contents and Zr/Hf ratios in granitic zircons // *Geochem. J.*, 2010, v. 44, p. 65—72.

Watson E.B. Zircon saturation in felsic liquids: experimental results and applications to trace element geochemistry // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1979, v. 70, p. 407—419.

Watson E.B., Harrison T.M. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types // *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1983, v. 64, p. 295—304.

Watson E.B., Harrison T.M. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth // *Science*, 2005, v. 308, p. 841—844.

*Поступила в редакцию
25 марта 2019 г.*