УДК 553.22 DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-3-471-484

As-P-REE-содержащий циркон в гранитных пегматитах осевой зоны Полярного Урала

Н. С. Уляшева

Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: nataliaulyashewa@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2023 г., принята к печати 06.08.2024 г.

Объект исследования. Циркон с высоким содержанием P, Y, REE и As из измененных гранитных пегматитов, прорывающих амфиболиты харбейского метаморфического комплекса (Полярный Урал). *Цель*. Изучить морфологические особенности, внутреннее строение и химический состав циркона, установить способ его формирования. *Методы.* Исследование циркона проводилось под бинокуляром, на электронных микроскопах и КР-спектрометре. Внутреннее строение минерала анализировалось с помощью изображений, полученных в режимах BSE и CL. *Результаты*. В гранитных пегматитах – биотит-кварц-олигоклазовых и биотит-микроклин-кварц-олигоклазовых породах – с высоким содержанием Na_2O (около 6 мас. %) выявлены два морфологических типа циркона: призматические розовые и длиннопризматические коричневые. Призматические розовые разновидности имеют внутреннее строение и состав, характерные для “классического циркона”, и кристаллизовались из магматического расплава при температурах 700–750°C. Иногда они обрастают тонкой каймой циркона, имеющего на CL изображениях темную окраску с повышенным содержанием таких элементов, как Ca, Al, Fe, Na, P, Y, REE, As. Коричневые цирконы характеризуются зонами роста и участками с неравномерной блочной, мозаичной и пористой структурами, имеющими на CL изображениях темную окраску. В наиболее темных участках минерала (на изображениях в режимах CL и BSE) наблюдаются повышенные концентрации P_2O_5 (до 6 мас. %), Y_2O_3 (до 9), UO_2 (до 4), ThO_2 (до 3), REE, FeO (до 3), Al_2O_3 (до 3), CaO (до 3), Na_2O (до 1 мас. %) и увеличивается степень неупорядоченности структуры (метамиктность) минерала. Перечисленные элементы, а также, по-видимому, гидроксильная группа входили в структуру циркона по сложным схемам замещения. Кристаллизация этого типа циркона и минерала, образующего каймы вокруг циркона первого типа, происходила на постмагматической стадии формирования пегматитов из флюида повышенной щелочности при температурах 550–600°C. Циркон подвергался повторным изменениям под воздействием растворов по принципу растворения–переотложения, которые протекали при понижении температуры до 240–330°C, в результате чего он приобретал губчатую структуру, а в образовавшихся порах формировались гидротермальные минералы – мышьяковистый пирит, кварц, монацит, ксенотим, черновит, анкерит, альбит и т. д. *Выводы*. В гранитных пегматитах, образующих синметаморфические жилы в амфиболитах центральной зоны харбейского метаморфического комплекса, наблюдаются несколько разновидностей циркона: магматический (циркон первого типа), гидротермальный и гидротермально измененный (циркон второго типа), различающихся по морфологическим особенностям, внутреннему строению и составу. Судя по химическому составу гидротермальных минералов в породе, постмагматические растворы были обогащены Na, Ca, P, As, REE, U.

Ключевые слова: *гранитный пегматит, циркон, гидротермальные растворы, Полярный Урал*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН «Глубинное строение, геодинамическая эволюция, взаимодействие геосфер, магматизм, метаморфизм и изотопная геохронология Тимано-Североуральского литосферного сегмента»

As-P-REE-bearing zircon in granitic pegmatites of the axial zone of the Polar Urals

Natalia S. Ulyasheva

N.P. Yushkin Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167982, Russia, e-mail: nataliaulyashewa@yandex.ru

Received 25.12.2023, accepted 06.08.2024

Для цитирования: Уляшева Н.С. (2025) As-P-REE-содержащий циркон в гранитных пегматитах осевой зоны Полярного Урала. *Литосфера*, **25**(3), 471-484. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-3-471-484. EDN: EJEDON

For citation: Ulyasheva N.S. (2025) As-P-REE-bearing zircon in granitic pegmatites of the axial zone of the Polar Urals. *Lithosphere (Russia)*, **25**(3), 471-484. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-3-471-484. EDN: EJEDON

© Н.С. Уляшева, 2025

Research subject. Zircon with high contents of P, Y, REE, and As from altered granitic pegmatites forming veins cutting through the amphibolites of the Kharbey metamorphic complex (Polar Urals). *Aim*. To study the morphological features, internal structure, and chemical composition of zircon, as well as to establish the mechanism of its formation. *Methods*. The study of zircon was carried out under binoculars, electron microscopes, and a Raman spectrometer. The internal structure of the mineral was analyzed using images obtained in the BSE and CL modes. *Results*. In granite pegmatites, i.e., biotite-quartz-oligoclase and biotite-microcline-quartz-oligoclase rocks with a high content of Na_2O (about 6 wt %), two morphological types of zircon were identified – prismatic pink and long prismatic brown. Prismatic pink varieties have an internal structure and composition characteristic of "classical zircon", having crystallized from a magmatic melt at temperatures of 700–750°C. In individual cases, such crystals are overgrown with a thin rim of zircon, which has a dark color in CL images with an increased content of Ca, Al, Fe, Na, P, Y, REE, and As. Brown zircons are characterized by growth areas and those with uneven blocky, mosaic, and porous structures that appear dark in CL images. The darkest areas of the mineral (in images in CL and BSE modes) show increased concentrations of P_2O_5 (up to 6 wt %), Y_2O_3 (up to 9 wt %), UO_2 (up to 4 wt %), ThO_2 (up to 3 wt %), REE, FeO (up to 3 wt %), Al_2O_3 (up to 3 wt %), CaO (up to 3 wt %), and Na_2O (up to 1 wt %), with the degree of disorder of the mineral structure (metamictity) increasing. The above elements, as well as, apparently, the hydroxyl group, are included in the structure of zircon according to complex substitution patterns. Crystallization of this type of zircon and the mineral that forms rims around zircon of the first type occurred at the post-magmatic stage of transformation of granites from hydrothermal fluid of high alkalinity at temperatures of 550–600°C. Zircon was subjected to repeated changes under the influence of solutions according to the principle of dissolution–redeposition, which occurred under a decrease in temperatures down to 240–330°C. As a result, zircon acquired a spongy structure, in the pores of which hydrothermal minerals were formed – arsenic pyrite, quartz, monazite, xenotime, chernovite, ankerite, albite, etc. *Conclusions*. In the granitic pegmatites that form syn-metamorphic veins in the amphibolites of the central area of the Kharbei metamorphic complex, three types of zircon are observed: magmatic (zircon of the first type), hydrothermal, and hydrothermally altered (zircon of the second type), differing in morphological features, internal structure, and composition. Judging by the chemical composition of hydrothermal minerals in the rocks, post-magmatic solutions were enriched in Na, P, As, and REE.

Keywords: *granite pegmatite, zircon, hydrothermal solutions, Polar Urals*

Funding information

The work was carried out within the framework of the research project of the state assignment of the Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS

Acknowledgements

The author expresses gratitude to V.I. Rakin, Dr. Sci. (Geol.-Mineral.), and O.V. Grakova, Cand. Sci., for consultations.

ВВЕДЕНИЕ

Циркон является источником информации о возрасте геологических процессов, температуре минералообразования и характере гидротермальных флюидов (Аранович и др., 2017). U и Th могут обогащать циркон в виде примесей путем изовалентного изоморфизма (Hoskin, Schaltegger, 2003). Реже отмечаются случаи вхождения в структуру циркона P, Y и REE, неформульных элементов Ca, Fe, Al и гидроксильной группы по сложным схемам изоморфизма (Frondel, 1953; Speer, 1982; Макеев, Скублов, 2016; Скублов и др., 2011). Значительным содержанием этих элементов отличаются гидротермально-метасоматические цирконы (Hoskin, Schaltegger 2003). Предполагают два способа формирования таких типов минерала: диффузионно-реакционным путем и в результате процессов растворения–переотложения (Geisler et al., 2007). В первом случае растворы воздействуют на метамиктные цирконы с высоким содержанием радиогенных элементов U и Th. При этом минерал приобретает губчатую структуру с наноразмерными порами, а в составе циркона отмечаются неформульные элементы. Второй способ подразумевает влияние на цирконы с неповрежденной структурой растворов или расплавов, в результате чего происходят процессы растворения–переотложения. В минерале появляются микронные поры и неравномерная структура.

Циркон с повышенным содержанием P, Y, As, U и REE нами обнаружен в гранитных пегматитах, прорывающих амфиболиты харбейского метаморфического комплекса Центрально-Уральской тектонической зоны Полярного Урала. В результате изучения морфологических особенностей, внутреннего строения и химического состава минерала предложен способ его образования.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Петрографические особенности измененных гранитных пегматитов изучены с помощью поляризационного микроскопа БиОптик СР-400. Морфологические особенности, внутреннее строение и состав циркона из пород исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMH с энергодисперсионной приставкой X-MAX 50 mm Oxford instruments. Катодолюминесцентные изображения минерала получены на СЭМ ThermoFischer Scientific Axia ChemiSEM с выдвижным детектором катодолюминесценции RGB (цветная) с диапазоном обнаружения длин волн 350–850 нм. Циркон изучен методом рамановской спектроскопии на КР-спектрометре LabRam HR800. Исследования проводились в ЦКП "Геонаука" ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Геологическая позиция, петрографические и петрохимические особенности гранитных жил

Гранитные пегматиты образуют поле (шириной около 5–10 км) жильных образований в центральной части харбейского метаморфического комплекса. Они наблюдались нами в среднем течении р. Б. Харбей и нижнем течении р. Лаптаюган (рис. 1а). Плитообразные жилы мощностью 0.5–1.5 м прорывают вдоль и поперек сланцеватости амфиболиты и плагиогнейсы повышенной щелочности ханмейхойской и лаптаюганской свит и имеют северо-восточное простирание (рис. 1б).

В последние годы установлено, что метаморфические изменения пород центральной части харбейского комплекса достигали верхних ступеней уровня амфиболитовой фации повышенных и умеренных давлений (T = 690–750°C, P = 8.1–9.4 кбар) и связаны с палеозойскими процессами становления уральского орогена (Уляшева и др., 2022; Ulyasheva et al., 2024). Пегматитовые жилы являются, по-видимому, синметаморфическими образованиями, маркирующими коллизионные процессы и внедрившимися в амфиболиты по трещинам на регрессивной стадии метаморфизма при выведении комплекса в верхние горизонты коры.

Породы имеют розовую окраску, массивную текстуру и блоковую, пертитовую, пегматоидную, иногда катакластическую структуру. В западной части поля встречаются образования биотит-микроклин-кварц-олиоклазового состава. Они состоят из олигоклаза (40–45 об. %), кварца (15–25), КПШ (10–20), биотита (10–15), циркона (<1 об. %) и т. д. В центральной части поля жилы преимущественно биотит-кварц-олигоклазовые. Они состоят из олигоклаза (60–70 об. %), кварца (10–20), биотита (1–10), КПШ (0–5), мусковита (0–2), карбоната (0–1), граната (ед. зерна), хлорита (0–1), циркона (1 об. %). В них встречаются единичные микронные зерна As, Sr, Sb, Y, Bi, Sc, Hg, Nb содержащих минералов. В породах иногда наблюдается зональность: краевые части сложены мелкокристаллическим биотит-кварц-олигоклазовым агрегатом, центральные части кварц-олигоклазовые крупнозернистые, имеют блоковое строение. Породы, по-видимому, претерпели постмагматические гидротермальные изменения, о чем свидетельствуют реликтовые участки, представленные КПШ в крупных зернах кислого плагиоклаза; замещение биотита хлоритом и каолинитом; прожилки, обогащенные карбонатом, мусковитом и хлоритом. В породах имеются трещинки и полости, выполненные халцедоном.

Химический состав биотит-кварц-олигоклазовых жил приведен в табл. 1.

Морфологические особенности и внутреннее строение циркона

В породах встречаются два типа циркона. Циркон первого типа широко распространен в биотит-микроклин-кварц-олигоклазовых породах, где он приурочен к зонам развития биотита (рис. 2а), а также встречается в биотит-кварц-олигоклазовых пегматитах. Он представлен дипирамидальными идиоморфными (КУ 1–3) розовыми прозрачными кристаллами с гладкой поверхностью, часто со следами хрупких деформаций (рис. 3а). Для минерала характерны грани {101}, {100}, {110}, реже {211}. Включения в нем представлены кварцем и игольчатым длиннопризматическим апатитом. Внутреннее строение минерала осложнено зонами роста, хорошо наблюдаемыми на снимках в режимах BSE и CL. На катодолюминесцентных фото четко видны светло- и темноокрашенные участки (см. рис. 3а). Иногда циркон первого типа обрастает тонкой каймой циркона, имеющего на CL снимках темную окраску. При этом для циркона первого типа характерны неровные края с углублениями (см. рис. 3а).

Циркон второго типа широко распространен в биотит-кварц-олигоклазовых породах и представлен коричневыми полупрозрачными мутными идиоморфными преимущественно шестоватыми игольчатыми длиннопризматическими (КУ – 3–5) минералами, характеризующимися как зонами роста, так и неравномерной пятнистой, блочной, пористой и мозаичной структурой (см. рис. 2б; 3б, в; 4б–и; 5а, б). Встречаются сильно трещиноватые катаклазированные зерна с углублениями на поверхности, часто приуроченные к зонам развития хлорита, вермикулита, мусковита и титанистых минералов. Внутренне строение этого типа циркона неоднородное. Для циркона характерны грани {110} и {101}. На фото в режиме CL видно, что ми-

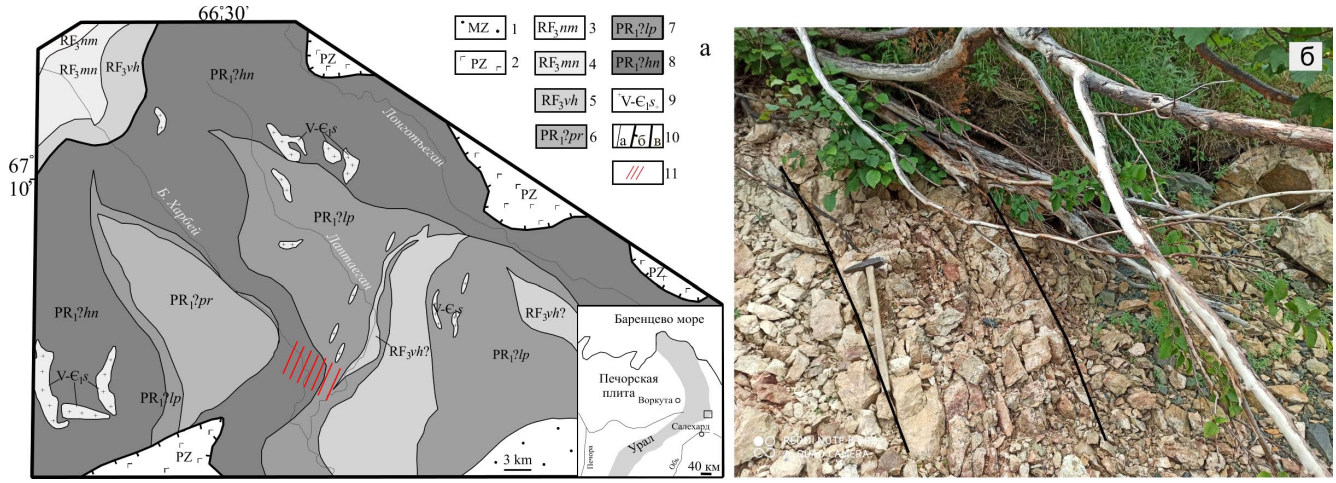

Рис. 1. Схематическая геологическая карта харбейского метаморфического комплекса (Государственная геологическая карта…, 2014) с выделением поля развития пегматитовых жил (а) и жила, обнажающаяся по р. Б. Харбей (б).

1 – мезозойские отложения Западно-Сибирской платформы; 2 – палеозойские образования Тагило-Магнитогорской зоны; 3–5 – зеленосланцевые толщи: 3 – немуръюганская свита, 4 – минисейшорская свита, 5 – верхнехарбейская свита; 6–8 – харбейский гнейсоамфиболитовый комплекс: 6 – париквасьшорская свита, 7 – лаптаюганская свита, 8 – ханмейхойская свита; 9 – гнейсограниты сядатояхинского комплекса; 10 – границы раздела: а – между свитами, б – Главный Уральский разлом, в – Хадатинско-Ханмейский надвиг; 11 – поле гранитных жил.

Fig. 1. Schematic geological map of the Kharbey metamorphic complex (State geological map…, 2014) highlighting the development field of granite veins (a), and the granite vein exposed along the river B. Kharbey (б).

1 – Mesozoic deposits of the West Siberian Platform; 2 – Paleozoic formations of the Tagil-Magnitogorsk zone; 3–5 – greenschist strata: 3 – Nemuryugan formation, 4 – Miniseyshor formation, 5 – Upper Kharbey formation; 6–8 – Kharbey gneiss-amphibolite complex: 6 – Parikvasshor formation, 7 – Laptayaugan formation, 8 – Khanmeikhoy formation; 9 – gneiss-granites of the Syadatoyakhinsky complex; 10 – interface boundaries: a – between formations, б – Main Ural Fault, в – Khadatin-Khanmey thrust; 11 – field of granite veins.

Таблица 1. Химический состав гранитных пегматитов, мас. %

Table 1. Chemical composition of granite pegmatites, wt %

№	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	П.п.п.	CO_2
1	72.49	0.09	14.70	0.02	1.30	0.02	2.58	0.20	0.50	6.18	0.02	0.87	0.51
2	71.62	0.03	11.77	0.02	1.05	0.02	3.89	1.32	0.54	5.19	0.01	3.29	3.07
3	75.13	0.03	13.85	0.36	0.20	0.01	1.56	0.30	0.42	6.57	0.01	0.34	0.10

Примечание. 1 – У-68, 2 – У-103, 3 – У-49.

Note. 1 – U-68, 2 – U-103, 3 – U-49.

нерал имеет темную окраску с разными оттенками темно-серого (см. рис. 3б). На BSE снимках наблюдаются темные и более светлые участки, как концентрически зональные, так и в виде неравномерных пятен. Циркон имеет включения кварца, альбита, мусковита, КПШ, ксенотима, монацита, анкерита, апатита, мышьяковистого пирита, черновита, Bi- и Hg-содержащих минералов (см. рис. 4и, 5в). Циркон образует срастания с ксенотимом (см. рис. 4в, е).

Химический состав циркона

Циркон первого типа в светлых зонах (в режимах BSE) имеет состав, характерный для обычного “классического” циркона, мас. %: SiO_2 – 32.4, ZrO_2 – 65.1, HfO_2 – 2.7 (см. табл. 2, ан. № 1; рис. 4а). В затемненных в режиме BSE участках (в новообразованной кайме и иногда в зонах роста) содержания SiO_2 (24.6–26.2), ZrO_2 (43.7–54.2) и HfO_2 (1.7–2.4) уменьшаются и в составе минерала появ-

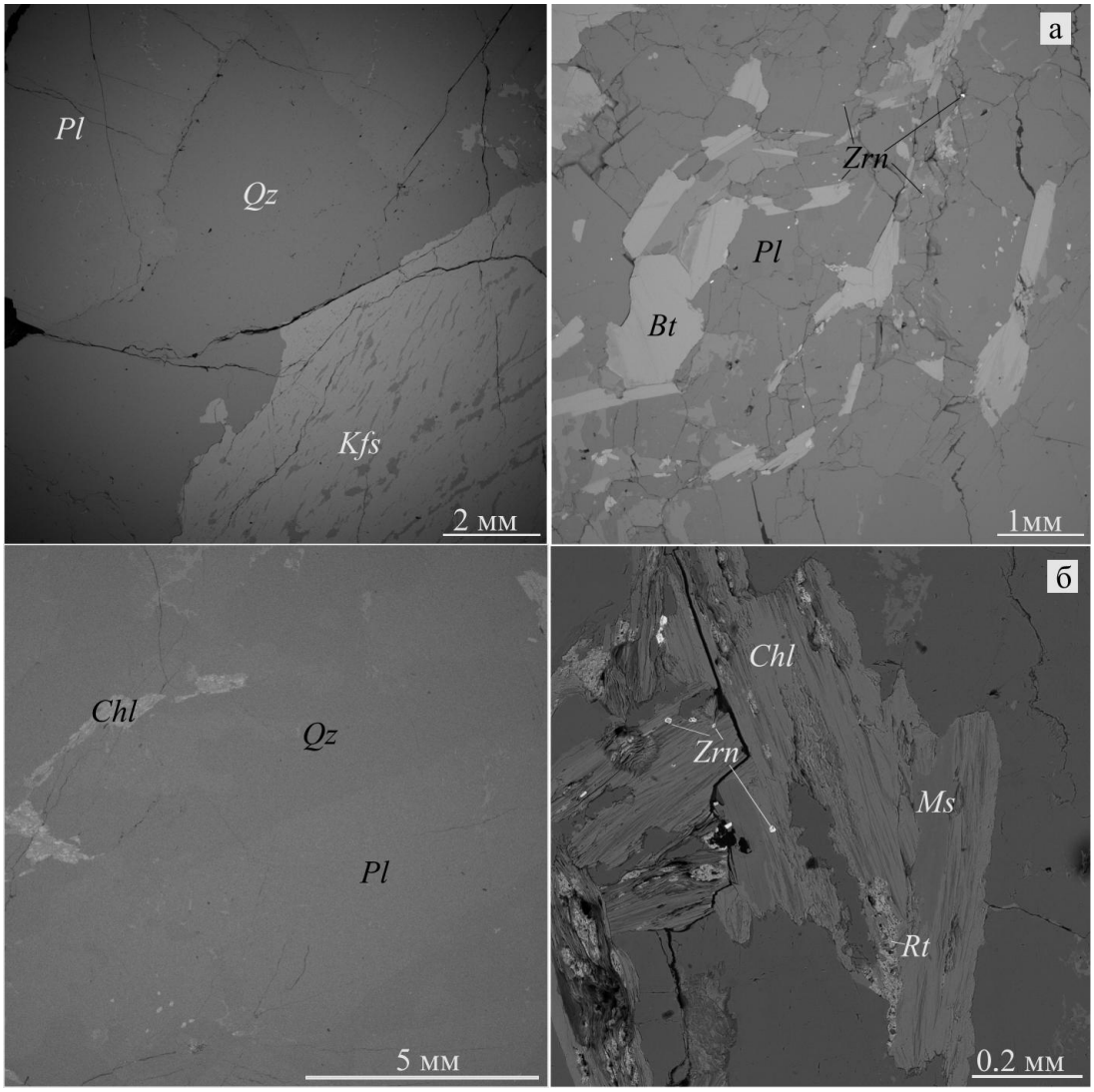

Рис. 2. Структурные особенности и минеральный состав биотит-микроклин-кварц-олигоклазовых (а) и биотит-кварц-олигоклазовых (б) пород.

Фото сделано в режиме BSE. *Ab* – альбит, *Qz* – кварц, *Kfs* – калиевый полевый шпат, *Bt* – биотит, *Zrn* – циркон, *Chl* – хлорит, *Ms* – мусковит, *Rt* – рутил.

Fig. 2. Structural features and mineral composition of biotite-microcline-quartz-oligoclase (a) and biotite-quartz-oligoclase (б) rocks. Photo taken in BSE mode.

Ab – albite, *Qz* – quartz, *Kfs* – potassium feldspar, *Bt* – biotite, *Zrn* – zircon, *Chl* – chlorite, *Ms* – muskovite, *Rt* – rutile.

ляются большие количества следующих компонентов, мас. %: P_2O_5 – 0–2; UO_2 – 0.6–4.3; CaO – 1.1–1.2; FeO – 0.7–1.3; Al_2O_3 – 0.2–0.7; Na_2O – 0.0–0.3; Y_2O_3 – 1.9–2.4; Ce_2O_3 – 0.0–0.7; Nd_2O_3 – 0.0–0.6 (см. табл. 2, ан. № 2; рис. 4а, 6). Светлые участки (в режиме BSE) циркона второго типа либо не отличаются от состава "классического" циркона (см. табл. 2, ан. № 3; рис. 4б), либо имеют повышенные содержания CaO, FeO, Al_2O_3, Na_2O, иногда UO_2 (см. табл. 2, ан. № 5; рис. 4в). Темные участки циркона второго типа, как в зонах роста, так и в участках с микроблочным строением, имеют химический состав, мас. %: SiO_2 – 15–27, ZrO_2 – 32–56, HfO_2 – 1.0–3.2, UO_2 – 1.0–4.2, ThO_2 – 0–3, Na_2O – 0.0–0.6, CaO – 0.6–3.4, FeO – 0.6–3.4; Al_2O_3 – 0.0–1.2, K_2O – 0.0–0.3, P_2O_5 – 1.4–5.9, Y_2O_3 – 2.0–8.7, As_2O_3 – 0.3–3.2, Yb_2O_3 – 0.0–2.5, Dy_2O_3 – 0.0–1.3, Er_2O_3 – 0.0–1.3, Sc_2O_3 – 0.0–0.3, Nb_2O_5 – 0.0–1.6 (см. табл. 2, ан. № 4, 6–17; рис. 4в–и). Отмечается дефицит суммы (66–93). Составы некоторых зерен цир-

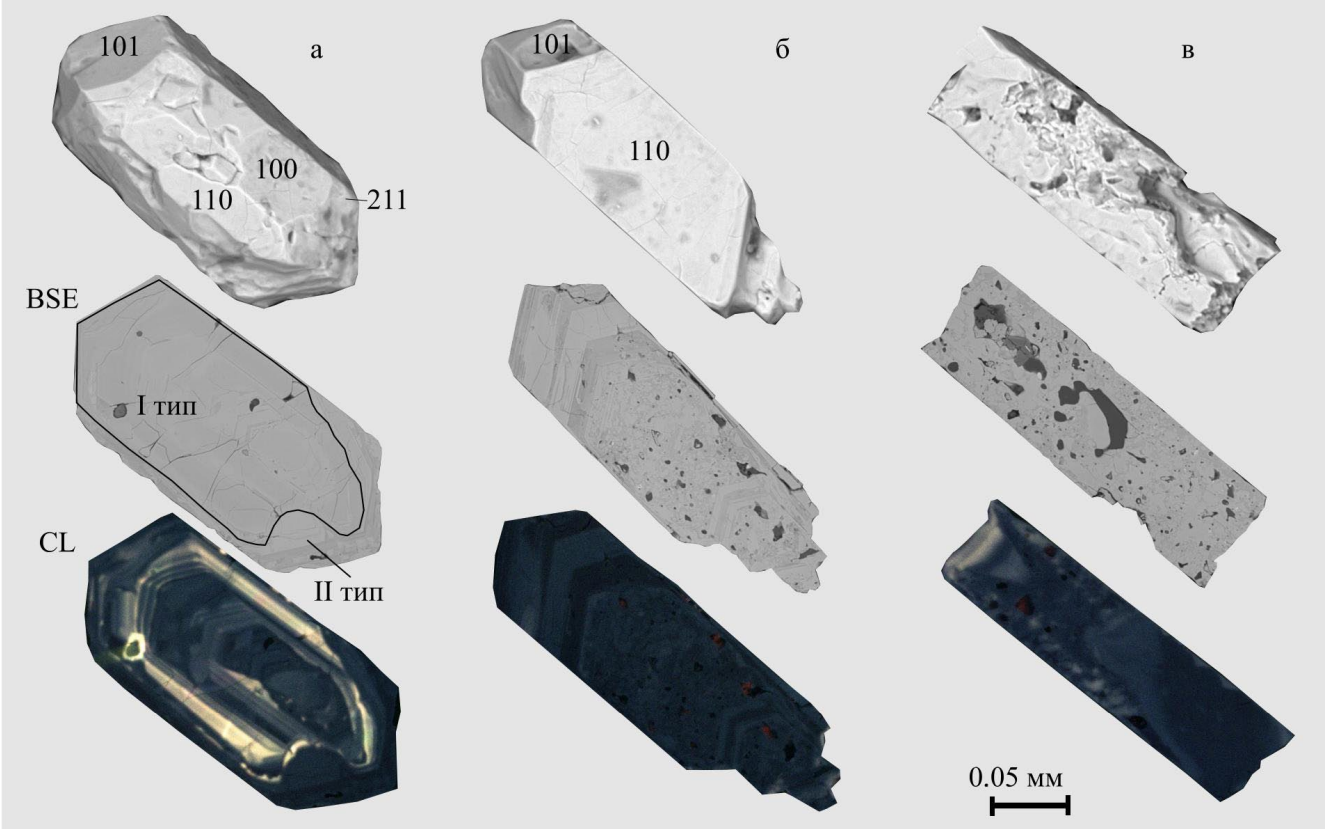

Рис. 3. Морфологические особенности, снимки в режимах BSE и CL кристаллов циркона первого (а) и второго (б, в) типов.

Fig. 3. Morphological features, images in BSE and CL modes of zircon crystals of the first (a) and second (б, в) types.

кона приведены в табл. 2. Встречаются цирконы, особенно пористые, полностью отклоняющиеся от состава “классического” циркона. В них выделяются серые и темно-серые зоны с различным содержанием CaO, FeO, Al_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, REE (см. табл. 1, № ан. 16, 17; рис. 5а).

КР-спектры циркона

В КР-спектре циркона с ненарушенной кристаллической структурой наблюдаются полосы 202, 214, 225, 355, 393, 439, 974, 1008 $см^{-1}$. Самыми интенсивными являются 355 (V1), 439 (V2), 1008 (V3) $см^{-1}$ (Hoskin, Rodgers, 1996; Nasdala et al., 1995). С уменьшением кристалличности минерала форма положение отдельных КР-спектров изменяется: полосы становятся шире и смещаются в сторону меньших волновых чисел, уменьшается интенсивность спектра, пики становятся асимметричными (Presser, Glotzbach, 2009).

На рис. 7 представлены КР-спектры исследуемого циркона первого типа в точке (T1), где состав минерала не отличается от состава “классического” циркона, и в зоне (T2), где повышаются содержания Ca, Fe, Na, P, As, РЗЭ. В первом случае (см. рис. 7а) наблюдаются более или менее симметричные полосы 1002, 969, 437, 352, 224 и 203 $см^{-1}$, отвечающие кристаллическому циркону, но фиксируется смещение в сторону меньших длин волн от стандартных положений, что говорит о нарушении структуры циркона. Во втором случае по сравнению с первым ширина полос увеличивается, они становятся ассиметричными, снижается их интенсивность и происходит смещение полос V1, V2 и V3 в область низких энергий (см. рис. 7б). На графиках (см. рис. 7в) проиллюстрированы отношения полуширины (FWHM) от положения максимумов основных линий в КР-спектрах, где от первой точки ко второй для полос V1 и V2 уменьшается волновое число и увеличивается значение полуширины. В то же время полоса V3 сохраняет интенсивность и полуширину, поэтому мы можем сказать лишь о некоторой степени структурной неупорядоченности, или метамиктности, циркона с высокими содержаниями Ca, Fe, Na, P, Y, As и REE.

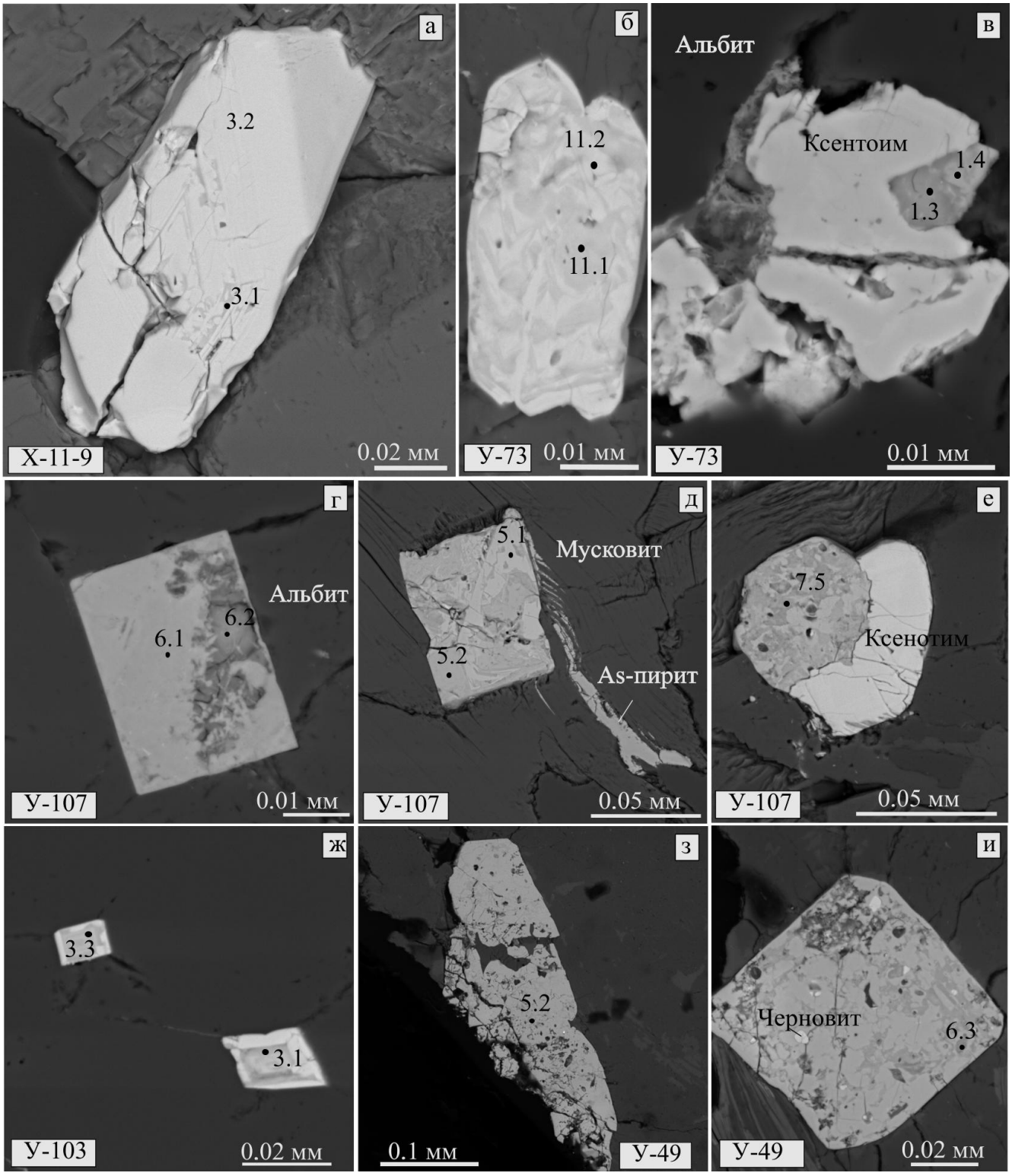

Рис. 4. Внутреннее строение цирконов первого (а) и второго (б–и) типов.
Точки составов соответствуют химическим анализам в табл. 1.

Fig. 4. Internal structure of zircons of the first (a) and second (б–и) types.
The composition points correspond to the chemical analyzes in Table 1.

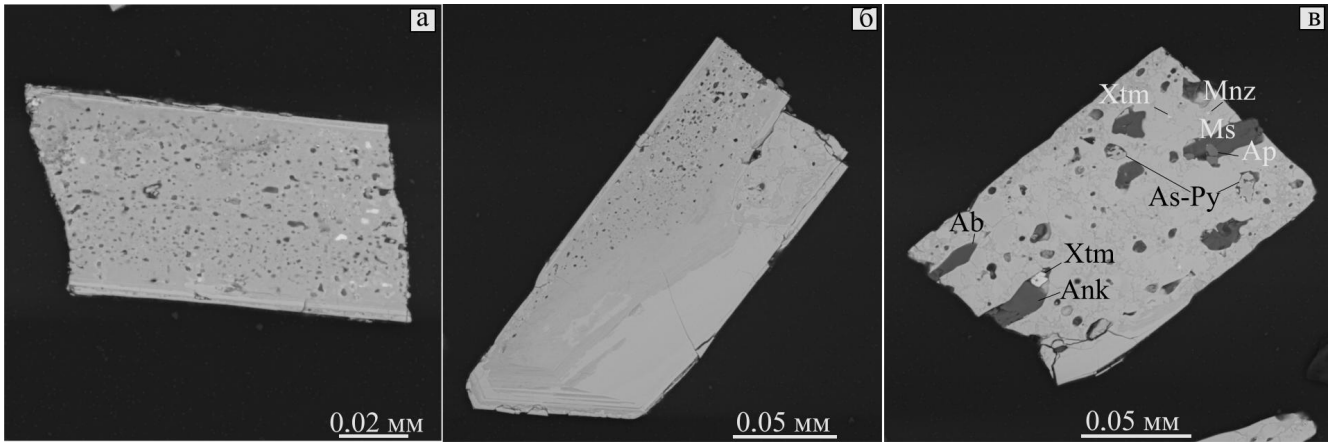

Рис. 5. Циркон второго типа с пористой структурой (а, б) и включениями минералов (в).

Ab – альбит, *Ap* – апатит, *Ms* – мусковит, *Ank* – анкерит, *Xtm* – ксенотим, *Mnz* – монацит, *As-Py* – мышьяковистый пирит.

Fig. 5. Zircon of the second type with a porous structure (а, б) and mineral inclusions (в).

Ab – albite, *Ap* – apatite, *Ms* – muscovite, *Ank* – ankerite, *Xtm* – xenotime, *Mnz* – monazite, *As-Py* – arsenic pyrite.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышенное содержание фосфора в цирконе установлено в начале прошлого века для гранитных пегматитов Японии (Kimura, Hironaka, 1936). В Тимано-Североуральском регионе отмечены находки гидротермального высокофосфористого циркона в верхнерифейских метапесчаниках Южного Тимана, в котором наряду с фосфором отмечаются повышенные содержания Y, REE, Ca, Fe, Al, Ti, Sr, Ba, Th, U (Гракова и др., 2023). В работах (Deer et al., 1997; Hoskin, Schaltegger, 2003) также указано, что одновременно с фосфором циркон обогащается REE. В изучаемых цирконах второго типа и краевых зонах первого типа P положительно коррелирует с РЗЭ и вхождение их в структуру минерала происходит, по-видимому, по схеме гетеровалентного метаморфизма или “ксенотимового типа замещения”: $(Y, REE)^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Zr^{4+} + Si^{4+}$. Ксенотимовая схема изоморфизма предполагает пропорциональное увеличение содержания Y и REE с одной стороны и P с другой (Yang et al., 2016). Однако на графике корреляции точки составов отклоняются в сторону превышения Y + REE над P (рис. 8а), поэтому зарядовая компенсация Y и REE может осуществляться замещением SiO_4 на OH группу за счет неформульных элементов Fe, Al, Ca в междоузельных позициях по схеме $(Al, Fe)^{3+} + 4(REE, Y)^{3+} + P^{5+} = 4Zr^{4+} + Si^{4+}$ (Hoskin, Schaltegger, 2003), что может объяснить и дефицит суммы элементов. Nb и Sc, отмеченные в единичных случаях (см. табл. 1), также могут входить в структуру циркона по сложным схемам замещения (Hoskin, Schaltegger, 2003; Halden et al., 1993). Высокие содержания Ca в цирконе (выше 100 ppm) являются индикатором воздействия на него флюида (Geisler, Schleicher, 2000).

Широкое развитие процессов хлоритизации, мусковитизации и карбонатизации и повышенное содержание Na_2O (см. табл. 1) в гранитных пегматитах свидетельствуют о воздействии на изучаемые породы гидротермальных растворов повышенной щелочности, в результате чего происходило метасоматическое замещение минералов: КПШ – альбитом или олигоклазом, биотита – мусковитом, хлоритом, каолинитом и титанистыми минералами. Катакластическая структура пород и трещиноватость минералов являются показателями динамических тектонических условий становления гранитных жил.

Цирконы первого и второго типов различаются по цвету, морфологическим особенностям, внутреннему строению и составу. Судя по тому, что циркон второго типа иногда обрастает минерал первого типа, он обнаруживает позднюю кристаллизацию.

Цирконы, схожие с изучаемыми, наблюдались в измененном аплите и монцограните плутона Богги-Плейн Австралии (Hoskin, 2005). В породах присутствуют прозрачные цирконы магматического генезиса и мутные коричневые цирконы, как обрастающие магматические цирконы, так и образующие отдельные кристаллы. На CL снимках коричневых разновидностей также отсутствуют светлые участки. Минерал имеет повышенные содержания P, U, Th, Sc и Nb и сформировался, по мнению автора, из гидротермального флюида. В этой же работе отмечается, что по составу и

Таблица 2. Химический состав циркона из гранитных жил, мас. %

Table 2. Chemical composition of zircon from granite veins, wt %

№	№ обр.	Точка	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	ThO_2	UO_2	P_2O_5	Y_2O_5	CaO	FeO	Al_2O_3
1	Х-11-9	3.2	32.4	65.1	2.7	–	–	–	–	–	–	–
2		3.1	26.2	43.7	1.7	–	4.3	–	1.9	1.1	0.7	0.7
3	У-73	11.2	32.1	65.7	2.3	–	–	–	–	–	–	–
4		11.1	20.4	47.7	1.4	0.5	1.4	4.1	4.9	2.1	2.3	0.3
5		1.4	36.6	57.1	2.6	–	–	–	–	0.4	0.5	2.6
6		1.3	19.6	39.9	1.8	–	4.2	5.9	6.3	2.4	0.6	0.6
7	У-107	6.1	14.9	31.6	1.2	–	1.1	2.5	7.4	3.4	1.6	0.6
8		6.2	17.9	36.2	0.9	–	1.2	3.5	8.7	3.1	1.4	0.5
9		5.1	32.6	66.4	2.2	–	–	–	–	–	–	–
10		5.2	26.9	55.8	1.8	–	0.6	0.9	2.7	0.6	1.0	0.4
11		7.5	18.7	40.4	1.4	–	0.5	1.9	5.6	2.8	1.4	0.6
12	У-103	3.3	19.7	46.9	1.2	–	1.0	4.2	4.6	2.4	1.4	0.3
13		3.1	23.2	51.3	1.5	–	0.8	3.5	3.8	1.1	3.4	–
14	У-49	5.2	23.8	48.7	3.2	–	0.8	–	3.8	1.0	1.1	–
15		6.3	17.3	33.2	1.3	3.0	1.5	4.6	8.6	1.2	0.7	1.2
16	У-68	5.1	22.2	50.1	1.2	0.3	1.3	2.9	4.6	1.6	1.7	0.5
17		5.2	21.6	44.7	0.9	–	0.94	2.7	5.8	2.8	1.4	0.7

№	№ обр.	Точка состава	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Sc_2O_3	As_2O_3	Er_2O_3	Nb_2O_5	Na_2O	Сумма
1	Х-11-9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100.2
2		3.1	0.7	0.6	–	–	–	–	–	–	–	81.7
3	У-73	11.2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100.1
4		11.1	–	–	–	0.5	–	2.0	–	–	0.4	87.9
5		1.4	–	–	–	–	–	–	–	–	0.8	100.5
6		1.3	–	–	0.6	0.8	–	1.4	–	–	–	84.8
7	У-107	6.1	–	–	–	0.9	–	0.8	–	–	–	66.2
8		6.2	–	–	–	0.7	–	0.7	–	–	–	74.7
9		5.1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	101.1
10		5.2	–	–	–	–	–	0.5	–	–	0.3	91.5
11		7.5	–	–	–	–	–	0.6	–	–	–	73.9
12	У-103	3.3	–	–	–	–	–	2.5	–	–	0.6	84.8
13		3.1	–	–	–	–	–	1.3	–	–	0.3	93.1
14	У-49	5.2	–	–	–	1.4	–	1.6	–	–	0.3	85.7
15		6.3	–	–	1.3	2.5	0.2	1.5	1.3	1.6	–	81.1
16	У-68	5.1	–	–	–	–	–	1.4	–	–	–	88.6
17		5.2	0.4	0.3	–	0.5	–	0.9	–	–	–	85.5

Примечание. Прочерком отмечено содержание ниже порога определения.

Note. A dash indicates content below the detection threshold.

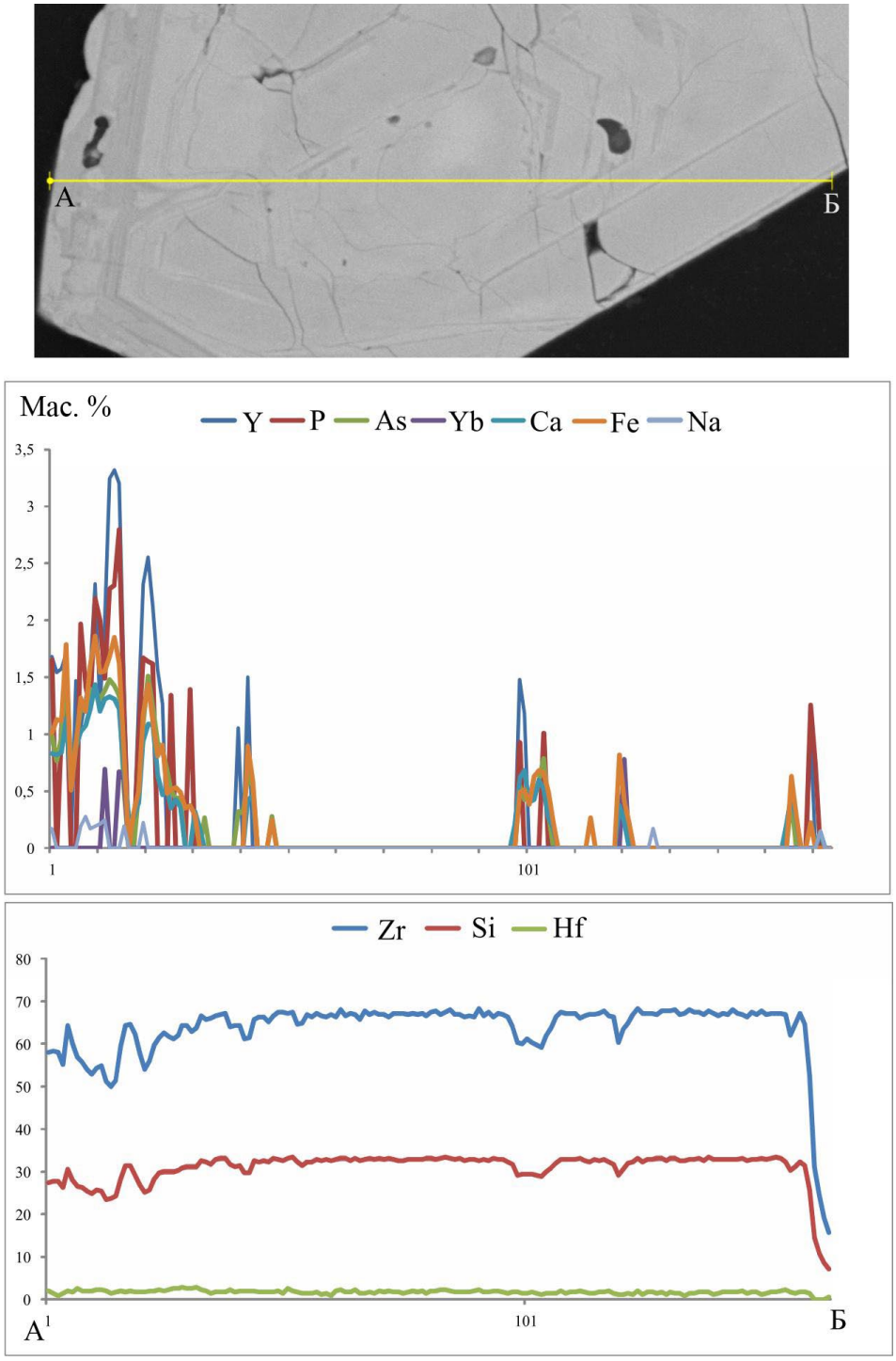

Рис. 6. Вариации составов оксидов Zr, Si, Hf, Y, P, As, Yb, Ca, Fe, Na вдоль профиля А–Б (мас. %).

Fig. 6. Variations in the compositions of the oxides Zr, Si, Hf, Y, P, As, Yb, Ca, Fe, Na along profile А–Б (wt %).

строению гидротермальные цирконы схожи с гидротермально измененными цирконами, сформировавшимися в результате растворения–переотложения, но последние часто пористы и богаты минеральными включениями.

В пегматитах розовый призматический циркон первого типа сформировался, по-видимому, из магматического расплава на ранних этапах становления гранитных жил. Химический состав минерала отвечает составу “классического” циркона.

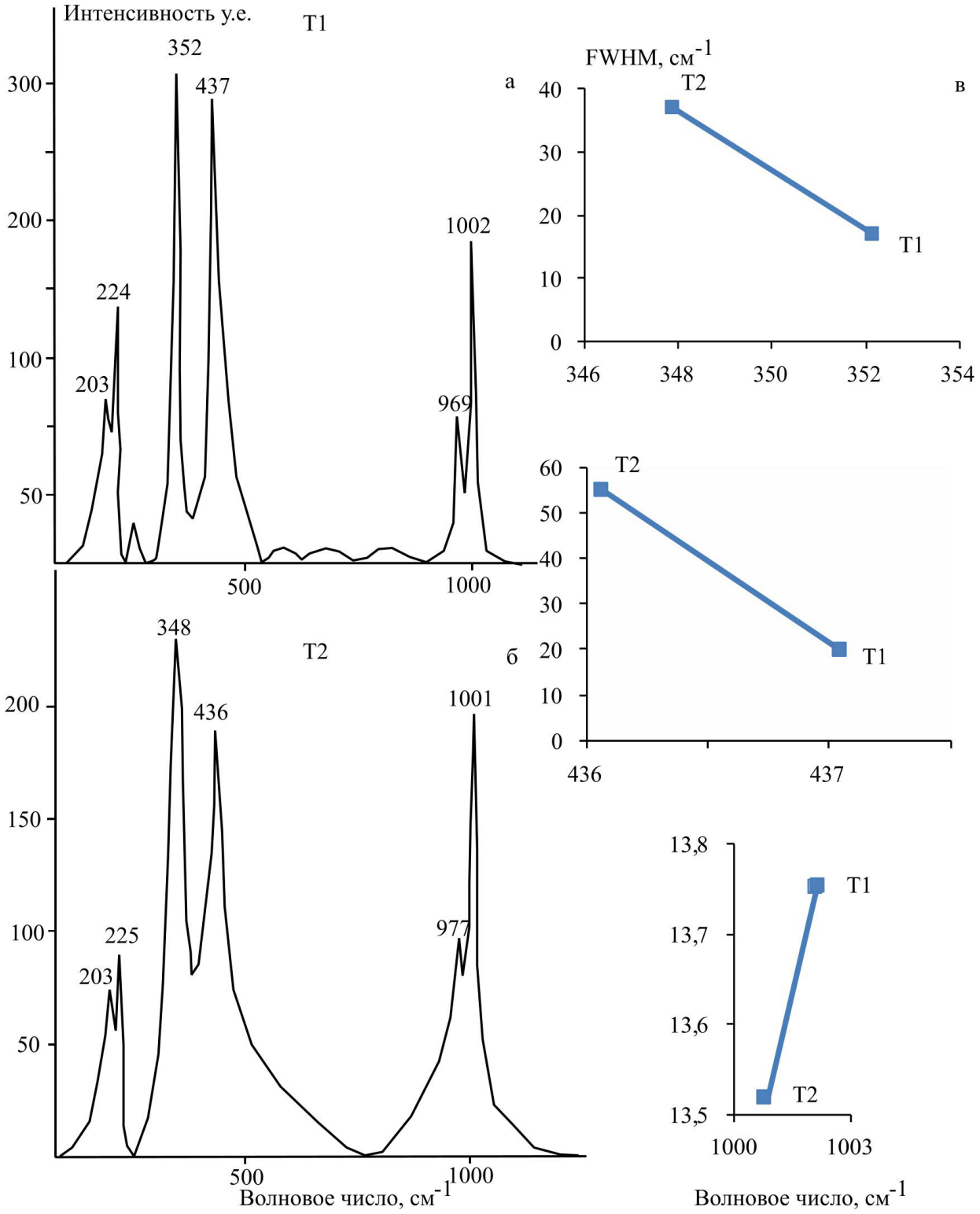

Рис. 7. КР-спектры цирконов первого типа с “классическим” химическим составом (а) и в зоне повышения содержаний неформульных элементов, P, REE и As (б), графики (в) зависимости полуширины линий (FWHM) от положений максимумов основных линий (355, 439, 1008 см$^{-1}$).

Fig. 7. Raman spectra of zircons of the first type with a “classical” chemical composition (a) and in the zone of increased contents of non-formula elements, P, REE and As (б), graphs (в) of the dependence of the half-width of lines (FWHM) on the positions of the maxima of the main lines (355, 439, 1008 см$^{-1}$).

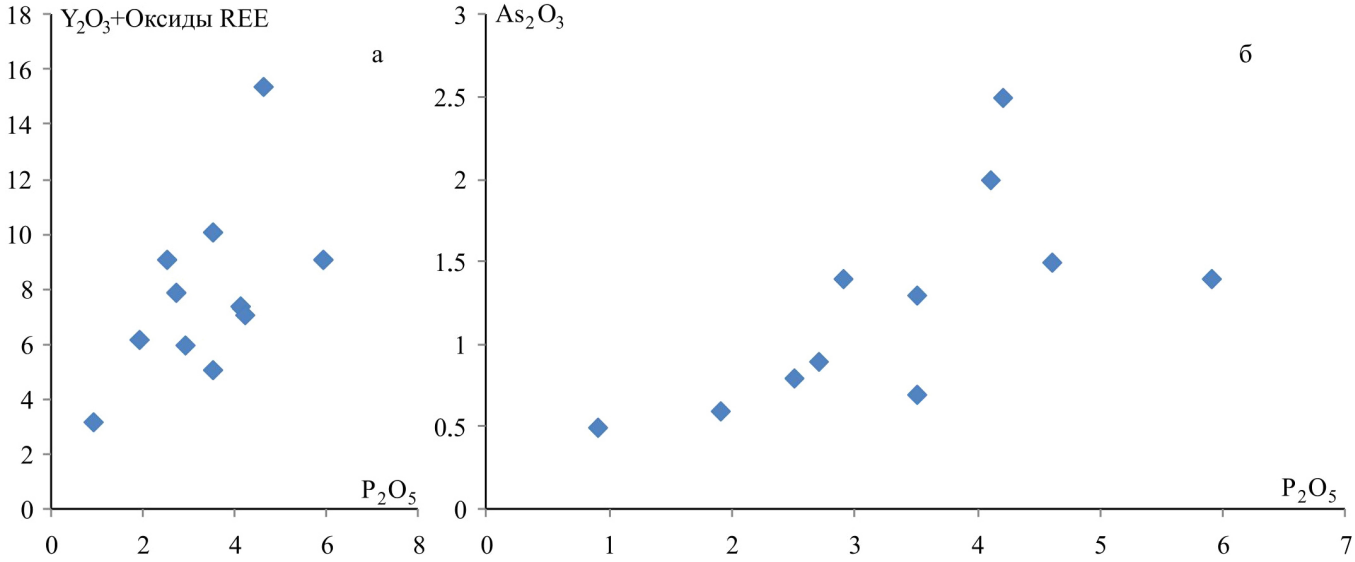

Рис. 8. Соотношение содержаний оксидов элементов в цирконе (мас. %).

а – фосфор и Y + REE; б – фосфор и мышьяк.

Fig. 8. The ratio of the contents of element oxides in zircon (wt %).

а – phosphorus and Y + REE; б – phosphorus and arsenic.

Согласно классификации Дж. Пюпина (Pupin, 1988), магматический циркон соответствует типам S_{14}, S_9 и S_{20}, кристаллизовавшимся при температурах 700–750°C в умеренно-щелочной среде. Схожие температуры метаморфизма установлены для вмещающих жилы амфиболитов и гранат-биотитовых плагиогнейсов (Ulyasheva et al., 2024).

Росту циркона второго типа предшествовало частичное или полное растворение циркона первого типа. Внутреннее строение коричневого циркона характеризуется как зонами роста, так и неравномерной пятнистой, блоковой, мозаичной и поровой структурами. В зонах роста участки, отвечающие составу “классического” циркона, перемежаются с зонами с повышенным содержанием CaO, FeO, Al_2O_3, Na_2O, UO_2, ThO_2, P, REE, As. Даже те зоны роста циркона, которые отвечают по составу “классическому” циркону, на изображениях в режиме CL имеют темную окраску. По-видимому, это свидетельствует о том, что содержание радиоактивных элементов в этих участках выше, чем в цирконе первого типа. Наличие зон роста свидетельствует о кристаллизации этого типа циркона из остаточного магматического расплава или гидротермального флюида на постмагматической стадии. По классификации Дж. Пюпина (Pupin, 1988) этот циркон соответствует типу G_1, сформировавшемуся при температуре 550–600°C в щелочной среде. В то же время микроблочное строение, пористость и множество включений указывают на то, что минерал, по-видимому, вследствие неупорядоченной структуры, или метамиктности, был частично или полностью подвергнут повторному гидротермальному изменению, в результате чего формирование циркона в этих участках уже происходило по принципу растворение–переотложение. Воздействие флюида на породы происходило не одноактно, а пульсирующе. Например, в полностью преобразованных пористых цирконах наблюдаются две зоны: в более темных краевых участках присутствуют легкие REE, а в светлых – преобладают тяжелые REE. Видимо, на ранних этапах преобразования пород флюиды были обогащены тяжелыми REE, а на поздних – легкими REE. Суммарное содержание оксидов в затемненных зонах низкое, что указывает на присутствие летучих компонентов (воды). В порах, возникающих в результате частичного растворения, выпадали из раствора гидротермальные минералы, коррелирующие по примесным элементам с гидротермальным и гидротермально измененным цирконом. В результате воздействия гидротермальных растворов биотит разлагался до хлорита (шамозита и клинохлора) и каолинита. Температура, рассчитанная (Zang, Fyfe, 1995; Cathelineau, Nieva, 1985) по составу хлорита, составляет 240–330°C и отвечает условиям формирования гидротермально измененного циркона.

Таким образом, по способу образования в рассматриваемых гранитных пегматитах наблюдаются несколько разновидностей циркона: магматический (циркон первого типа), гидротермаль-

ный и гидротермально измененный (циркон второго типа), формирование которых связано с магматической и постмагматической стадиями становления синметаморфических гранитных пегматитов во время палеозойских коллизионных процессов. Щелочная среда, по-видимому, связана с плавлением амфиболитов и гнейсов повышенной щелочности в нижней части коры и накоплением Na в остаточных растворах.

В цирконе наблюдается постоянная примесь As. Можно предположить, что высокие содержания мышьяка в минерале связаны с микрокристаллическими включениями черновита, но положительная корреляция P и As (см. рис. 8б) указывает на то, что, вероятнее всего, он встраивался в структуру выпадающих из раствора минералов: циркона, черновита и мышьяковистого пирита.

ВЫВОДЫ

В пегматитовых жилах, прорывающих амфиболиты харбейского метаморфического комплекса, обнаружен циркон двух типов, различающихся по морфологическим особенностям, внутреннему строению и составу. Циркон первого типа имеет розовую окраску и призматическую форму с характерными для него гранями {101}, {100}, {110} и {211}. На изображениях минерала в режимах BSE и CL наблюдаются светлые и темные зоны роста, отвечающие составу “классического” циркона. Он кристаллизовался из магматического расплава при температурах 700–750°C. Циркон второго типа имеет коричневую окраску и длиннопризматическую форму с гранями {110} и {101}, иногда обрастает в виде тонкой каймы циркон первого типа. На снимках в режиме CL минерал имеет темную окраску с разными оттенками темно-серого. Для циркона характерны как зоны роста, так и участки с неравномерной микроблочной пористой структурами с включениями поздних гидротермальных минералов. В темных участках (в режиме BSE) циркон имеет повышенные содержания неформульных элементов P, Y + REE, As, U, Th Ca, Al, Fe, Na и воды, в результате чего увеличивается его метамиктность. Циркон второго типа кристаллизовался из флюида повышенной щелочности при температуре 550–600°C и подвергался в дальнейшем повторному воздействию растворов по принципу растворение–переотложение. Поры, возникающие при растворении, заполнялись гидротермальными минералами: мышьяковистым пиритом, черновитом, монацитом, ксенотимом, анкеритом, кварцем, альбитом и т. д., коррелирующими по составу с цирконом второго типа. Исходя из этого можно сделать вывод, что гидротермальные растворы были обогащены As, P, Y + REE, U, Th, Na и Ca.

Благодарности

Автор выражает благодарность докт. геол.-мин. наук В.И. Ракину и канд. геол.-мин. наук О.В. Граковой за консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аранович Л.Я., Бортников Н.С., Зингер Т.Ф., Борисовский С.Е., Матреничев В.А., Перцев А.Н., Шарков Е.В., Сколотнев С.Г. (2017) 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*, **25**(4), 335-361. https://doi.org/10.7868/S0869590317040021

Государственная геологическая карта Российской Федерации м-ба 1 : 200 000. (2014) 2-е изд. Сер.: Полярно-Уральская. Л. Q-42-VII, VIII. Объясн. зап. СПб.: ВСЕГЕИ, 384 с.

Гракова О.В., Скублов С.Г., Никулова Н.Ю., Галанкина О.Л. (2023) Геохимия высокофосфористого циркона из верхнерифейских метапесчаников Южного Тимана. *Геохимия*, **68**(9), 947-963. https://doi.org/10.31857/S0016752523090054

Макеев А.Б., Скублов С.Г. (2016) Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение. *Геохимия*, (9), 821-828. https://doi.org/10.7868/S0016752516080070

Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мыскова Т.А., Астафьев Б.Ю. (2011) Первая находка аномально (Y + REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита. *Докл. АН*, **441**(6), 792-799.

Уляшева Н.С., Серов П.А., Травин А.В. (2022) Sm/Nd- и $^{40}Ar/^{39}Ar$-изотопно-геохронологические исследования амфиболитов ханмейхойской свиты харбейского метаморфического комплекса (Полярный Урал). *Докл. АН. Науки о земле*, **506**(2), 194-201. https://doi.org/10.31857/S2686739722601016

Cathelineau M., Nieva D., (1985) A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufrez (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol*., **91**, 235-244.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1997) Rock-forming minerals. Orthosilicates, *Geol. Soc. London*, **1**, 418-442.

Frondel C. (1953) Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *Amer. Miner.*, **38**, 1007-1018.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, **3**, 43-50.

Geisler T., Schleicher H. (2000) Improved U–Th–total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon. *Chem. Geol*., **163**, 269-285.

Halden N.M., Hawthorne F.C., Campbell J.L., Teesdale W.J., Maxwell J.A., Higuchi D. (1993) Chemical characterization of oscillatory zoning and overgrowths in zircon using 3 MeV μ-PIXE. *Can. Miner.*, **31**, 637-647.

Hoskin P.W.O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*,

69, 637-648.

Hoskin P.W.O., Rodgers K.A. (1996) Raman spectral shift in the isomorphous series (Zr_1– xHfx)SiO_4. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*., **33**, 1111-1121.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Miner. Geochem*., **53**, 27-62.

Kimura K., Hironaka Y. (1936) Chemical investigations of Japanese minerals containing rarer elements: XXIII. Yamagutilite, a phosphorus-bearing variety of zircon, found at Yamaguli Village, Nagano Prefecture. *J. Chem. Soc. Japan*, **57**, 1195-1199.

Nasdala L., Irmer G., Wolf D. (1995) The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *Eur. J. Miner.*, **7**, 471-478.

Presser V., Glotzbach C. (2009) Metamictization in zircon: Raman investigation following a Rietveld approach. Pt II: Sampling depth implication and experimental data. *J. Raman spectroscopy*, **40**, 499-508.

Pupin J.-P. (1988) Granites as indicators in paleogeodynamics. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, **43**(2), 237-262.

Speer J.A. (1982) Zircon. *Rev. Miner*., **5**, 67-112.

Ulyasheva N.S., Shuyskiy A.S., Khubanov V. B. (2024) The Kharbei Amphibolite–Gneiss Complex (Polar Urals): P–T Evolution and Results of U–Pb LA-ICP-MS Isotopic Study of Metamorphic Zircon. *Dokl. Earth Sci*., **518**(1), 1489-1497. https://doi.org/10.1134/S1028334X24602761

Yang W., Lin Y., Hao J., Zhang J., Hu S., Ni H. (2016) Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by NanoSIMS. *Contrib. Mineral. Petrol*., **171**(3), 28.

Zang W., Fyfe W.S. (1995) Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, **30**, 30-38. https://doi.org/10.1007/BF00208874

REFERENCES

Aranovich L.Ya., Bortnikov N.S., Zinger T.F., Borisovskiy S.E., Matrenichev V.A., Pertsev A.N., Sharkov E.V., Skolotnev S.G. (2017) Morphology and Impurity Elements of Zircon in the Oceanic Lithosphere at the Mid-Atlantic Ridge Axial Zone (6–13° N): Evidence of Specifics of Magmatic Crystallization and Postmagmatic Transformations. *Petrology*, **25**(4), 339-364 (translated from *Petrologiya*, **25**(4), 335-361) https://doi.org/10.1134/S0869591117040026

Cathelineau M., Nieva D., (1985) A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufrez (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol*., **91**, 235-244.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1997) Rock-forming minerals. Orthosilicates, *Geol. Soc. London*, **1**, 418-442.

Frondel C. (1953) Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *Amer. Miner.*, **38**, 1007-1018.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, **3**, 43-50.

Geisler T., Schleicher H. (2000) Improved U–Th–total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon. *Chem. Geol*., **163**, 269-285.

Grakova O.V., Skublov S.G., Nikulova N.Yu., Galankina O.L. (2023) Geochemistry of High-Phosphorus Zircon from the Upper Riphean Sandstones of the Southern Timan. *Geochem. Int*., **61**(9), 956-971 (translated from *Geokhimiya*, **68**(9), 947-963). https://doi.org/10.1134/S0016702923090057

Halden N.M., Hawthorne F.C., Campbell J.L., Teesdale W.J., Maxwell J.A., Higuchi D. (1993) Chemical characterization of oscillatory zoning and overgrowths in zircon using 3 MeV μ-PIXE. *Can. Miner.*, **31**, 637-647.

Hoskin P.W.O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 637-648.

Hoskin P.W.O., Rodgers K.A. (1996) Raman spectral shift in the isomorphous series (Zr_1–xHfx)SiO_4. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*., **33**, 1111-1121.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Miner. Geochem*., **53**, 27-62.

Kimura K., Hironaka Y. (1936) Chemical investigations of Japanese minerals containing rarer elements: XXIII. Yamagutilite, a phosphorus-bearing variety of zircon, found at Yamaguli Village, Nagano Prefecture. *J. Chem. Soc. Japan*, **57**, 1195-1199.

Makeyev A.B., Skublov S.G. (2016) Y-REE-RICH zircons of the Timan region: geochemistry and economic significance. *Geochem. Int*., **54**(9), 788-794 (translated from *Geokhimiya*, (9), 821-828). https://doi.org/10.1134/S0016702916080073

Nasdala L., Irmer G., Wolf D. (1995) The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *Eur. J. Miner.*, **7**, 471-478.

Presser V., Glotzbach C. (2009) Metamictization in zircon: Raman investigation following a Rietveld approach. Pt II: Sampling depth implication and experimental data. *J. Raman spectroscopy*, **40**, 499-508.

Pupin J.-P. (1988) Granites as indicators in paleogeodynamics. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol*., **43**(2), 237-262.

Skublov S.G., Marin Yu.B., Galankina O.L., Simakin S.G., Myskova T.A., Astafiev B.Yu. (2011) The first discovery of abnormal (Y + REE)-enriched zircons in rocks of the Baltic Shield. *Dokl. Earth Sci*., **441**(2), 1724-1731 (translated from *Dokl. AN*, **441**(6), 792-799).

Speer J.A. (1982) Zircon. *Rev. Miner*., **5**, 67-112.

State geological map of the Russian Federation, scale 1 : 200 000. (2014) 2nd ed. Polar-Ural series. Sheet Q-42-VII, VIII. Explanatory letter. St. Petersburg, VSEGEI, 340 p. (In Russ.)

Ulyasheva N.S., Serov P.A., Travin A.V. (2022) Sm-Nd and $^{40}Ar/^{39}Ar$ isotope-geochronological investigations of amphibolites of the Khanmeykhoy Formation of the Kharbey metamorphic complex (Polarius Urals). *Dokl. Earth Sci*., **506**(2), 761-767 (translated from *Dokl. AN. Nauki o zemle*, **506**(2), 194-201). https://doi.org/10.1134/S1028334X22600517

Ulyasheva N.S., Shuyskiy A.S., Khubanov V. B. (2024) The Kharbei Amphibolite–Gneiss Complex (Polar Urals): P–T Evolution and Results of U–Pb LA-ICP-MS Isotopic Study of Metamorphic Zircon. *Dokl. Earth Sci*., **518**(1), 1489-1497. https://doi.org/10.1134/S1028334X24602761

Yang W., Lin Y., Hao J., Zhang J., Hu S., Ni H. (2016) Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by NanoSIMS. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **171**(3), 28.

Zang W., Fyfe W.S. (1995) Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, **30**, 30-38. https://doi.org/10.1007/BF00208874