

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНА ИЗ ПОСТКОЛЛИЗИОННЫХ ГРАНИТОВ: НА ПРИМЕРЕ РИБЕКИТОВЫХ ГРАНИТОВ ВЕРХНЕЕ ЭСПЕ, ВОСТОЧНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2022 г. Е. В. Левашова^{а, *}, С. Г. Скублов^{а, b, **}, Т. А. Ойцева^с, **Б. А. Дьячков^г**, С.-Х. Ли^д, Ч.-Л. Ли^д, Н. В. Шатова^е, В. В. Шатов^е

^аИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бСанкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

^сВосточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, ул. Протожанова А.К., 69, Усть-Каменогорск, 070004 Республика Казахстан

^дИнститут геологии и геофизики Китайской академии наук, Лаборатория эволюции литосферы, Бейтунченг Вест Роуд, 19, Пекин, 100029 Китай

^еВсероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: levashova.kateryna@yandex.ru

**e-mail: skublov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.10.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 10.02.2021 г.

Настоящая работа посвящена изотопно-геохимическому исследованию циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе, связанного с редкоземельно-редкометалльным одноименным месторождением, и уточнению его U–Pb возраста. Циркон из массива Верхнее Эспе отличается высоким содержанием неформальных элементов (REE – до 43000 ppm, Y – до 22000 ppm и др.) и демонстрирует четко выраженное гетерогенное строение. Центральные и краевые области циркона характеризуются “магматическим” типом распределения REE. Для промежуточных зон циркона установлено выполаживание спектров распределения REE и аномальное обогащение рядом неформальных элементов – REE, Y, Nb, Ca. Данная особенность состава циркона может быть результатом воздействия на него флюидонасыщенных гранитных расплавов, обогащенных несовместимыми редкими элементами. Значение $\delta^{18}\text{O}$ для циркона находится в интервале 5.83–7.16‰, что в целом соответствует циркону, образованному из гранитоидных расплавов. Возраст циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе составляет 283 ± 3 млн лет, что свидетельствует об отсутствии существенного разрыва во времени с происходившими метасоматическими процессами и образованием рудных залежей.

Ключевые слова: циркон, U–Pb возраст, геохимия редкоземельных элементов, изотопный состав кислорода, редкоземельно-редкометалльное месторождение, Верхнее Эспе

DOI: 10.31857/S0016752522010083

ВВЕДЕНИЕ

Гранитоидный магматизм в Восточно-Казахстанском регионе получил интенсивное развитие в P_1 – T_1 период герцинского цикла в постколлизийной геодинамической обстановке, что характерно для Центральноазиатского орогенного пояса (Дьячков, 2015). В ходе эволюции гранитоидного магматизма происходила закономерная смена вещественного состава интрузивных комплексов и связанного с ними оруденения: калгутинский и кунушский гранодиорит-плагиогранитовый 300–310 млн лет (Au–Ag); калбинский гранитовый 292–297 и 281–288 млн лет (Ta, Nb,

Li, Be, Cs); монастырский лейкогранитовый 281–288 млн лет (Ta, Sn, REE); керегетас-эспинский щелочногранитовый с возрастом около 250 млн лет (Nb, Zr, REE) (Хромых и др., 2016; Дьячков, 2015). Гранитоидный массив Верхнее Эспе является важным объектом Восточного Казахстана, поскольку почти все тело массива занимает перспективное на разработку комплексное редкоземельно-редкометалльное (REE, Zr, Nb, Ta) месторождение.

Массив Верхнее Эспе детально изучен рядом исследователей: описание геологической позиции массива, петрографическое и геохимическое

исследование пород подробно изложено в многочисленных публикациях А.В. Степанова, Г.К. Бекеной, В.А. Белова и др. (например, Belov, Egmolov, 1996; Степанов и др., 2008, 2011; Степанов, Бекенова, 2009; Редкие ..., 2011). Состав породообразующих, акцессорных минералов и геохимические характеристики апогранитов и рудных залежей месторождения Верхнего Эспе описаны в работах (Байсалова, 2018; Фролова, 2018). Однако столь важный и информативный акцессорный минерал как циркон остается недостаточно изученным.

Циркон обладает уникальной особенностью сохранять изотопно-геохимические отпечатки важнейших событий, относящихся ко времени образования пород и их вещественных источников. Он является ключевым минералом для определения возраста массива, решения сложного вопроса о генезисе рудовмещающих пород. Циркон из данного массива также является рудным минералом, поскольку обладает аномально высоким содержанием редких и редкоземельных элементов, что определяет устойчивый интерес к нему. Циркон с подобными характеристиками встречается сравнительно редко. Как правило, он имеет гидротермально-метасоматическое происхождение и образован при активном участии флюидов. Магматический циркон с аномальным уровнем содержания редких элементов — явление крайне редкое. Одним из примеров является циркон из Ястребецкого и Азовского массивов сиенитов на Украинском щите (УЩ) (Левашова и др., 2016). Установление причин возникновения аномального содержания неформульных элементов в составе циркона из гранитов массива Верхнее Эспе, определение условий кристаллизации циркона и явилось основной целью настоящего исследования. Кроме того, данная работа направлена на восполнение недостающей изотопно-геохимической информации по исследуемому объекту. Для этого было проведено изучение распределения редких и редкоземельных элементов в цирконе, морфологии и строения минерала и сопоставление полученных данных с цирконом из высокодифференцированных пород (щелочно-полевошпатовых сиенитов Украинского щита); определен изотопный состав кислорода в цирконе, что также позволяет оценить условия его кристаллизации. В результате исследования был определен возраст циркона, что впоследствии может быть использовано при геодинамических реконструкциях для редкометалльных комплексов региона.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

Массив Верхнее Эспе и одноименное комплексное редкоземельно-редкометалльное (REE, Zr, Nb, Ta) месторождение расположено вблизи экзоконтакта крупного Акжайлютасского гра-

нитного массива в краевой юго-западной части Жарма-Саурского рудного пояса восточной части Казахстана. Массив представлен двумя небольшими куполообразными телами (Большой и Малый) щелочных гранитов керегетас-эспинского комплекса (вторая интрузивная фаза комплекса) (рис. 1). Массив Верхнее Эспе преимущественно состоит из разнозернистых от мелко- до крупнозернистых и пегматоидных щелочных гранитов (биотит-рибекитовые, рибекитовые, биотитовые, эгирин-рибекитовые), встречаются также породы порфировой структуры (Степанов, Бекенова, 2009). Вмещающими породами являются песчаники, алевролиты, туфопесчаники, сланцы. Среди пород массива выделяются как неизменные граниты, так и метасоматически измененные (апограниты). Наибольшие метасоматические изменения присущи апикальной части массива, что привело к изменению состава и текстуры первичных гранитных пород и образованию альбит-рибекитовых гранитов с повышенным содержанием редких элементов (Zr, Nb, Th, Y, REE, а также Sn, Pb, Zn, Ti и др.) (Степанов и др., 2008; Степанов, Бекенова, 2009). На контакте с метасоматически измененными щелочными гранитами вмещающие породы были преобразованы в фениты (Степанов, Бекенова, 2009).

Рудные залежи представлены пластообразными телами в приконтактных зонах массива (в основном кварц-альбитовые, рибекит-альбитовые и астрофиллит-эгириновые разности) и жилообразными метасоматическими телами, главным образом, в купольных областях массива. Наблюдается постепенное увеличение содержания редких элементов от внутренней области массива к его апикальной области (Фролова и др., 2015). Рудная минерализация представлена мелкой вкрапленностью пироклора, бастнезита, циркона, торита, эльпидита, гагаринита (основного концентратора REE, впервые открытого в рудах месторождения Верхнее Эспе) и других редких минералов (Belov, Egmolov, 1996; Степанов, Бекенова, 2009).

В работе были изучены кристаллы циркона из мелкозернистых рибекитовых гранитов месторождения Верхнее Эспе, отобранных в эндоконтактной зоне Малого Купола (рис. 1). Мелкозернистые рибекитовые граниты, образующие незначительные интрузии во внутренних частях Большого и Малого Купола, практически не были подвержены метасоматическим преобразованиям, они имеют резкие магматические контакты с гранитами внутренней части массива. По петрохимическим данным рибекитовые граниты относятся к щелочному ряду калиево-натриевой серии, высокоглиноземистые и умеренной основности, в их составе преобладают кварц (35–40%), микроклин (25–30%), альбит (10–20%), рибекит (10–15%), эгирин (до 5%). Из числа акцессорных минералов встречается: циркон, пироклор, флю-

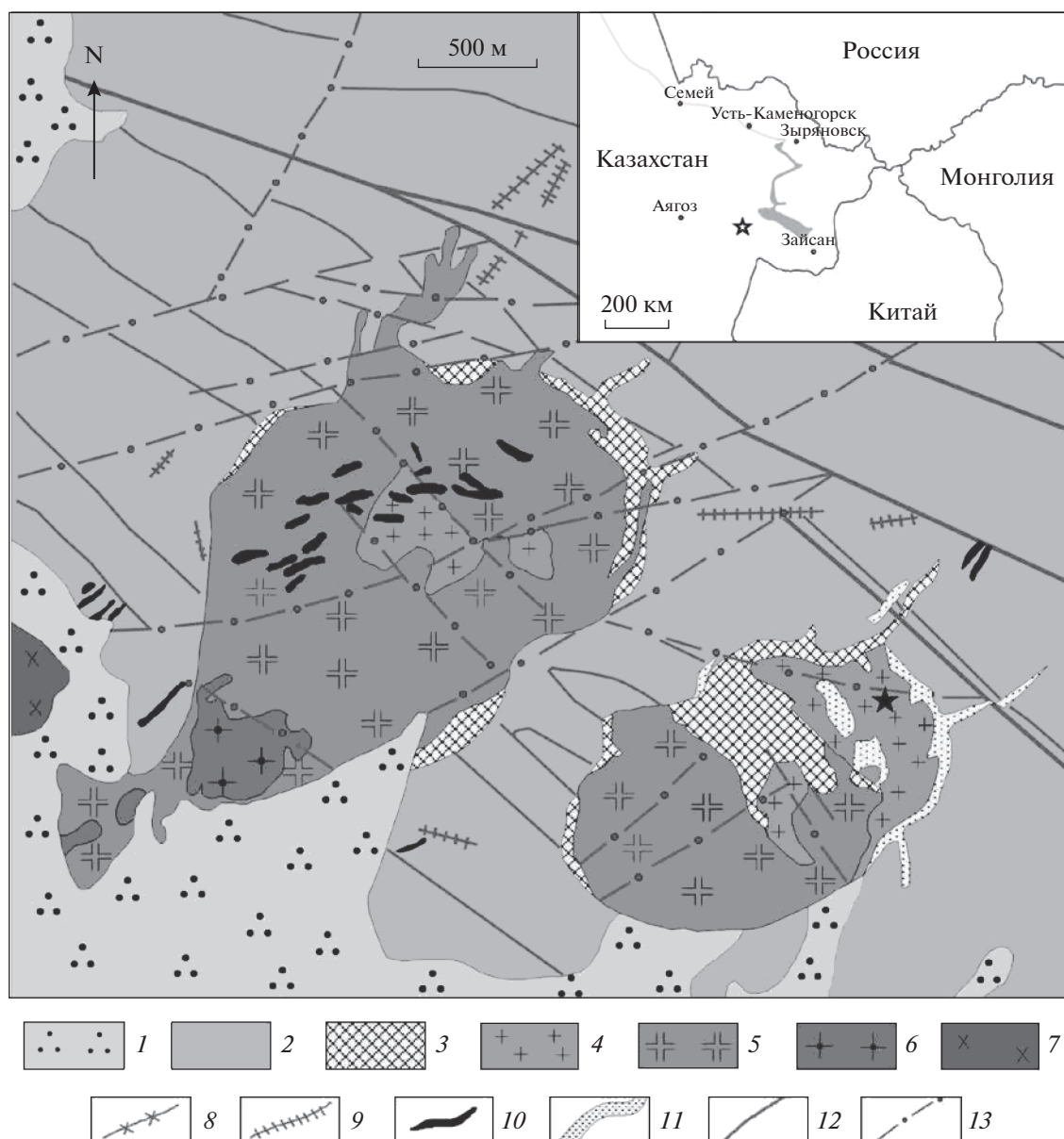


Рис. 1. Схема геологического строения массива Верхнее Эспе (по В.А. Белову и Л.И. Семивраговой). 1 – четвертичные отложения; 2 – песчаники, алевролиты; 3 – пегматоидные граниты; 4 – щелочные мелкозернистые; 5 – среднезернистые рибекитовые, рибекит-биотитовые граниты; 6 – порфиroidные биотитовые граниты; 7 – граносиениты и гранодиориты; 8–10 – жильные породы (8 – аплитовидные граниты, 9 – щелочные граниты, 10 – пегматиты); 11 – рудоносные рибекит-альбитовые метасоматиты; 12 – разрывы первого порядка; 13 – разрывы второго порядка; звездочка на схеме строения массива – место отбора образцов.

орит. Текстура гранита – пятнистая, за счет фемических минералов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЦИРКОНА

Особенности внутреннего строения и состава циркона по главным элементам, контроль наличия включений минеральных фаз и их состав изучен в режиме обратно-отраженных электронов (BSE) на растровом электронном микроскопе

JEOL JSM-6510LA с ЭД-спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН).

Локальное U–Pb датирование циркона выполнено на ионном микрозонде SHRIMP-II (ЦИИ ВСЕГЕИ). Измерения U–Pb проводились по методике описанной (Williams, 1998). Интенсивность первичного пучка O_2 составляла 4 нА, диаметр кратера составлял около 20 мкм. Полученные данные обрабатывались с помощью программы SQUID (Ludwig, 2001). Соотношение

U/Pb нормировано на значение стандарта циркона TEMORA и 91500. Ошибки единичных анализов (отношения U/Pb и возраст) находятся на уровне 1σ , а погрешности вычисленных согласованных возрастов и пересечений с конкордией — на уровне 2σ . Конкордия построена с помощью программы ISOPLOT/EX (Ludwig, 2003). Непосредственно перед геохронологическим исследованием в ЦИИ ВСЕГЕИ была проведена съемка циркона в режиме катодолюминесценции (CL) на сканирующем электронном микроскопе Cam-Scan MX2500S с CL-детектором CLI/QUA 2.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по методике описанной (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Точность определения составляет 10–15% для элементов с концентрацией >1 ppm и 10–20% для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm, предел обнаружения составляет 5–10 ppb. Размер кратера составляет примерно 20 мкм. При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью термометра “Ti-в-цирконе” (Watson et al., 2006).

Изотопный состав кислорода исследован на ионном микрозонде Cameca-1280 (ИГГ КАН) в максимально однородных доменах циркона по методике, приведенной в (Gao et al., 2014). Первичный пучок Cs^+ определял размер анализируемой области в форме квадрата со стороной около 15–20 мкм. Каждый анализ состоял из 16 циклов измерения отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Измеренные $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ были нормализованы на стандарт VSMOW ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.0020052$). Фактор приборного фракционирования масс (IMF) определялся с помощью измерения стандарта циркона TEMORA-2 ($\delta^{18}\text{O} = 8.20\text{‰}$, $\text{SD} = 0.18$) (8 анализов) и контролировался независимым измерением стандарта 91500 ($\delta^{18}\text{O} = 10.04\text{‰}$, $\text{SD} = 0.29$) (4 анализа), имплантированными в тот же препарат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенный циркон представлен эвгедральными зернами, достигающими в поперечнике 100–250 мкм (рис. 2). По данным SEM-EDS в центральной области циркона установлены достаточно крупные (до 50–100 мкм) микровключения альбита и калиевого полевого шпата. На BSE-изображении прослеживается гетерогенность внутреннего строения циркона, которая нашла свое отражение и в редкоэлементном составе минерала. В пределах кристалла можно выделить: светлую центральную и краевую область с относительно умеренным содержанием примесей и темную промежуточную (между центральной и краевой) зону с высоким содержанием редких и

редкоземельных элементов. По данным SEM-EDS темные в BSE промежуточные зоны циркона отличаются повышенным содержанием FeO (до 2–4 мас. %), CaO и Al_2O_3 (до 0.5–1.5 мас. %). Краевая область циркона, пронизанная поперечными трещинами, сравнительно лишена примесей.

Для центральных областей циркона содержание суммарного количества REE находится на достаточно высоком уровне 12000–17000 ppm, по сравнению с ранее установленными типичными значениями магматического циркона (Harley, Kelly, 2007). Подавляющее количество REE составляют тяжелые REE (12000–16000 ppm). Содержание Y также повышенное и отвечает 10000–17000 ppm, P — 800–1600 ppm, Nb — 300–900 ppm (табл. 1). Также в центральных областях циркона отмечается довольно высокое содержание U и Th: содержание Th достигает 1200–2000 ppm, U — 6000–8000 ppm, Th/U отношение составляет 0.16–0.33 (табл. 1), что соответствует нижнему пределу типичных для магматического циркона значений (Hoskin, Schaltegger, 2003). Температура образования циркона по термометру “Ti-в-цирконе” составляет около 700–850°C (табл. 1). Спектры распределения редкоземельных элементов в светлой в BSE центральной области циркона отвечают дифференцированным графикам распределения от легких (LREE) к тяжелым REE (HREE) ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 400\text{--}46000$) с переменным содержанием LREE (рис. 3а). На спектрах отмечается четко выраженная отрицательная Eu-аномалия, имеющая практически постоянную величину ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.03\text{--}0.05$) и положительная Ce-аномалия, величина которой существенно варьирует ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{--}88$). Поскольку величина Ce-аномалии в цирконе в первую очередь контролируется фугитивностью кислорода в исходной магме, т.е. является унаследованной от расплава (Hoskin, Schaltegger, 2003), то можно предполагать наличие изменений в окислительно-восстановительных условиях исходного расплава.

Отдельно стоит отметить центральную зону кристалла с точкой анализа 2.1, существенно отличающуюся от вышеописанного циркона крайне низким, наименьшим среди всех исследованных зерен, содержанием редких элементов (табл. 1). Так, суммарное содержание REE составляет всего лишь 270 ppm, Y — 110 ppm, Th — 7 ppm, U — 36 ppm, Th/U отношение — 0.18. Спектр распределения редкоземельных элементов в данной точке циркона отвечает дифференцированному графику от LREE к HREE, отличаясь пониженным содержанием этих элементов и сильно проявленной отрицательной Eu-аномалией, что придает спектру REE определенные черты тетрадного эффекта (рис. 3а). Температура образования циркона по термометру “Ti-в-цирконе” в данной точке анализа составляет около 500°C (табл. 1), что сопо-

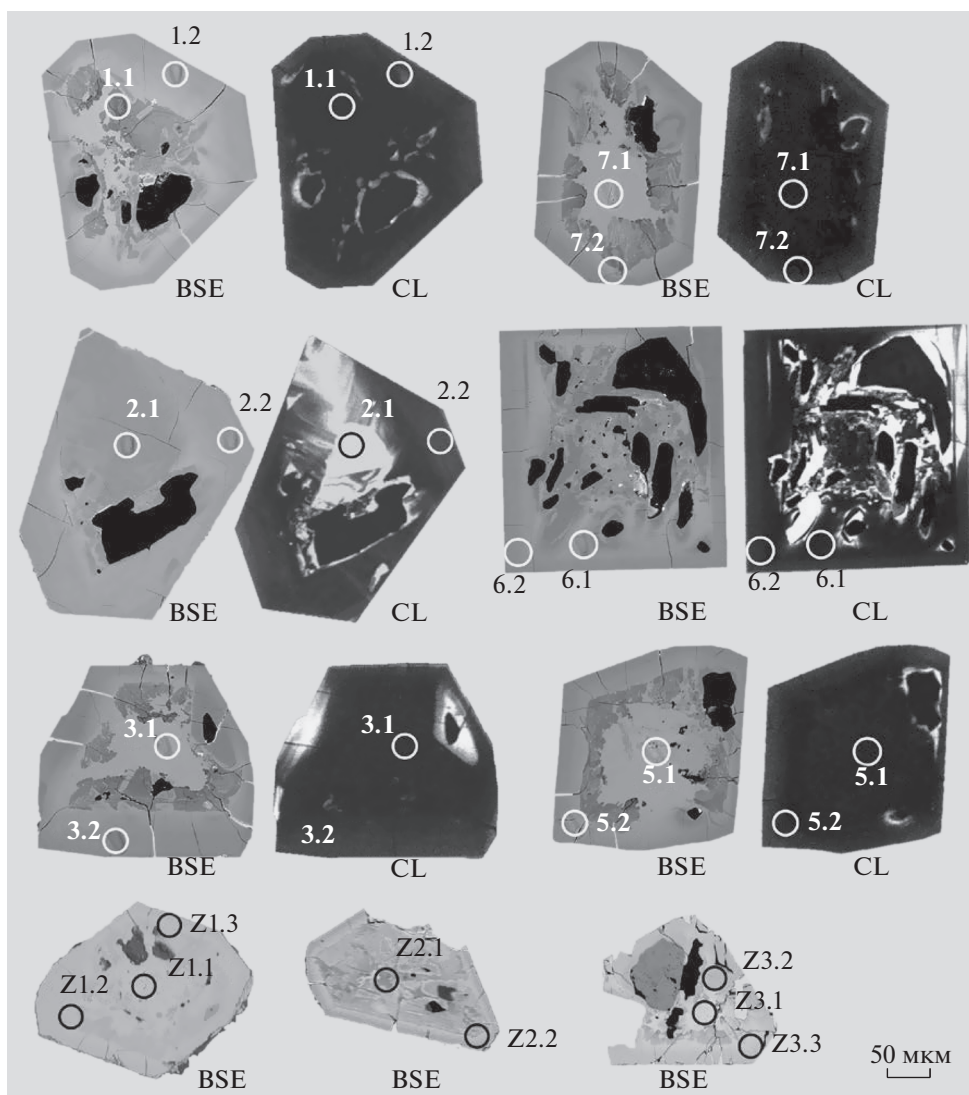


Рис. 2. Изображение в режимах BSE и CL циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе. Показано положение точек анализа редких элементов и определения U–Pb возраста. Кратеры ионного зонда показаны вне масштаба. Номера точек соответствуют табл. 1, 2.

ставимо с параметрами кристаллизации, определенными для редкометалльных гранитов Восточного Казахстана (Соколова, 2014).

Существенно отличается редкоэлементный состав циркона в темных в BSE промежуточных зонах кристаллов, расположенных между центральной и краевой областью. Для промежуточной зоны циркона присуще высокое содержание суммарного количества REE (14000–43600 ppm) преимущественно за счет значительного вклада LREE (2000–11000 ppm) (табл. 1). Содержание других неформальных элементов также находится на высоком уровне. Диапазон содержания Y составляет от 10000 до 22500 ppm, Nb – от 1500 до 9500 ppm, Ca – от 900 до 8000 ppm, Ti – от 130 до 700 ppm. Стоит отметить, что авторами при анализе на ионном микрозонде не были обнаружены

микровключения редкоземельных фосфатов (монацита, ксенотима) и других акцессорных минералов. Наличие нановключений редкоземельных фосфатов в цирконе, как предполагает ряд авторов (Bindeman et al., 2014), не обнаруживаемых на электронном микроскопе, по нашему мнению, можно не учитывать по причине отсутствия значительного увеличения содержания P при аномальном росте содержания REE, Y и др. Несмотря на то, что содержание P в целом коррелирует с содержанием Y и Ca, при максимальном содержании Y и Ca (22000 и 8000 ppm, соответственно) в цирконе установлено лишь 800 ppm P. Такое соотношение рассматриваемых элементов заведомо исключает как “ксенотимовую” схему изоморфизма, так и захват в поле анализа микровключений фосфатов. Промежуточным зонам циркона характерен пологий спектр распределения REE с вы-

Таблица 1. Состав по редким элементам (ppm) циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе

Компонент	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	4.1	4.2
	темная промежуточная зона	светлый край	светлый центр	светлый край	светлый центр	светлый край	светлый центр	светлый край
La	171	0.07	0.02	0.08	5.26	0.85	0.13	0.36
Ce	7453	9.90	0.72	7.55	112	17.5	89.8	28.5
Pr	616	0.19	0.24	0.17	2.15	1.56	0.47	1.58
Nd	2962	1.11	0.68	0.76	15.4	8.13	7.53	7.38
Sm	2671	3.54	0.39	2.76	60.9	10.3	43.2	14.7
Eu	52.4	0.14	b.d.l.	0.08	1.86	0.24	1.28	0.28
Gd	3187	22.2	2.69	26.0	353	39.1	286	46.3
Dy	7740	271	19.1	324	2590	408	2263	480
Er	8189	681	65.7	832	4566	980	4068	1188
Yb	9456	1177	157	1449	6002	1672	5404	1982
Lu	1129	151	22.2	180	704	212	627	238
Li	1.24	2.20	0.16	1.78	6.45	2.03	4.39	2.30
P	793	86.0	b.d.l.	131	1008	135	827	156
Ca	7957	4.20	4.96	1.78	20.0	234	1.81	40.7
Ti	351	1.11	0.24	0.69	18.2	17.1	6.64	4.51
Sr	604	1.01	0.23	0.99	9.06	7.26	3.33	2.31
Y	22553	1798	113	2047	14832	2470	12489	2771
Nb	9426	83.8	20.8	85.1	436	133	340	148
Ba	159	1.62	1.15	0.40	2.79	2.22	1.92	2.42
Hf	8211	8796	11488	9529	6478	9340	6527	8396
Th	1956	70.0	6.58	66.0	1932	85.3	1206	112
U	8111	679	35.8	552	5793	668	4662	843
Th/U	0.24	0.10	0.18	0.12	0.33	0.13	0.26	0.13
Eu/Eu*	0.05	0.05	0.00	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
Ce/Ce*	5.55	20.7	2.64	15.9	8.07	3.68	87.9	9.20
ΣREE	43627	2317	269	2823	14414	3349	12791	3987
ΣLREE	11202	11.3	1.65	8.55	135	28.1	97.9	37.9
ΣHREE	29702	2302	267	2811	14216	3310	12648	3934
Lu _N /La _N	63.5	20168	11856	22359	1288	2393	46371	6425
Lu _N /Gd _N	2.87	55.0	66.6	56.1	16.1	43.8	17.7	41.5
Sm _N /La _N	25.0	78.8	35.0	57.0	18.5	19.4	530	66.1
T(Ti), °C	1198	580	495	552	799	793	708	677
δ ¹⁸ O, ‰	6.40	5.98	6.23	6.29	6.33	6.07	5.83	6.39
±, ‰	0.38	0.42	0.45	0.44	0.42	0.46	0.41	0.45

Таблица 1. Продолжение

Компонент	5.1	5.2	6.1	6.2	7.1	7.2	8.1
	светлый центр	светлый край	светлый край	светлый край	светлый центр	темная промежуточная зона	светлый край
La	2.54	10.2	0.39	n.d.	5.04	74.5	0.91
Ce	148	262	29.2	»	336	1309	82.4
Pr	8.34	34.4	1.09	»	17.2	297	3.40
Nd	64.6	193	6.37	»	104	1870	19.0
Sm	102	204	11.3	»	162	2026	33.2
Eu	2.37	4.69	0.08	»	3.14	32.7	0.89
Gd	375	260	46.3	»	479	1866	123
Dy	2931	1056	477	»	3177	4471	1106
Er	4858	1729	1028	»	5281	4734	2259
Yb	6942	2446	1649	»	5716	6342	3429
Lu	765	313	212	»	816	806	434
Li	14.8	2.81	2.61	»	6.15	3.04	3.68
P	1589	301	262	»	1655	1061	561
Ca	19.5	885	82.0	»	240	897	76.8
Ti	11.1	33.0	9.06	»	28.0	272	11.5
Sr	8.83	23.7	2.98	»	14.1	92.5	3.97
Y	15874	4782	3165	»	17048	15250	7115
Nb	423	611	177	»	688	2529	279
Ba	7.17	8.23	1.75	»	6.72	32.8	2.65
Hf	5782	6957	7016	»	5803	6842	6288
Th	1781	273	121	»	1710	836	381
U	7255	1497	942	»	6942	3085	2240
Th/U	0.25	0.18	0.13	»	0.25	0.27	0.17
Eu/Eu*	0.04	0.06	0.01	»	0.03	0.05	0.04
Ce/Ce*	7.77	3.39	10.9	»	8.74	2.13	11.3
ΣREE	16199	6512	3460	»	16096	23827	7491
ΣLREE	223	499	37.0	»	463	3551	106
ΣHREE	15872	5803	3412	»	15468	18218	7352
Lu _N /La _N	2904	295	5297	»	1560	104	4581
Lu _N /Gd _N	16.5	9.74	37.1	»	13.8	3.49	28.4
Sm _N /La _N	64.4	32.0	46.8	»	51.4	43.5	58.2
T(Ti), °C	752	861	734	»	843	1151	755
δ ¹⁸ O, ‰	6.53	6.55	6.54	6.37	6.31	7.16	6.22
±, ‰	0.36	0.37	0.41	0.62	0.38	0.38	0.47

Таблица 1. Продолжение

Компонент	8.2	9.1	9.2	Z1.1	Z1.2	Z1.3	Z2.1
	темная промежуточная зона	светлый край	светлый центр	светлый центр	темная промежуточная зона	светлый край	темный центр
La	n.d.	0.07	n.d.	1.19	31.8	6.62	227
Ce	»	16.3	»	76.4	984	184	4096
Pr	»	0.38	»	1.26	118	22.7	876
Nd	»	1.80	»	12.1	613	147	4978
Sm	»	4.57	»	44.5	639	187	4597
Eu	»	0.17	»	1.36	11.2	2.55	85.0
Gd	»	34.8	»	241	706	248	3331
Dy	»	390	»	1889	2355	982	5522
Er	»	936	»	3783	3413	1452	5203
Yb	»	1564	»	5674	4621	2137	7124
Lu	»	203	»	668	556	269	895
Li	»	1.72	»	77.6	27.8	10.5	5.91
P	»	332	»	954	675	226	797
Ca	»	11.1	»	165	1042	611	2801
Ti	»	2.42	»	117	135	491	693
Sr	»	1.45	»	19.9	63.4	11.8	336
Y	»	2801	»	10350	9554	4029	17648
Nb	»	128	»	418	1492	859	4377
Ba	»	1.45	»	24.3	27.0	14.3	154
Hf	»	8306	»	6058	6549	6610	6795
Th	»	132	»	1311	769	217	39243
U	»	828	»	8153	4613	1335	4239
Th/U	»	0.16	»	0.16	0.17	0.16	9.26
Eu/Eu*	»	0.04	»	0.04	0.05	0.04	0.07
Ce/Ce*	»	24.1	»	15.1	3.89	3.64	2.22
ΣREE	»	3150	»	12393	14047	5639	36934
ΣLREE	»	18.6	»	90.9	1746	360	10177
ΣHREE	»	3127	»	12256	11651	5089	22074
Lu _N /La _N	»	27706	»	5418	168	392	38.0
Lu _N /Gd _N	»	47.1	»	22.4	6.37	8.79	2.17
Sm _N /La _N	»	104	»	59.9	32.1	45.3	32.4
T(Ti), °C	»	631	»	1019	1039	1262	1335
δ ¹⁸ O, ‰	5.89	5.93	6.33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
±, ‰	0.39	0.43	0.39	»	»	»	»

Таблица 1. Окончание

Компонент	Z2.1	Z2.2	Z3.1	Z3.2	Z3.3	Z4.1
	темный центр	темная краевая зона	светлый центр	светлый край	светлый край	светлый центр
La	227	156	17.0	1.77	10.0	15.8
Ce	4096	4051	861	69.5	274	364
Pr	876	576	55.0	4.82	33.0	58.7
Nd	4978	3169	278	26.5	163	387
Sm	4597	3114	362	31.0	172	488
Eu	85.0	50.9	8.55	0.84	5.60	8.11
Gd	3331	3001	628	45.4	249	765
Dy	5522	6598	2998	156	1046	3249
Er	5203	6137	4515	192	2298	4674
Yb	7124	6947	5782	300	3315	6144
Lu	895	861	674	41.1	415	731
Li	5.91	2.32	8.98	5.52	23.6	98.1
P	797	784	829	43.6	358	1235
Ca	2801	4822	1082	271	358	263
Ti	693	442	226	414	397	140
Sr	336	258	60.4	6.36	17.2	36.1
Y	17648	16856	12665	457	6987	17152
Nb	4377	7008	940	182	715	689
Ba	154	115	33.7	9.03	7.50	14.8
Hf	6795	7249	6391	10135	7467	5649
Th	39243	31423	1260	86.9	540	2008
U	4239	5388	5678	113	2243	6666
Th/U	9.26	5.83	0.22	0.77	0.24	0.30
Eu/Eu*	0.07	0.05	0.05	0.07	0.08	0.04
Ce/Ce*	2.22	3.27	6.81	5.75	3.65	2.89
ΣREE	36934	34663	16177	869	7979	16885
ΣLREE	10177	7953	1211	103	479	826
ΣHREE	22074	23544	14596	735	7322	15562
Lu _N /La _N	38.0	53.0	382	223	399	447
Lu _N /Gd _N	2.17	2.32	8.68	7.33	13.5	7.73
Sm _N /La _N	32.4	31.9	34.1	28.0	27.5	49.6
T(Ti), °C	1335	1241	1120	1228	1221	1045
δ ¹⁸ O, ‰	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
±, ‰	»	»	»	»	»	»

Примечание. b.d.l. — ниже порога обнаружения. Погрешность измерения δ¹⁸O с доверительным интервалом 95%. n.d. — измерение не проводилось.

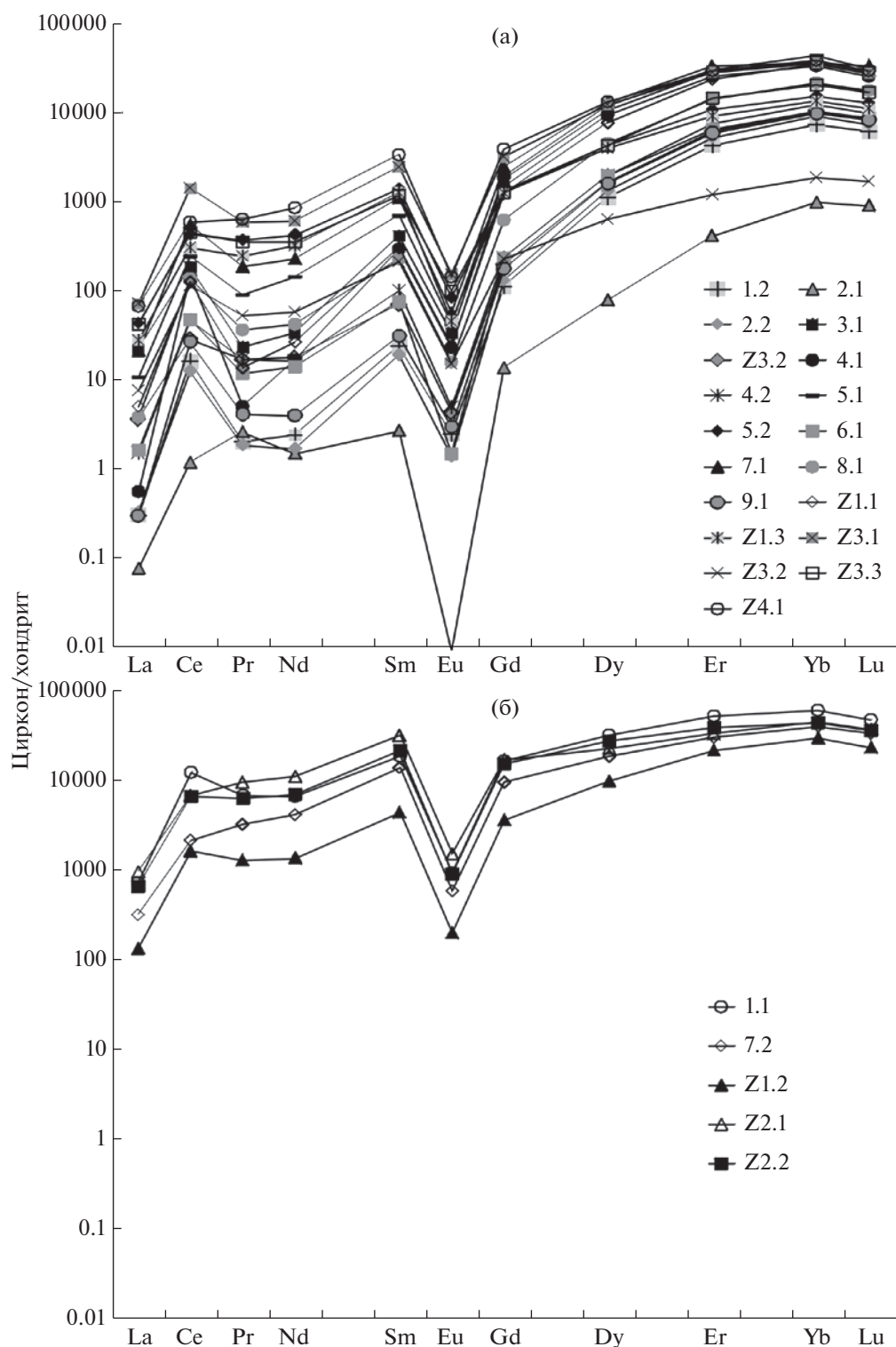


Рис. 3. Спектры распределения редкоземельных элементов в цирконе из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе: а – для центральных и краевых областей циркона; б – для промежуточных зон циркона. Номера точек анализа соответствуют рис. 2.

соким уровнем LREE ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 38\text{--}170$) (рис. 36), со слабо выраженной Ce-аномалией ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{--}5$), при сохраняющейся величине отрицательной Eu-аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.05\text{--}0.07$).

Краевые области циркона имеют светло-серый цвет на BSE-изображении (рис. 2), для данной области характерно наименьшее содержание редких элементов в пределах зерна. Содержание

Таблица 2. U–Pb возраст циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе

Точка анализа	Характеристика в BSE	$^{206}\text{Pb}_c$, %	U, ppm	Th, ppm	$\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$	$^{206}\text{Pb}^*$, ppm	Возраст $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, млн лет	D, %	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\pm$, %	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\pm$, %	Rho
1.2	Светлый край	0.26	367	48.9	0.14	14.1	281 ± 4	–3	0.309	2.8	0.045	1.4	0.494
2.1	Темный центр	0.26	20.3	3.93	0.20	0.80	288 ± 8	12	0.373	8.6	0.046	2.8	0.329
2.2	Светлый край	0.19	356	55.8	0.16	13.8	285 ± 4	0	0.325	2.6	0.045	1.4	0.532
3.1	Светлый центр	0.09	3838	1739	0.47	163	311 ± 4	5	0.378	1.7	0.049	1.3	0.745
3.2	Светлый край	0.14	448	73.1	0.17	17.3	283 ± 4	0	0.319	2.3	0.045	1.4	0.586
4.1	Светлый центр	0.12	3302	1233	0.39	134	298 ± 4	–1	0.335	1.4	0.047	1.3	0.884
4.2	Светлый край	0.35	872	176	0.21	33.4	281 ± 4	0	0.319	2.1	0.044	1.3	0.632
5.1	Светлый центр	0.48	6431	1994	0.32	282	319 ± 4	2	0.383	2.9	0.051	1.3	0.442
5.2	Светлый край	13.8	951	190	0.21	47.4	314 ± 4	169	1.290	10.0	0.050	1.4	0.134
6.1	Светлый край	0.11	919	150	0.17	36.0	287 ± 4	0	0.327	1.8	0.046	1.3	0.728
7.1	Светлый центр	0.02	5837	1788	0.32	249	312 ± 4	–2	0.353	1.4	0.050	1.3	0.930
8.1	Светлый край	3.92	1240	150	0.13	51.7	294 ± 4	62	0.598	5.6	0.047	1.3	0.239
9.1	Светлый край	0.14	509	100	0.20	19.6	283 ± 4	–2	0.315	2.1	0.045	1.3	0.633
1.1	Темная промежуточная зона	31.4	7018	2126	0.31	1610	–	–	–	–	–	–	–
7.2	Темная промежуточная зона	29.3	3074	983	0.33	987	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. Номер аналитической точки соответствует номеру зерна и кратера в пределах этого зерна (после точки). Ошибки для интервала 1σ . Pb_c и Pb^* – нерадиоогенный и радиоогенный свинец, соответственно. 1σ – ошибка калибровки стандарта – 0.49%. Изотопные отношения скорректированы по измеренному ^{204}Pb . D, % – Дискордантность: $D = 100 \cdot \{[\text{Возраст}(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})]/[\text{Возраст}(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})] - 1\}$. Прочерк – полученные данные некорректны из-за аномально высокого содержания нерадиоогенного свинца.

Y и REE в них составляет 2000–7000 ppm и 2000–8000 ppm, соответственно, что не менее чем в 2–3 раза ниже, чем в центральной области того же кристалла (табл. 1). Содержание остальных редких элементов в краевых областях циркона довольно низкое, в среднем ниже на порядок (Th – 130 ppm, U – 900 ppm, P – 240 ppm, Nb – 160 ppm). Несмотря на отличающийся характер и уровень накопления редких и редкоземельных элементов, спектры распределения REE в краевых областях кристаллов соответствуют спектрам распределения REE в их центральной области (рис. 3а), отвечая характерным чертам циркона магматического генезиса (Hoskin, Schaltegger, 2003).

Изотопный состав кислорода в цирконе был проанализирован в 25 точках, из которых в 15 точках предварительно было проведено определение редких и редкоземельных элементов (табл. 1). Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ составило 6.30‰ при минимальном значении 5.83‰ и максимальном – 7.16‰, что несколько выше мантийного значения (около 5.3‰) и в целом соответствует значениям для циркона из гранитоидов фанерозойского возраста (Valley et al., 2005). Для светлых в BSE центральных и краевых областей циркона присущи относительно более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$

(5.83–6.55‰), тогда как в промежуточных темных в BSE зонах циркона с повышенным содержанием несовместимых элементов наблюдается несколько повышенное значение $\delta^{18}\text{O}$ (6.40–7.16‰).

U–Pb датирование выполнено для 9 зерен циркона (15 точек анализа). Достоверный возраст демонстрируют только точки анализа из наиболее однородных (по данным BSE- и CL-изображениям) участков циркона (центральная и краевая область кристаллов). Тогда как в его промежуточной зоне с повышенным содержанием редких и редкоземельных элементов (точки анализа 1.1 и 7.2) определение возраста невозможно из-за высокого содержания в них нерадиоогенного свинца (табл. 2). Из 13 проанализированных точек циркона только 7 из них с умеренным уровнем содержания U (20–920 ppm) и Th (4–180 ppm) дают близкие к конкордантным значения возраста. Th/U в них составляет 0.13–0.20, что характерно для циркона магматического происхождения (Hoskin, Schaltegger, 2003). Конкордантный изотопный возраст составляет 283 ± 3 млн лет ($\text{СКВО} = 0.50$) (рис. 4, табл. 2). U–Pb возраст циркона из щелочных гранитов Верхнее Эспе совпадает в пределах погрешности с возрастом апогранитов данного массива (286 ± 4 млн лет, по данным U–Pb

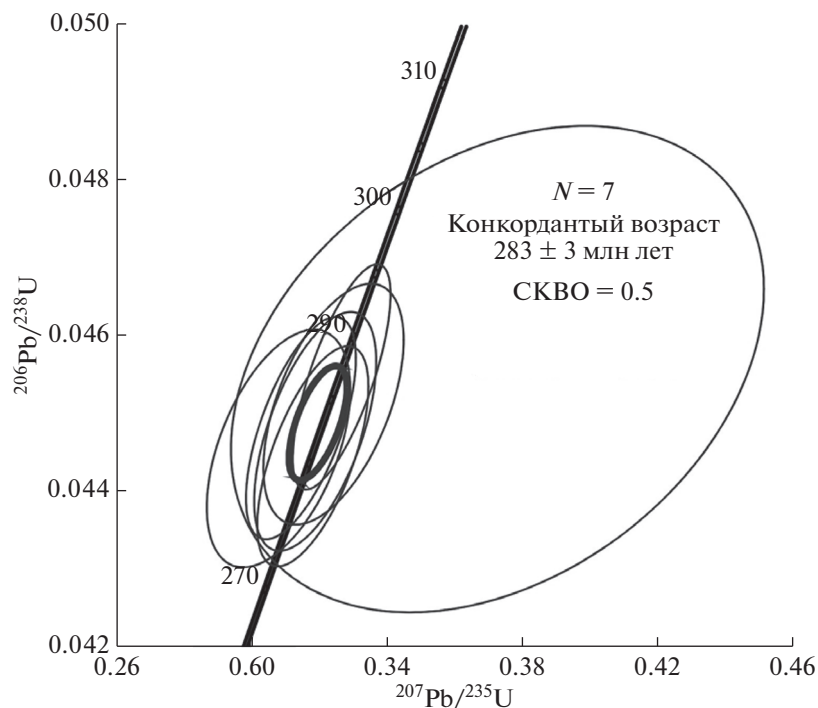


Рис. 4. Диаграмма с конкордией для циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе. Эллипсы и значения U–Pb возраста соответствуют 2σ , включая погрешность константы распада.

метода) (Байсалова, 2018) и несколько ниже значений, установленных для разновидностей гранитов, испытавших альбитизацию и фенитизацию (291 ± 4 млн лет, по данным U–Pb метода) (Фролова, 2018). Таким образом, возраст щелочных гранитов массива Верхнее Эспе, с которыми связано редкоземельно-редкометалльное месторождение, свидетельствует об отсутствии существенного разрыва во времени с происходившими метасоматическими процессами и образованием рудных залежей. Кроме того, полученные данные указывают на синхронность формирования гранитов массива Верхнее Эспе и гранитоидов калбинского, жарминского, преображенского и других нижнепермских комплексов Восточно-Казахстанского региона, подтверждая (например, Хромых и др., 2016), что главный этап гранитоидного магматизма в регионе отвечает нижнепермскому периоду.

Установленный для промежуточных зон циркона из гранитов Верхнего Эспе “плоский” тип спектра распределения редкоземельных элементов является характерной чертой “гидротермально-метасоматического” циркона (Hoskin, Schaltegger, 2003; Hoskin, 2005; Geisler et al., 2007; Harley, Kelly, 2007; Schaltegger, 2007). Однако в случае с цирконом из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе дополнительных признаков метасоматических изменений в цирконе (например, особенности морфологии и внутреннего строения, обогащение нефор-

мульными элементами — Ca, Ti, Sr и др.) выявлено не было. Во вмещающем циркон граните признаки метасоматических изменений также отсутствуют. В изученном цирконе центральная и краевая области минерала отвечают характерным чертам циркона магматического генезиса (Hoskin, Schaltegger, 2003; Hoskin, 2005; Geisler et al., 2007; Harley, Kelly, 2007). Уровень содержания REE и редких элементов в центральной области кристаллов и, особенно в промежуточной их зоне, достаточно высок, в краевой области циркона отмечается снижение содержания всех примесей. Высокое содержание REE и Y (до 22000 ppm — Y и до 43000 ppm — REE) как в цирконе из массива Верхнего Эспе, было обнаружено в краевой зоне циркона из щелочно-полевошпатовых сиенитов Ястребецкого и Азовского массивов (Украинский щит), с которыми связаны богатые редкоземельные месторождения (Левашова и др., 2016). Аномально высокое содержание данных элементов в цирконе (REE — до 36000 ppm и Y — до 81000 ppm) обусловлено его кристаллизацией на поздних этапах становления массивов (рибекит-эгириновый кварцевый сиенит) из остаточного флюидонасыщенного расплава, обогащенного Y, REE, U, Th, Nb и другими несовместимыми элементами.

На диаграмме соотношения HREE и Y (рис. 5а) отчетливо наблюдается линейный тренд обогащения циркона HREE и Y, содержание которых положительно коррелирует между собой, что ти-

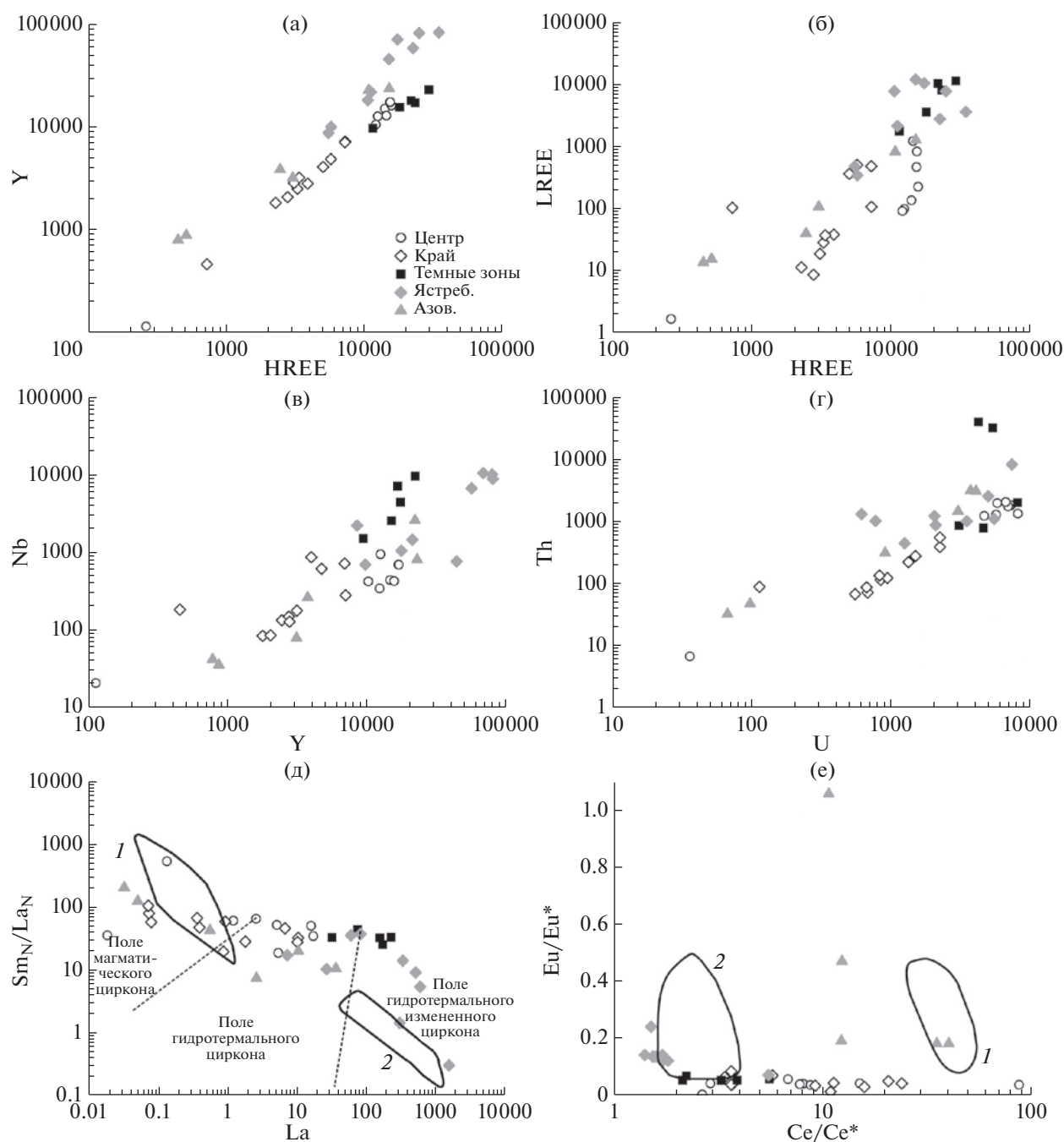


Рис. 5. Соотношение HREE–Y (а), HREE–LREE (б), Y–Nb (в), U–Th (г), La–Sm_N/La_N (д), Ce/Ce*–Eu/Eu* (е) в цирконе из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе и в цирконе из сиенитов редкоземельных месторождений Ястребецкое и Азовское (УЩ). Содержание редких элементов приведено в ppm. На диаграммах 4д и 4е нанесены поля составов магматического (1) и гидротермально-метасоматического (2) циркона по (Hoskin, 2005), на диаграмме La–Sm_N/La_N (4д) дополнительно отмечены границы зон (пунктирные линии) по (Kirkland et al., 2009).

пично для данного минерала. Тренд начинается от фигуративной точки циркона с крайне низким содержанием Eu и других элементов-примесей (точка анализа 2.1) и заканчивается точками темных (в BSE) промежуточных зон кристаллов, имеющих пологие спектры REE за счет повышенного содержания LREE (рис. 5а). Стоит отме-

тить, что содержание Y и HREE в центральных областях исследуемого циркона находится в довольно узком диапазоне, тогда как содержание данных элементов в краевой области имеет более широкий разброс. Подобное распределение элементов наблюдается и на других диаграммах (рис. 5б–5г). Таким образом, прослеживается тенденция в за-

кономерном увеличении количества редких элементов в составе циркона от его центральных областей к промежуточным зонам, кристаллизовавшимся из расплава, обогащенного редкими элементами. На заключительных стадиях кристаллизации краевые области циркона образовались уже из истощенного несовместимыми элементами расплава, что привело к относительно обедненному составу краевой области.

В качестве объекта сравнения был выбран циркон из Ястребецкого и Азовского массивов, кристаллизовавшихся из остаточного флюидонасыщенного расплава (Левашова и др., 2016). Циркон из Ястребецкого и Азовского массивов, с которыми связаны одноименные редкоземельные месторождения, на диаграммах (рис. 5) имеет свой собственный тренд, расположенный параллельно тренду циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе. Промежуточные зоны исследуемого циркона по содержанию и распределению LREE и HREE, а также по содержанию Nb (рис. 5в) и других редких элементов (Th, U, рис. 5г) совпадают с краевыми зонами циркона из Ястребецкого и Азовского редкоземельных месторождений (рис. 5б). В природных и экспериментальных условиях было установлено, что такие несовместимые элементы как Zr, REE, Y, Nb могут быть подвижными в магматических системах, обогащенных щелочами и фтором (Yang et al., 2014; и ссылки в ней), и могут концентрироваться при условии высокой степени фракционной кристаллизации расплава (Salvi, Williams-Jones, 1996, 2006; Jiang et al., 2005), как это было установлено для Азовского массива (Voznyak et al., 2010, 2010a; Левашова и др., 2019). Можно предположить, что обогащение вышеперечисленными несовместимыми элементами является характерной чертой циркона из щелочных гранитов и сиенитов, кристаллизация которого происходила при взаимодействии с флюидонасыщенным расплавом.

На дискриминационной диаграмме $La_N - Sm_N/La_N$ (рис. 5д) большинство фигуративных точек циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе попадает в область между выделенными полями циркона магматического и гидротермально-метасоматического происхождения или в поле магматического циркона по данным (Hoskin, 2005). Практически все точки центральной области исследуемого циркона и его промежуточные зоны попадают в область гидротермального циркона согласно (Kirkland et al., 2009), тогда как точки состава краевой области кристаллов находятся в поле магматического циркона. На дискриминационной диаграмме $Ce/Ce^* - Eu/Eu^*$ (рис. 5е) прослеживается в целом аналогичное распределение фигуративных точек состава циркона, — подавляющее число точек располагается вне выделенных полей по данным (Hoskin, 2005).

Промежуточные зоны циркона с высоким содержанием неформульных элементов располагаются вблизи “гидротермального” поля. Однако, как отмечено выше, признаков гидротермального происхождения и метасоматических изменений в цирконе выявлено не было.

На отсутствие больших масс “внешних” флюидов при кристаллизации циркона из расплава в том числе указывает исследование изотопного состава кислорода в цирконе. Для центральной и краевой области циркона отмечены невысокие значения $\delta^{18}O$ (5.83–6.55‰), несколько выше $\delta^{18}O$ наблюдается промежуточной зоне кристаллов и составляет 6.40–7.16‰. Поскольку в условиях высокотемпературной магмы сдвиг $\delta^{18}O$ в системе расплав-флюид составляет не более 2‰ (Hoefs, 2009), а вариации значения $\delta^{18}O$ в исследуемом цирконе составляют чуть более 1‰, т.е. все основания предполагать закрытость магматической системы в отношении “внешнего” флюида с существенно другим изотопным составом и магматический генезис исследуемого циркона. Таким образом, исследование изотопного состава кислорода в цирконе согласуется с выдвинутым выше предположением о происхождении циркона с повышенным содержанием редких и редкоземельных элементов за счет фракционирования расплава без вмешательства “внешних” флюидных потоков.

ВЫВОДЫ

Полученное U–Pb методом значение возраста циркона из рибекитовых гранитов 283 ± 3 млн лет рассматривается как возраст массива Верхнее Эспе, а также ассоциирующего с ним одноименного редкоземельно-редкометалльного месторождения. Эти данные согласуются с ранее опубликованными результатами геохронологических исследований пород массива (Байсалова, 2018; Фролова, 2018).

Циркон из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе характеризуется неоднородностью внутреннего строения и состава. Особенностью данного циркона является наличие промежуточной зоны, аномально обогащенной REE (до 43000 ppm) и с пологим спектром их распределения, Y (до 22000 ppm), Nb (до 9000 ppm) и другими неформульными элементами. Какие-либо признаки метасоматического воздействия в цирконе из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе установлены не были.

Для исследованного циркона установлена тенденция к увеличению содержания редких элементов при переходе от центральных областей к промежуточным зонам, образованным из расплава, обогащенного редкими элементами. Напротив, краевые области циркона кристаллизовались из

истощенного несовместимыми элементами расплава. Результаты исследования изотопного состава кислорода в цирконе свидетельствуют об отсутствии вмешательства “внешних” флюидов в процессе его кристаллизации.

По содержанию Y, REE и других редких элементов промежуточные зоны циркона из рибекитовых гранитов массива Верхнее Эспе имеют схожие характеристики состава с “аномальным” цирконом из Ястребецкого и Азовского массивов сиенитов на Украинском щите (Левашова и др., 2016). Наибольшее сходство установлено для циркона из массива Верхнее Эспе с цирконом из Ястребецкого массива, кристаллизовавшимся из флюидонасыщенного остаточного расплава. Можно предположить, что аномальная степень обогащения несовместимыми элементами является характерной особенностью циркона из рудоносных (Zr–REE–Y) щелочных гранитов и сиенитов.

Авторы благодарят С.Г. Симакина, Е.В. Потанова (ЯФ ФТИАН), О.Л. Галанкину (ИГГД РАН), П.А. Львова (ВСЕГЕИ) за помощь в аналитических исследованиях циркона.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMNU-2022-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Байсалова А.О. (2018) Особенности метасоматических процессов редкометалльных проявлений гранитного массива Акжайлыутас и сопредельных районов. Дис. канд. наук. Алматы: КазНУТУ, 147 с.
- Дячков Б., Матайбаева И., Черненко З., Теут Е. и др. (2015) О геологической позиции и рудоносности гранитоидных поясов восточного Алтая. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*. (1), 55–65.
- Левашова Е.В., Возняк Д.К., Скублов С.Г., Каулина Т.В., Кульчицкая А.А., Галанкина О.Л. (2019) Геохимия расплавленных включений в цирконе из Азовского Zr–REE месторождения (Украинский щит). *Мінералогічний журн.* **41**(2), 45–61.
- Левашова Е.В., Скублов С.Г., Ли С.-Х., Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Алексеев В.И. (2016) Геохимия и U–Pb возраст циркона из редкометалльных месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита. *Геология рудных месторождений*. **56**(3), 267–291.
- Редкие металлы и редкие земли Казахстана (2011) Под ред. Ужженова Б.С., Бекжанова Г.Р., Иванова Л.Б. Алматы: КазГЕО, 277 с.
- Соколова Е.Н. (2014) Физико-химические условия кристаллизации гранитных расплавов редкометалльных дайковых поясов Южного Алтая и Восточного Казахстана. Автореф. дис. канд. наук. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 21 с.
- Степанов А.В., Бекенова Г.К. (2009) Краткая характеристика Верхнеэспинского месторождения редких элементов. *Геология, минералогия и перспективы разви-*
- тия минерально-сырьевых ресурсов: Материалы конференции (Сатпаевские чтения)*, 248.
- Степанов А.В., Бекенова Г.К., Добровольская Е.А., Левин В.Л., Котельников П.Е. (2011) О процессе фенитизации в связи с малыми интрузиями щелочных гранитов на примере Верхнеэспинского редкометалльного месторождения (Восточный Казахстан). *Материалы конференции “Геология в XXI в.” (Сатпаевские чтения)*, 302–310.
- Степанов А.В., Бекенова Г.К., Котельников П.Е., Дюсембаева К.Ш., Добровольская Е.А. (2008) Первая находка в Казахстане бафертисита и цзиньшацзинита. *Известия НАН РК. Серия геологическая*. **5**, 27–37.
- Федотова А.А., Бибикова Е.В., Симакин С.Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия*. (9), 980–997.
- Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G. (2008) Ion-Microprobe Zircon Geochemistry as an Indicator of Mineral Genesis during Geochronological Studies. *Geochim. Int.* **46**(9), 912–927.
- Фролова О.В. (2018) Изучение геологического строения и вещественного состава руд редкоземельного месторождений Верхнее Эспе для построения прогноз-но-поисковой модели (Восточный Казахстан). Дис. канд. наук. Усть-Каменогорск: ВКТУ, 145 с.
- Фролова О.В., Матайбаева И.Е., Гавриленко О.Д., Черненко З.И. (2015) редкоземельный тип месторождений Восточного Казахстана. *Науки о Земле. Вестник ВКГТУ*. (2), 28–33.
- Хромых С.В., Цыганков А.А., Котлер П.Д. и др. (2016) Позднепалеозойский гранитоидный магматизм Восточного Казахстана и Западного Забайкалья: тестирование плюмовой модели. *Геология и геофизика*. **57**(5), 983–1004.
- Belov V.A., Ermolov P.V. (1996) The Verkhnee Espe rare metal deposit in east Kazakhstan. *Granite-Related Ore Deposits of Central Kazakhstan and Adjacent Areas* (Eds: Shatov V.). St. Petersburg: Glagol, 219–228.
- Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K. et al. (2014) Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in ¹⁸O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia. *Geosphere*. **10**, 308–339.
- Gao Y.-Y., Li X.-H., Griffin W.L., O’Reilly S.Y., Wang Y.-F. (2014) Screening criteria for reliable U–Pb geochronology and oxygen isotope analysis in uranium-rich zircons: A case study from the Suzhou A-type granites, SE. China. *Lithos*. **192**, 180–191.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibrium of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*. **3**, 43–50.
- Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements*. **3**(1), 13–18.
- Hinton R.W., Upton B.G.J. (1991) The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3287–3302.
- Hoefs J. (2009) *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer, 437 p.
- 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., Schaltegger U. (2003) *The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. Zircon. Rev. Mineral. Geochem.* **53**, 27-62.
- Jiang S.Y., Wang R.C., Xu X.S., Zhao K.D. (2005) Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Phys. Chem. Earth.* **30**(17-18), 1020-1029.
- Kirkland C.L., Whitehouse M.J., Slagstad T. (2009) Fluid-assisted zircon and monazite growth within a shear zone: a case study from Finnmark, Arctic Norway. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**, 637-657.
- Ludwig K.R. (2001) SQUID 1.02: A User Manual, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Sp. Publ.* **2**, 19 p.
- Ludwig, K.R. (2003) User's Manual for Isoplot/Ex, Version 3.00, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Sp. Publ.* **4**, 59 p.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.
- Salvi S., Williams-Jones A.E. (1996) The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**(11), 1917-1932.
- Salvi S., Williams-Jones A.E. (2006) Alteration, HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: insights from the Strange Lake Pluton, Canada. *Lithos.* **91**(1-4), 19-34.
- Schaltegger U. (2007). Hydrothermal zircon. *Elements.* **3**(1), 51-79.
- Valley J.W., Lackey J.S., Cavoie A.J. et al. (2005) 4.4 billion years of crustal maturation: oxygen isotope ratios of magmatic zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 561-580.
- Voznyak D., Kulchytska G., Vyshnevskiy O., Ostapenko S. (2010) *Sing of magma liquation in minerals of the Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shid). Alkaline rocks: petrology mineralogy, geochemistry. Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewich. Kyiv: M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine*, 67-68.
- Voznyak D.K., Melnikov V.S., Chernysh D.S., Ostapenko S.S. (2010a) Influence of CO₂-fluid flows on forming of Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shield). 3rd Biennial Conf. of Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI III) and 14th Intern. Conf. on Termobarogeochemistry (TBG XIV). *Novosibirsk. Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Inst. of Geology and Mineralogy: Publishing House of SB RAS*, 260-261.
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413-433.
- Williams I.S. (1998) U-Th-Pb geochronology by ion microprobe. In *Reviews in economic geology* (Eds. McKibben M.A., Shanks W.C., Ridley W.I.) **7**, 1-35.
- Yang W.B., Niu H.C., Shan Q. et al. (2014) Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr-REE-Nb mineralization. *Miner. Depos.* **49**(4), 451-470.