

УДК 550.42;552.321.1+549.514.81

РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНА ИЗ ГРАНИТОВ РАПАКИВИ ГУБАНОВСКОЙ ИНТРУЗИИ, ВЫБОРГСКИЙ МАССИВ, КАК ОТРАЖЕНИЕ ФЛЮИДОНАСЫЩЕННОСТИ РАСПЛАВА

© 2024 г. И. В. Рогова^{a, *}, В. С. Стативко^{b, a}, Д. А. Петров^a, С. Г. Скублов^{b, a}

^aСанкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
21 линия, д. 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

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

*e-mail: i.l.o.n.a.borisova@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.05.2024 г.

После доработки 09.06.2024 г.

Принято к публикации 28.06.2024 г.

Методами SEM-EDS и SIMS in-situ проведено исследование редкоэлементного состава циркона из гранитов рапакиви Выборгского массива: выборгитов второй фазы, трахитоидных гранитов третьей фазы и аплитовидных гранитов зоны их контакта. Все три разновидности пород доступны для исследования в карьере строительного камня месторождения Возрождение (Карельский перешеек), где добываются граниты Губановской интрузии. Сделан вывод об активном воздействии флюида на все изученные цирконы. Это воздействие проявлено как на уровне внутреннего строения циркона (темные зоны и участки на BSE-изображении), так и в составе циркона – по редким и редкоземельным элементам, содержание которых существенно возрастает в измененных зонах, отличающихся характером окраски в BSE. Максимальное суммарное содержание REE в исследованном цирконе достигает 9400 ppm. Для циркона из гранитов третьей фазы установлены спектры распределения в области LREE и HREE с встречным наклоном, который имеет характер «крыльев птицы» ($Sm_N/La_N < 1$). На дискриминационных диаграммах значительная часть проанализированных точек попадает в поле гидротермального циркона. Можно предположить, что источником флюида, воздействовавшего на циркон во всех типах гранитов, были флюидонасыщенные расплавы, из которых кристаллизовались трахитоидные граниты третьей фазы.

Ключевые слова: циркон, редкоземельные элементы, граниты, граниты рапакиви, Выборгский массив, Губановская интрузия, метод SIMS

DOI: 10.31857/S0016752524110024, **EDN:** IESGMC

ВВЕДЕНИЕ

Граниты рапакиви – объект пристального внимания геологов благодаря необычности своих структур, состава и разнообразия ассоциирующихся с ними горных пород (Rämö, Naarala, 1995; Ларин, 2011). Они приурочены к определенным эпохам в истории Земли: 2.8–2.6, 1.8–1.0, 0.6–0.5 млрд лет. Эпохой максимального развития гранитов рапакиви является период 1.8–1.0 млрд лет, к ней и принадлежит рассматриваемый в статье Выборгский массив (1.65–1.62 млрд лет, Ларин, 2011). Дискуссии, связанные с определением генезиса и геодинамического режима образования гранитов рапакиви, продолжают по настоящее время (Владимиров и др., 2013; Cao et al., 2018). Граниты рапакиви являются важным источником таких полезных ископаемых, как олово, бериллий, вольфрам, свинец, цинк, медь и железо (Eden, 1991; Naarala, 1995). Их также часто используют

в качестве строительного и декоративно-облицовочного камня (Ivankina et al., 2020; Булах и др., 2021).

Самым крупным плутоном гранитов рапакиви на Восточно-Европейской платформе является Выборгский массив, расположенный в юго-восточной части Фенноскандинавского щита (большая часть массива находится на территории Финляндии). Особенности его геологического строения изучались Д. А. Великославинским с коллегами (1978), А. М. Беляевым (Беляев, Львов, 1981), О. Т. Рамо и И. Хаапала (Rämö, Naarala, 1995, 2005), А. М. Лариным (2011) и другими исследователями. Породы Выборгского массива относятся к анортозит-рапакивигранитной формации и в настоящий момент разделены на четыре магматические фазы: 1) лапее-граниты – пироксен-роговообманковые рапакиви, с относительно пониженным содержанием кварца; 2) выборгиты – амфибол-биотитовые овоидные граниты, слагающие большую часть массива; 3) биотитовые граниты, отличающиеся

трахитоидной текстурой и низкой долей овоидов среди порфировых вкрапленников; 4) биотит-мусковитовые топазсодержащие граниты. Последние две фазы образуют сравнительно небольшие (до первых км в поперечнике) интрузивные тела внутри выборгитов. Для третьей фазы примером такого тела является Губановская интрузия вблизи поселока Возрождение на Карельском перешейке, для четвертой – шток Кюми в юго-восточной Финляндии. Однако по настоящее время количество выделяемых фаз и их взаимоотношения остаются дискуссионными (Левковский, 1975; Великославинский и др., 1978; Беляев, Львов, 1981; Naarala et al., 2005).

Одним из методов решения проблем петрогенезиса стало исследование акцессорных минералов (Марин, 2020). Среди них особое место занимает циркон, который является ключевым минералом-геохронометром, а особенности его редкоэлементного состава позволяют расшифровать условия образования пород (например, Hoskin, 2005; Trail et al., 2007; Кудряшов и др., 2022; Левашова и др., 2022; Levashova et al., 2023). Несмотря на значительный имеющийся фактический материал по геологии и петрологии гранитов рапакиви Выборгского массива, данные по составу циркона из этих пород остаются весьма ограниченными.

По результатам сравнительного исследования морфологии циркона из мегакристов калиевого полевого шпата и основной массы трахитоидных гранитов третьей фазы, составляющих Губановскую интрузию, был сделан вывод, что циркон из центральной части мегакристов образовался позднее, чем циркон основной массы гранитов, и в более флюидонасыщенных щелочных условиях (Шебанов, 1992). В пегматитовой жиле, секущей трахитоидные граниты Губановской интрузии, авторами настоящей статьи был обнаружен высокоториевый циркон с содержанием ThO_2 , достигающим 18.3 мас. % (Skublov et al., 2023), что делает эту находку уникальной и единственной в мире. Кристаллизация высокоториевого циркона свидетельствует о насыщенности Th, а также другими редкими элементами, магматического расплава гранитов рапакиви и значительной роли равновесного с расплавом флюида, что нашло отражение в содержании летучих и легких элементов в цирконе из пегматитов. Анализ изотопного состава Hf в цирконе из гранитов рапакиви, расположенных в Финляндии, показал, что граниты образованы за счет частичного плавления свекофенских коровых источников с возможным незначительным вкладом расплавов мантийного происхождения (Heinonen et al., 2010). Возраст циркона из овоидов в гранитах второй фазы (выборгитах) был определен как более древний – 1635–1628 млн лет, чем для циркона из основной массы – около 1628 млн лет (Heinonen et al.,

2016, 2017). Авторами были отмечены вариабельность редкоэлементного состава и повышенное содержание U и Th в цирконе из овоидов, однозначное объяснение чему не было выдвинуто. Для циркона из гранитов рапакиви Салминского массива была установлена зональность, выраженная в понижении содержания тяжелых REE и Y к краю зерен с одновременным увеличением содержания Hf (Konyshev, 2023).

С целью определения особенностей взаимоотношения трахитоидных гранитов третьей фазы с вмещающими их выборгитами второй фазы Выборгского массива, в работе проведено исследование редкоэлементного состава циркона из этих гранитов, отобранных в пределах месторождения строительного камня Возрождение.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ГРАНИТОИДОВ В ПРЕДЕЛАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЗРОЖДЕНИЕ

Губановская интрузия хорошо вскрыта карьером (площадью около 0.35 км²) на месторождении блочного строительного камня Возрождение, расположенного в Выборгском районе Ленинградской области. Большая часть карьера вскрывает розово-серые трахитоидные граниты третьей фазы, которые и являются главным объектом добычи. Содержание типичных для рапакиви овоидов калиевого полевого шпата в них значительно меньше, чем во вмещающих выборгитах, и снижается от приконтактной зоны к центральной части интрузии, не превышая 10 % объема породы. Выходы выборгитов второй фазы, вмещающих трахитоидные граниты, вскрыты в северной и южной частях карьера. В северной части карьера зона контакта трахитоидных гранитов с выборгитами представлена мелкозернистыми аплитовидными гранитами розового цвета. Хаотично расположенные агрегаты («розетки») биотита придают этой породе схожесть с кожей форели, в связи с чем в рабочей документации геологического отдела компании «Возрождение» она называется «форель». В южной части карьера эти граниты не встречены, контакт гранитов второй и третьей фаз более резкий.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения состава циркона были отобраны образцы гранитов второй фазы на удалении от контакта с гранитами третьей фазы (обр. 1001-vk), в непосредственной близости от контакта (обр. 1021), из аплитовидных гранитов зоны контакта (обр. 1001-F) и гранитов третьей фазы (обр. 1002). Минеральный состав и структура пород были охарактеризованы в образцах и петрографических шлифах. Из этих же образцов были изготовлены прозрачно-полированные шлифы,

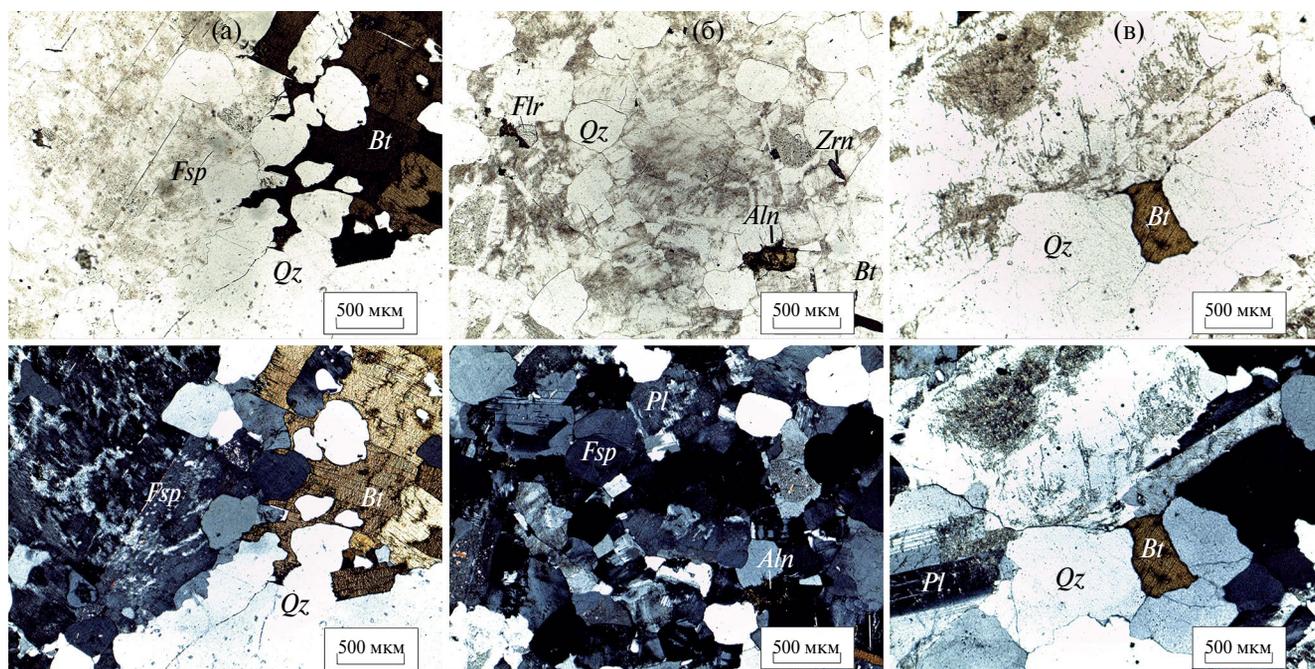


Рис. 1. Разновидности гранитов из месторождения Возрождение в прозрачно-полированных шлифах (верхняя часть рисунка – без анализатора; нижняя часть – с анализатором): а – выборгиты; б – аплитовидные граниты зоны контакта («форель»); в – трахитоидные граниты. Условные обозначения минералов: Qz – кварц; Fsp – K-Na полевой шпат; Bt – биотит; Pl – плагиоклаз An_{30–35}; Zrn – циркон; Aln – алланит; Flr – флюорит.

в которых зерна циркона анализировались in-situ, что повышает полноту и достоверность данных. Петрографические и прозрачно-полированные шлифы были изучены при помощи поляризационного микроскопа LEICA DM 750P (кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского горного университета).

Предварительно состав циркона по главным элементам исследован в режиме композиционно-контраста (BSE) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН). Условия съемки: ускоряющее напряжение катода 20 кВ, фокусное расстояние 10 мм; диаметр пучка электронов 3–5 мкм. В качестве стандартов использовались минералы и соединения химических элементов. Содержание редкоземельных (REE) и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по методике, описанной в работах (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Точность определения равняется 10–15 % для элементов с концентрацией >1 ppm и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm, предел обнаружения составляет для большинства элементов 5–10 ppb. Размер аналитического 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).

В качестве референсного образца был использован циркон 91500. Величины аномалий рассчитаны по формулам: $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$ и $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{0.5}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Петрографическая характеристика

Граниты второй фазы (выборгиты) представляют собой породу серо-розового цвета с овоидной структурой и массивной текстурой. Овоиды составляют примерно 40–45 % от объема породы. Светло-розовые мегакристаллы микроклин-пертиита округлой формы, составляющие основную массу овоидов, достигают 3 см и имеют плагиоклазовые каемки. В качестве включений в овоидах были определены биотит и кварц. Зерна плагиоклаза (андезина) составляют 10–15 об. % (здесь и далее от объема породы) имеют светло-серую окраску и призматическую форму. Их размер варьирует в интервале 0.7–3 мм. В качестве вторичных минералов по плагиоклазу развиты пелитовые и серицитовые агрегаты. Кварц в породе имеет темно-серый цвет и представлен двумя генерациями. Зерна первой генерации (10–15 % от объема породы) ксеноморфны, достигают 1.5–2 мм (рис. 1а). Вторая генерация кварца (10 %) представляет собой мелкие изометричные зерна, составляющие цепочки в K-Na полевом шпате (микроклине). Их размер не превышает 0.5 мм. Гипидиоморфные пластинки

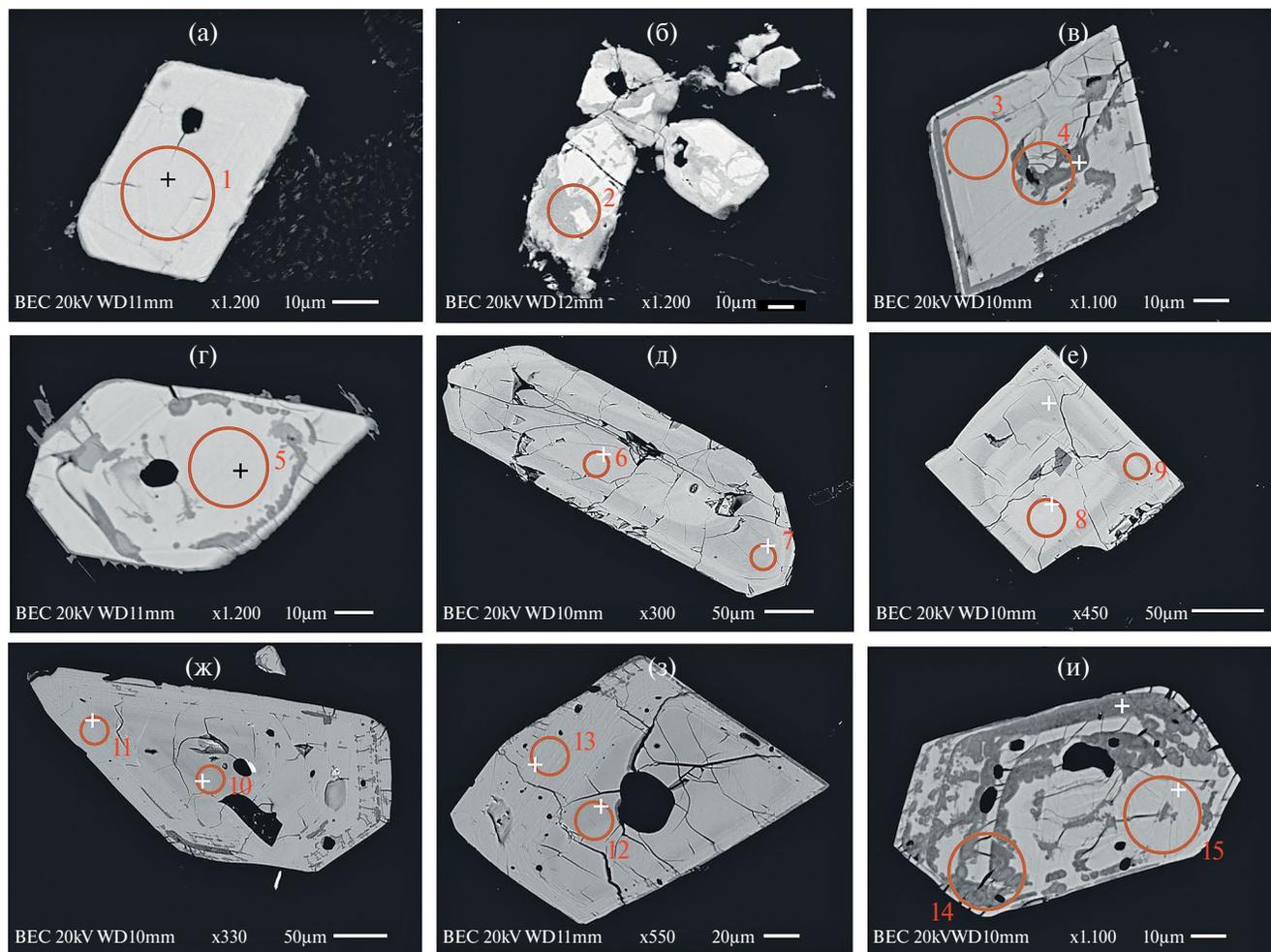


Рис. 2. BSE-изображения зерен циркона из гранитов месторождения Возрождение: а–г – выборгитов; д–е – аплитовидные граниты зоны контакта; ж–и – трахитоидных гранитов. Кружками обозначены области анализа методом SIMS, черными и белыми крестиками – точки анализа методом SEM-EDS.

биотита составляют 10 % от основной массы породы. Размер слюды варьирует в пределах 0.25–1 мм. Вытянутые призматические зерна роговой обманки (5 %) достигают в поперечнике 0.7 мм. Акцессорные минералы: идиоморфный призматический циркон (по удлинению не более 0.1 мм), ксеноморфный флюорит, достигающий 0.7 мм, и идиоморфный алланит-Се, размером до 1 мм.

Аплитовидные граниты зоны контакта третьей и второй фаз отличаются равномерной мелкозернистой структурой и массивной текстурой. Зерна микроклин-пертита занимают большую часть породы (55 %), их размер варьирует от 0.5 до 2 мм. Кварц (25 %) ксеноморфный и достигает 1 мм в поперечнике. Также встречаются изометричные зерна кварца в К-На полево шпате. Биотит (10 %) гипидиоморфный, размером 0.2–0.5 мм (рис. 16). Идиоморфные зерна плагиоклаза (<10 %) представлены андезином и достигают 0.5–1 мм. Вторичные изменения схожи с наблюдаемыми в выборгитах и трахитоидных гранитах. По сравнению

с последними, установлено повышенное количество ориентированного мелкозернистого кварца, мirmekитов и гранофировых вростков в К-На полево шпате. Акцессорные минералы представлены идиоморфными зернами циркона, размером до 0.1–0.3 мм, и алланита, достигающего 1 мм, а также ксеноморфного флюорита, размером до 0.5 мм.

Граниты третьей фазы (трахитоидные) характеризуются розово-серым цветом, порфиroidной структурой и трахитоидной текстурой. Характерной особенностью этих гранитов является наличие гипидиоморфных светло-розовых порфиroidных вкрапленников К-На полево шпата, размером до 1.5–2 см, ориентировка которых определяет трахитоидную текстуру породы. Зерна микроклин-пертита пелитизированы, в них наблюдаются вростки мелкозернистого кварца. Кварц также представлен двумя генерациями. Ксеноморфный кварц первой генерации (10 %) достигает 2 мм в поперечнике. Мелкозернистый изометричный кварц второй генерации (5–10 %) имеет размер зерен около 0.5 мм.

Таблица 1. Содержание главных (метод SEM-EDS, в виде оксидов, мас. %), редких и редкоземельных элементов (метод SIMS, ppm) в цирконе из гранитов месторождения Возрождение

Компонент	Номер образца								
	1021		1001-vk			1001-F			
	Номер точки анализа								
	1	2	3	4*	5	6	7	8	9
SiO ₂	31.92	26.60	33.41	27.72	33.33	33.19	33.64	32.92	33.26
ZrO ₂	62.05	49.64	64.31	49.34	64.78	66.37	65.23	65.59	66.57
HfO ₂	0.74	1.35	1.53	0.48	1.21	0.44	1.12	1.49	0.17
FeO	0.38	1.63	0.76	0.90	0.68	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Сумма	95.09	79.22	100.01	83.25	100	100	99.99	100	100
La	12.1	285	1118	463	55.0	0.32	0.09	781	83.1
Ce	78.0	1325	1972	1005	186	9.74	5.86	1768	166
Pr	10.7	176	178	104	17.3	0.15	0.08	203	21.1
Nd	68.9	949	852	531	87.7	1.31	1.07	825	99.7
Sm	51.7	536	223	144	42.8	1.65	1.95	127	22.2
Eu	1.69	90.9	72.4	42.5	1.65	0.07	0.14	8.10	1.59
Gd	121	733	439	274	136	7.97	11.5	159	44.3
Dy	364	1516	742	550	436	39.1	48.6	197	110
Er	486	1515	1111	894	797	88.5	101	275	210
Yb	699	2009	1588	1348	1253	177	185	426	346
Lu	100	292	235	197	188	28.7	30.4	72.1	55.8
Li	6.85	18.7	30.7	27.2	11.7	4.46	2.25	7.12	6.19
P	432	364	523	200	224	96.6	171	150	89.7
Ca	414	2291	5206	1242	418	45.5	42.2	989	181
Ti	262	123	107	75.4	162	15.6	25.0	63.8	19.3
Sr	4.92	102	149.3	43.4	7.55	0.64	0.56	27.0	20.9
Y	3139	8731	6834	5272	4434	468	541	1826	1190
Nb	46.9	68.5	68.6	36.6	23.8	28.0	16.2	31.3	13.1
Ba	19.9	31.8	126	22.4	8.08	1.98	3.04	25.3	264
Hf	8046	10479	10681	11884	11508	13122	10988	12966	8709
Th	248	476	1372	945	758	57.8	40.1	257	130
U	488	1785	2334	1896	1757	249	139	639	436
H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	52.4	206	10342	3556
F	n.d.	n.d.	443	443	176	19.0	26.6	261	51.8
Cl	n.d.	n.d.	103	110	74.6	45.8	36.7	148	49.2
Th/U	0.51	0.27	0.59	0.50	0.43	0.23	0.29	0.40	0.30
Eu/Eu*	0.07	0.44	0.70	0.65	0.07	0.06	0.09	0.17	0.15
Ce/Ce*	1.66	1.43	1.07	1.11	1.46	10.8	16.6	1.08	0.96
ΣREE	1994	9428	8532	5555	3200	355	386	4842	1159
ΣLREE	170	2736	4120	2103	346	11.5	7.10	3577	370
ΣHREE	1771	6065	4116	3265	2809	341	376	1129	766
Lu _N /La _N	80.0	9.84	2.03	4.11	32.9	873	3313	0.89	6.47
Lu _N /Gd _N	6.71	3.22	4.33	5.82	11.2	29.1	21.4	3.66	10.2
Sm _N /La _N	6.87	3.01	0.32	0.50	1.25	8.34	35.4	0.26	0.43
T(Ti), °C	1145	1026	1006	959	1067	784	831	938	805

Таблица 1. Окончание

Компонент	Номер образца					
	1002					
	Номер точки анализа					
	10	11	12	13	14	15**
SiO ₂	32.63	31.27	32.8	32.25	32.73	28.26
ZrO ₂	64.51	64.19	64.94	64.84	63.22	48.88
HfO ₂	1.17	2.15	1.62	1.52	2.03	0.85
FeO	b.d.l.	0.46	b.d.l.	b.d.l.	0.53	1.48
Сумма	98.31	98.07	99.36	98.61	98.51	88.36
La	287	847	471	99.7	416	1118
Ce	163	844	1225	218	786	1961
Pr	17.8	99.5	121	27.8	65.2	168
Nd	60.1	312	442	101	281	717
Sm	9.43	24.3	72.9	12.9	80.8	194
Eu	0.78	1.24	0.84	0.12	4.55	7.84
Gd	85.4	76.8	114	18.9	122	339
Dy	90.6	119	159	70.0	197	368
Er	171	244	234	162	351	493
Yb	282	414	362	320	627	806
Lu	47.9	67.2	58.3	51.1	100	127
Li	15.6	4.66	11.3	12.7	162	192
P	212	144	1003	283	184	302
Ca	312	229	2263	391	4120	11427
Ti	101	133	296	103	4142	9800
Sr	1.81	2.33	12.8	2.26	53.2	131
Y	918	1297	1403	850	1917	3464
Nb	10.8	18.5	22.4	13.3	97.2	186
Ba	6.49	7.39	21.8	6.01	65.6	122
Hf	11000	13502	12120	14141	12991	9835
Th	74.7	175	152	288	858	915
U	229	598	554	886	2212	1945
H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	707	238	878	167	1332	3284
Cl	79.2	68.5	106	57.8	149	426
Th/U	0.33	0.29	0.27	0.33	0.39	0.47
Eu/Eu*	0.08	0.09	0.03	0.02	0.14	0.09
Ce/Ce*	0.55	0.70	1.24	1.00	1.16	1.09
ΣREE	1215	3049	3260	1082	3032	6299
ΣLREE	528	2103	2260	446	1548	3965
ΣHREE	677	921	927	623	1398	2133
Lu _N /La _N	1.61	0.76	1.19	4.94	2.33	1.09
Lu _N /Gd _N	4.54	7.07	4.15	21.9	6.67	3.03
Sm _N /La _N	0.05	0.05	0.25	0.21	0.31	0.28
T(Ti), °C	999	1038	1167	1001	1859	2256

Примечания. b.d.l. – содержание ниже порога обнаружения; n.d. – определение не проводилось.

*В точке 4 методом SEM-EDS дополнительно установлено содержание (мас. %): Al₂O₃ – 0.23, CaO – 3.59, Na₂O – 0.99.

** В точке 15: Al₂O₃ – 0.18, CaO – 5.75, Na₂O – 1.02, Y₂O₃ – 1.94.

Реже он представлен гранофировыми вростками в микроклине. Гипидиоморфные призматические кристаллы плагиоклаза достигают 1.5 мм. Состав плагиоклаза варьирует между андезином и олигоклазом. Гипидиоморфные зерна биотита пластинчатого облика, варьируют по размеру от 0.7 до 1.2 мм. Встречены единичные зерна гипидиоморфной роговой обманки. В качестве акцессорных минералов (<5 %) установлены ксеноморфные зерна флюорита, размером до 0.5 мм, идиооморфные циркон, размером 0.1–0.5 мм, и алланит, достигающий 0.7–1.2 мм (рис. 1в).

Состав циркона анализировался непосредственно в прозрачно-полированных шлифах, без предварительного выделения из породы, что полностью исключает возможную контаминацию. Были проанализированы все зерна циркона, размер которых превышал 20–25 мкм (табл. 1).

Особенности состава циркона из гранитов

Магматический циркон, как правило, идиоморфен и обладает явно выраженными кристаллографическими формами – призматическими в гранитоидах (например, Yang et al., 2014), а на изображениях в режиме катодолюминесценции (CL) часто наблюдается осцилляционная зональность (чередование темно- и светлоокрашенных полос). Содержание Y в обычном магматическом цирконе колеблется от 10 до 5000 ppm, Ti не превышает 120 ppm, а суммарное содержание REE обычно составляет от 100 до 2500 ppm (Harley, Kelly, 2007). Спектры распределения REE для магматического циркона дифференцированы с преобладанием тяжелых REE (HREE) над легкими REE (LREE) и характеризуются наличием положительной Ce-аномалии и отрицательной Eu-аномалии. При флюидном и/или гидротермально-метасоматическом воздействии состав циркона может существенно меняться за счет увеличения содержания несовместимых для него элементов. Индикатором этого воздействия служит изменение оттенка циркона в BSE-изображении со светло-серой на темно-серую в зонах и участках с характерной морфологией, приуроченных к краевым частям кристаллов и системам трещин (Geisler et al., 2007). Далее подробно охарактеризованы наиболее типичные по составу зерна циркона из гранитов второй и третьей фаз, а также из аплитовидных гранитов зоны их контакта.

Циркон из гранитов второй фазы (образцы 1021 и 1001-вк)

Зерно с номером точки анализа 1 (рис. 2а). Зерно коротко-столбчатого облика и размером 30–35 мкм. В нем наблюдаются системы трещин, идущих от границы зерна к его центру. По данным SEM-EDS (табл. 1) в составе циркона установлено содержание HfO_2 (0.74 мас. %) и FeO (0.38 мас. %). Суммарное

содержание REE составляет 1994 ppm. Спектр распределения REE демонстрирует преобладание тяжелых REE над легкими ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 80.0$), проявлены глубокая отрицательная Eu-аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.07$) и небольшая положительная Ce-аномалия ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.66$) (рис. 3). Данное зерно отличается повышенным содержанием Ti – 262 ppm, относительно магматического циркона со средним содержанием не выше 20–30 ppm (Fu et al., 2008).

Зерно с номером точки анализа 2 (рис. 2б). В BSE-изображении циркон представляет собой агломерат трех отдельных гипидиоморфных зерен (двух изометричных зерен размером до 30 мкм, и одного удлиненного размером до 50 мкм). Строение зерен гетерогенное – примерно половина площади имеет неравномерную по насыщенности темно-серую окраску. Эти темно-серые участки приурочены к краевым зонам и имеют продолговато-вытянутый вид с «пятнами» различной конфигурации (распространены хаотично, но визуально приурочены к трещинам).

По результатам анализа методом SEM-EDS установлено, что темно-серые участки отличаются от светло-серых повышенным содержанием примесных элементов (Fe, Ca, Al, табл. 1). При этом в темно-серой части количество SiO_2 (26.60 мас. %) и ZrO_2 (49.64 мас. %) значительно меньше, чем в светло-серых участках (32.8 и 65.7 мас. %, соответственно). Содержание Hf больше в светло-серой части циркона, чем в темно-серой (2.06 и 1.35 мас. % HfO_2). Следует отметить, что сумма анализа в темно-серой зоне циркона (84 мас. %) существенно ниже, чем идеальная величина в 100 мас. %. Наблюдаемая разница не является строгой оценкой, но позволяет предположить возможное присутствие в темно-серой области существенного количества летучих компонентов и других редких элементов, не определенных методом SEM-EDS.

По причине малых размеров зерен в ряде случаев при анализе методом SIMS в область кратера попадало вещество, относящееся как к темно-серой, так и светло-серой области, т.е. в результате происходило некоторое усреднение содержания элементов-примесей. Спектр распределения REE в точке 2 (рис. 3) менее дифференцирован, чем в точке 1 ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 9.84$) с небольшой положительной Ce-аномалией ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.43$) и отрицательной Eu-аномалией ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.44$). Суммарное содержание REE составляет 9428 ppm и является максимальным для всей выборки. Также наблюдается повышенное, относительно других точек циркона из гранитов второй фазы, содержание ряда элементов-примесей (ppm): Ca – 2291, Sr – 102, Y – 8731 и U – 1785.

Зерно с номерами точек анализов 3–4 (рис. 2в). Обладает призматическим обликом и размером 60–90 мкм. Вид зерна в BSE-изображении

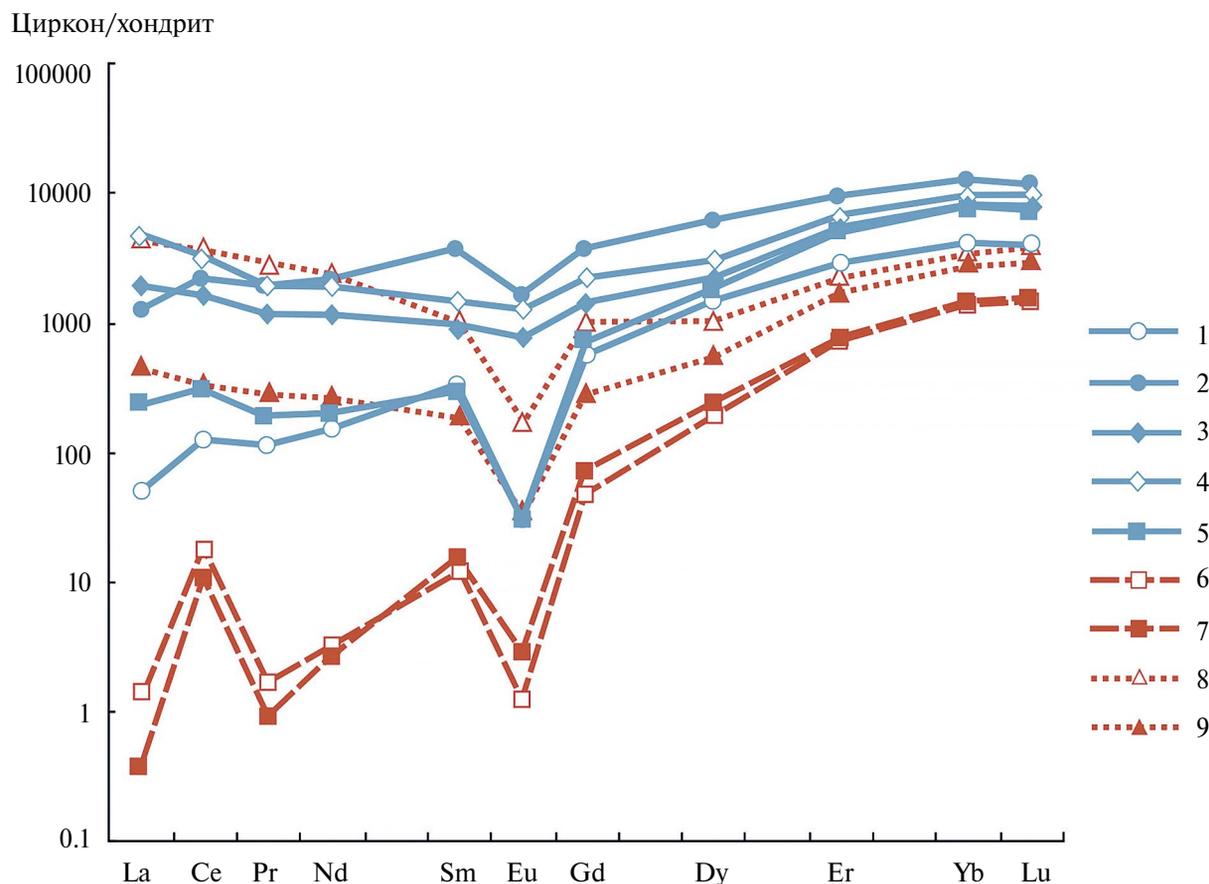


Рис. 3. Спектры распределения REE для циркона из выборгитов (образец 1021 – точки 1–5) и аплитовидных гранитов зоны контакта (образец 1001-F – точки 6–9). Нормирование на хондрит CI (McDonough, Sun, 1995). Номера спектров соответствуют точкам на рис. 2.

неоднородный – в центральной части наблюдаются пятна темно-серого цвета, характерные для измененного циркона. По данным SEM-EDS состав темно-окрашенной части отличается повышенным содержанием элементов-примесей (мас. %): CaO – 3.59; Na₂O – 0.99; FeO – 0.90; Al₂O₃ – 0.23 и пониженным содержанием SiO₂ – 27.72, ZrO₂ – 49.34. Содержание HfO₂ ниже (0.48 мас. %), в сравнении со светлой частью (1.53 мас. %). По причине малой размерности темных полос, анализ на ионном микрозонде осуществлен с захватом вещества светло-серого циркона.

Суммарное содержание REE в темно-окрашенной части составляет 5554 ppm, в неизменной части 8531 ppm. Спектры распределения REE в обеих точках (рис. 3) слабо дифференцированы ($Lu_N/La_N = 2.03$ для «чистого» участка; $Lu_N/La_N = 4.11$ для измененного циркона). На графиках распределения REE присутствует отрицательная Eu-аномалия, близкая по величине для обеих точек.

Зерно с номером точки анализа 5 (рис. 2г). Зерно циркона коротко-столбчатого облика, размером 60–90 мкм. Наблюдаются заливообразные темные участки измененного циркона вдоль краевой

зоны зерна. Так как темные участки не превышают 10 мкм, анализ методом SIMS производился только на «чистом» неизменном участке, который по большинству элементов сопоставим с составом циркона в точке 1.

Циркон из аплитовидных гранитов зоны контакта выборгитов и трахитоидных гранитов (образец 1001-F).

Зерно с номерами точек анализов 6–7 (рис. 2 д). На BSE-изображении зерно циркона удлиненного облика ($K_{уд.} = 2.5$, рис. 2д), размером около 300 мкм по удлинению. Центральная часть отличается от краевой более светлым оттенком серой окраски, при этом тонкая внешняя краевая зона тоже имеет светлый оттенок в BSE-изображении. Зерно трициноватое, трещины в основном окаймляют центральную часть. По данным SEM-EDS в краевой части установлено более высокое содержание HfO₂ (1.12 мас. %), по сравнению с центральной частью (0.44 мас. %). Спектры распределения REE в центральной и краевой частях практически повторяют друг друга (рис. 3), при этом они имеют дифференцированный характер с увеличением от

легких к тяжелым REE (Lu_N/La_N достигает 3313). Суммарное содержание REE в центральной (355 ppm) и краевой (386 ppm) частях близкое. Для обеих точек анализа характерны положительная Ce-аномалия (Ce/Ce^* достигает 16.6) и глубокая отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.06-0.09$). Содержание P, Ti и Y в краевой части зерна (171, 25 и 541 ppm, соответственно) выше, в сравнении с центральной частью (96.6, 15.6 и 468 ppm, соответственно). Содержание U, напротив, более низкое в краевой зоне (139 ppm), чем в центральной (250 ppm).

Зерно с номерами точек анализов 8–9 (рис. 2е). Изученное зерно, скорее всего, представляет собой сечение призматического кристалла перпендикулярно оси удлинения. Размер зерна достигает 180 мкм в поперечнике. Центральная часть зерна, как и в предыдущем случае, имеет более светлую окраску, чем краевая часть, при этом внешняя краевая зона тоже светлая. Содержание HfO_2 в центральной части (1.49 мас. %) выше, чем в краевой (0.17 мас. %). Суммарное содержание REE больше в центре зерна (4842 ppm), чем на краю зерна (1159 ppm). Содержание LREE в центральной части (3577 ppm) на порядок выше, чем в краевой (370 ppm), но уровень содержания и характер

распределения HREE подобны в разных частях зерна. График распределения REE (рис. 3) для центральной части имеет встречный наклон спектров HREE и LREE, формируя не характерный для магматического циркона профиль типа «крыльев птицы». При этом общая дифференциация REE практически отсутствует (Lu_N/La_N составляет 0.89 и 6.47 для точек 8 и 9, соответственно). В обеих точках наблюдается хорошо выраженная отрицательная Eu-аномалия (в среднем $Eu/Eu^* = 0.16$) и отсутствует Ce-аномалия (в среднем $Ce/Ce^* = 1.02$). В центре зерна установлено повышенное содержание (ppm): Ca – 989; Ti – 63.8; Y – 1826; Hf – 12966; Th – 257; U – 638; а в краевой зоне – Ba (264 ppm).

*Циркон из гранитов третьей фазы
(образец 1002).*

Зерно с номерами точек анализов 10–11 (рис. 2ж). В сечении, размером 150–250 мкм, в краевой части отмечается повышенное, относительно центральной, содержание HfO_2 (2.15 мас. %) и FeO (0.46 мас. %). Краевая часть зерна рассечена системой мелких трещин, перпендикулярных границе и «залеченных» измененным цирконом темно-серого в BSE-изображении оттенка. Суммарное содержание REE в центральной части

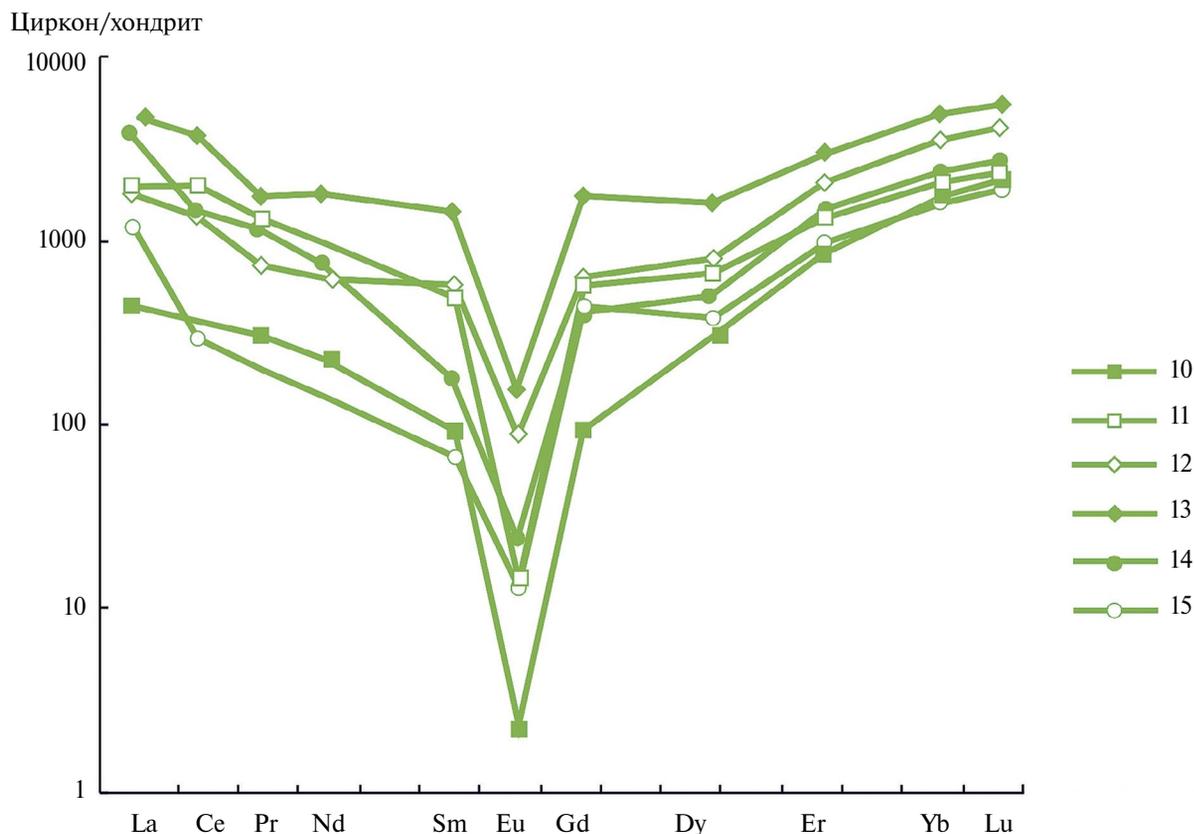


Рис. 4. Спектры распределения REE для циркона из трахитоидных гранитов (образец 1002 – точки 10–15), нормированные на хондрит CI (McDonough, Sun, 1995). Номера спектров соответствуют точкам на рис. 2.

составляет 1215 ppm, в краевой части — 3049 ppm. Спектры распределения REE в обеих точках (рис. 4) имеют встречный наклон LREE и HREE ($Lu_N/La_N = 1.61$ для точки 10; $Lu_N/La_N = 0.76$ для точки 11) и сильно выраженную отрицательную Eu-аномалию. В краевой части зерна спектр отличается более высоким содержанием LREE и менее выраженной Eu-аномалией.

Зерно с номерами точек анализов 12–13 (рис. 2з). Зерно имеет ромбовидный облик и достигает 200 мкм по длинной оси. На BSE-изображении видно, что зерно гетерогенно — большая часть зерна однородна и имеет серый оттенок, остальная часть, ближе к краям, более светлого оттенка. Участки изменения циркона затрагивают только самую крайнюю зону. По данным SEM-EDS содержание HfO_2 в обеих частях практически совпадает. Суммарное содержание REE в центральной части (3260 ppm) выше, в сравнении с краевой (1082 ppm). Графики распределения REE (рис. 4) для обеих точек имеют встречный наклон спектров HREE к LREE, демонстрируя профиль «крыльев птицы». При этом графики распределения REE в легкой и тяжелой частях субгоризонтальны (Lu_N/La_N не выше 4.94), характеризуются глубокой отрицательной Eu-аномалией (Eu/Eu^* около 0.03) и отсутствием Ce-аномалии. Заметно более повышенное содержание P и Ca в точке 12, коррелирующее с содержанием LREE, возможно, обусловлено захватом микровключения апатита при анализе циркона.

Зерно с номерами точек анализов 14–15 (рис. 2и). Зерно циркона имеет правильный короткопризматический габитус ($K_{уд.} = 2$), достигая 200 мкм по удлинению. Вид зерна в BSE-изображении неоднородный — большая часть зерна насыщена параллельными границам зерна полосами и пятнами неправильных очертаний, отличающихся темно-серой окраской. Такой облик является характерной особенностью измененного циркона (altered zircon), образование которого вызвано воздействием флюидов и/или гидротермально-метасоматическими процессами (Скублов и др., 2024). Мощность темно-серых полос варьирует от первых до 5 мкм, они большей частью тяготеют к краю зерна. Относительно других изученных зерен, этот циркон является наиболее измененным. По данным SEM-EDS состав темно-окрашенной части отличается повышенным содержанием элементов-примесей (мас. %): CaO — 5.75; Y_2O_3 —1.94; FeO — 1.48; Na_2O — 1.02; Al_2O_3 —0.18. Содержание HfO_2 в светлой части (2.03 мас. %) выше, чем в темных полосах (0.53 мас. %). По причине малой размерности темных полос, анализ на ионном микрозонде в области их скопления (точка 15) является интегральным — с захватом вещества светло-серого циркона.

Суммарное содержание REE составляет 6299 ppm в измененной части (точка 15) и 3032 ppm в «чистом» цирконе (точка 14). Спектры распределения REE

в обеих точках (рис. 4) характеризуются встречным наклоном спектров HREE к LREE, образуя профиль «крылья птицы» ($Lu_N/La_N = 2.33$ для «чистого» участка; $Lu_N/La_N = 1.09$ для измененного циркона). На графиках распределения REE присутствует отрицательная Eu-аномалия, близкая по величине для обеих точек. Измененный циркон отличается повышенным содержанием несовместимых редких элементов относительно участков без следов изменения. Содержание (ppm): Ca — 11427; Ti — 9800 и Y — 3464 в темно-серых участках выше, чем в светло-серой части (4119, 4141 и 1917 ppm, соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Суммарное содержание REE в цирконе из всех трех групп пород (выборгитов второй фазы, аплитовидных гранитов контактовой зоны и трахитоидных гранитов третьей фазы) в целом сопоставимо и составляет первые тысячи ppm. Отметим, что минимальное содержание (менее 500 ppm) REE встречено в некоторых точках циркона из зоны контакта, а максимальное (более 3000–5000 ppm) — в цирконах из гранитов второй фазы.

Соотношение легких и тяжелых REE демонстрирует положительную корреляцию, но менее отчетливую (рис. 5а). В цирконе из гранитов второй фазы количество HREE преобладает над LREE. В цирконе из третьей фазы соотношение HREE и LREE примерно сопоставимое. Циркон из аплитовидных гранитов зоны контакта не демонстрирует каких-либо четких закономерностей в этом отношении.

По соотношению несовместимых для циркона элементов Ca и Ti, положительно коррелирующих между собой (рис. 5б), выделяется циркон из зоны контакта — в нем самое низкое содержание этих элементов-примесей (первые десятки ppm). Максимальное содержание Ca и Ti (более тысячи ppm) отмечено для трех точек циркона из гранитов третьей фазы, в других точках этого циркона содержание то же, что и в цирконе из гранитов второй фазы.

Th и U демонстрируют положительную корреляцию со средним значением Th/U отношения около 0.36 (рис. 5в). Такая величина Th/U отношения относится к области нижних значений этого отношения, характерных для циркона магматического генезиса, вне зависимости от типа породы (Hoskin, Schaltegger, 2003; Kirkland et al., 2015). Максимальное содержание Th и U характерно для циркона из гранитов второй фазы, минимальное — для циркона из зоны контакта. Циркон из гранитов третьей фазы занимает промежуточное положение.

Показательным будет рассмотрение соотношения содержания U и параметра Lu_N/La_N (рис. 5г), характеризующего степень дифференциации редкоземельных элементов в цирконе. Циркон из гранитов второй и третьей фазы имеет общий диапазон содержания U (500–2300 ppm), циркон из

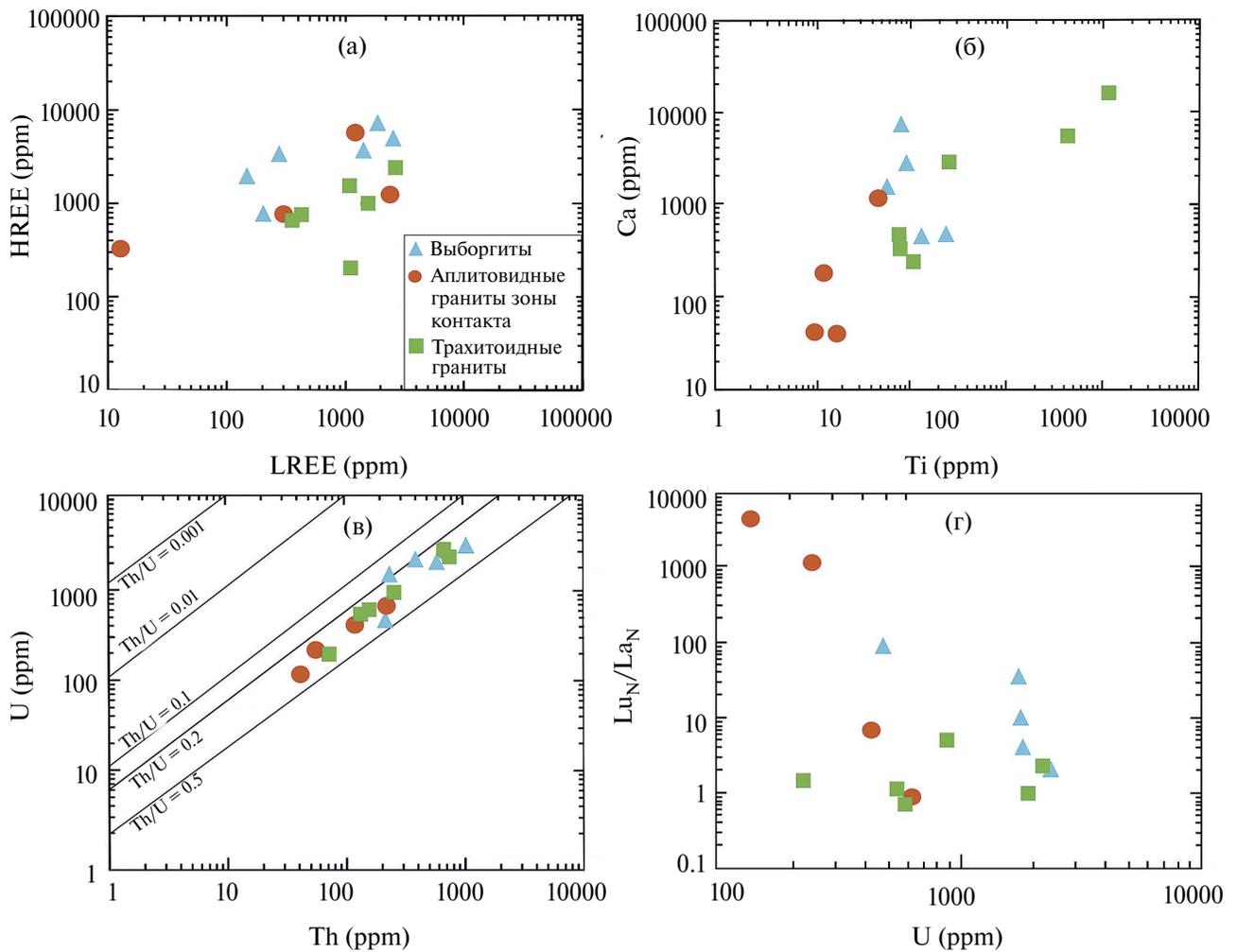


Рис. 5. Диаграммы LREE–HREE (а), Ti–Ca (б), Th–U (в) и U– Lu_N/La_N (г) для циркона из выборгитов, аплитовидных гранитов зоны их контакта и трахитоидных гранитов.

контактной зоны отличается более низким содержанием этого элемента (130–640 ppm). При этом отношение Lu_N/La_N изменяется в еще более широких пределах (от низких значений около 1 до 3300). Для циркона из гранитов второй фазы положительная корреляция между содержанием U и величиной Lu_N/La_N отношения отсутствует. Четыре фигуративные точки, имеющие узкий диапазон содержания U около 2000 ppm, характеризуются в целом невысокой величиной Lu_N/La_N , но несистематически варьирующей более чем в 15 раз (от 2 до 32). Циркон из аплитовидных гранитов контактной зоны разделяется на две группы точек: две точки отличаются пониженным содержанием U и повышенной величиной Lu_N/La_N отношения; две другие, напротив, относительно повышенным – U, и пониженным Lu_N/La_N . Как в каждой паре, так и в целом для всех четырех точек наблюдается отрицательная корреляция между этими параметрами. Циркон из гранитов третьей фазы имеет самый широкий диапазон содержания U, в пределах порядка – от 220 до 2200 ppm, но значения Lu_N/La_N

отношения минимальные среди всей выборки и изменяются в узком интервале от 1 до 5. При этом какая-либо корреляция между этими параметрами отсутствует.

Таким образом, положительная связь между ростом содержания U и выполаживанием спектров распределения REE за счет увеличения содержания LREE достоверно установлена только для циркона из гранитов контактной зоны. В цирконе из гранитов второй и третьей фаз корреляция между этими параметрами не проявлена, сами фигуративные точки циркона образуют разнонаправленные тренды.

На диаграмме La– Sm_N/La_N (рис. 6а), характеризующей степень фракционирования LREE (Hoskin, 2005), большая часть точек циркона из всех трех типов гранитов тяготеет к области «гидротермального» циркона. Две точки циркона из зоны контакта расположены обособлено в пределах и вблизи поля неизмененного магматического циркона.

На диаграмме соотношения содержания Ca и U (рис. 6б) две точки циркона из гранитов зоны

контакта также расположены в пределах поля неизменного магматического циркона. Тренд составов циркона направлен к области «гидротермального» циркона, что согласуется с возможным влиянием на его состав флюида. Содержание Са в цирконе из гранитов второй и третьей фаз в целом сопоставимое и варьирует в широких пределах, составляя в среднем 2376 ppm (табл. 1).

На диаграмме соотношения величин Sm_N/La_N и Eu -аномалий (рис. 6в) отмеченные выше тенденции в целом сохраняются. Две точки циркона из гранитов зоны контакта также расположены в пределах и вблизи поля неизменного магматического циркона. Циркон из гранитов третьей фазы целиком попадает в область «гидротермального» циркона. Циркон из гранитов второй фазы расположен либо в области «гидротермального» циркона (две точки), либо существенно выше нее, отличаясь менее выраженной отрицательной Eu -аномалией. Эту особенность можно объяснить совместной кристаллизацией циркона с плагиоклазом – минералом-концентратором Eu , заметно присутствующим в гранитах второй фазы.

Ниже будут рассмотрены возможные причины изменения состава циркона из гранитов рапакиви, проявленного в отклонении от характеристик типичного магматического циркона, а также сделана попытка оценить время кристаллизации такого циркона относительно формирования гранитов Губановской интрузии.

В ряду трехвалентных редкоземельных элементов по мере увеличения порядкового номера закономерно уменьшается величина ионного радиуса (т.н. эффект лантаноидного сжатия), поэтому для циркона высоко совместимыми элементами являются HREE, а LREE с более крупным ионным радиусом, напротив, выступают как несовместимые для этого минерала элементы (Claiborne et al., 2018). Повышенное содержание в цирконе несовместимых LREE можно объяснить несколькими причинами.

Одна из них заключается в том, что при воздействии на циркон флюида и/или гидротермального раствора, обогащенного, как правило, редкими элементами, несовместимыми для циркона, происходит изменение структуры, внутреннего строения и состава циркона со значительным увеличением

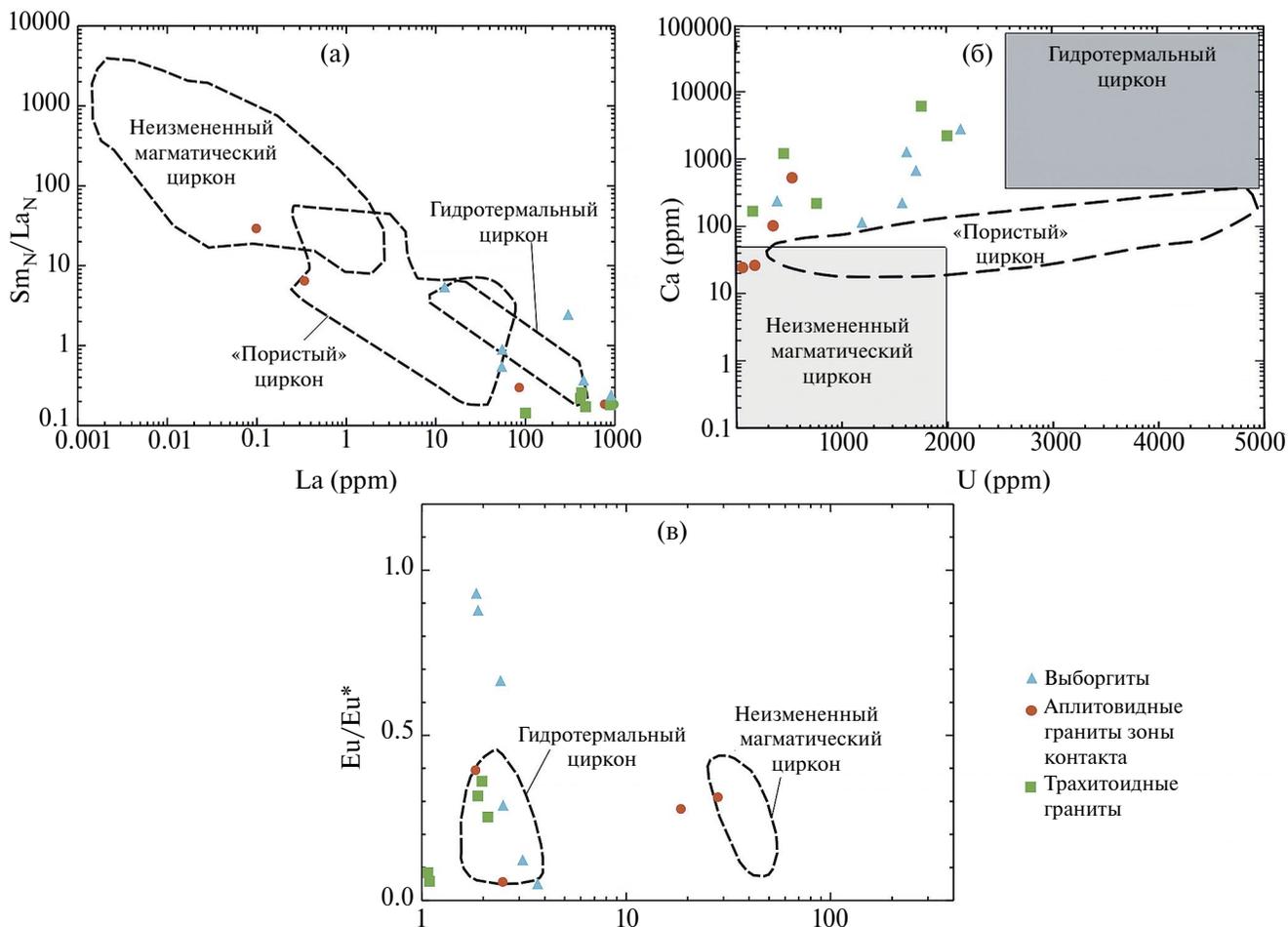


Рис. 6. Дискриминационные диаграммы (по: Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Bouvier et al., 2012) с точками изученного циркона.

содержания этих привносимых элементов. Механизм такого преобразования циркона достаточно сложный, доминирующими считаются процессы растворения и последующего «осаждения» (перекристаллизации) при подчиненном участии диффузионных процессов, вероятно сближенные или даже совмещенные во времени и протекающие циклически (Geisler et al., 2003, 2007). Такой циркон, обогащенный несовместимыми для него элементами, получил название «гидротермального» (Hoskin, 2005; Schaltegger, 2007). Однако термин «гидротермальный» циркон, заимствованный из зарубежной литературы, интерпретируется, особенно в отечественной геологии, скорее как геохимический тип (разновидность) этого минерала, чем прямое указание на условия его генезиса.

Схожие особенности состава (обогащение несовместимыми элементами и выполаживание спектров распределения REE за счет увеличения содержания LREE) будут наблюдаться как у циркона, перекристаллизованного под воздействием флюидонасыщенного магматического расплава (Putnis, 2002), так и испытывавшего воздействие гидротермальных растворов в более низкотемпературных условиях, вплоть до образования кор выветривания (Balan et al., 2001; Скублов, Золотарева, 2012). Объединяет эти достаточно контрастные геологические процессы то, что в многочисленных примерах речь идет о перекристаллизации того или иного исходного циркона, который определяется как неизмененный (как правило, он имеет черты типичного циркона магматического происхождения). Достоверно установленные примеры кристаллизации циркона непосредственно из гидротермального флюида более редки (Zhai et al., 2022).

Другой причиной изменений состава рассматриваемого циркона может быть его возможная (частичная или полная) метамиктность, которая может проявиться спустя сотни миллионов лет после кристаллизации минерала, по причине высокого содержания урана и связанным с этим разрушающим воздействием на кристаллическую структуру альфа-частиц, образующихся в цепочках радиоактивного распада урана и тория (Rios et al., 2000; Ewing et al., 2003). Как известно, метамиктный циркон по своей устойчивости является противоположностью кристаллическому циркону — он легко теряет радиогенный свинец и накапливает несвойственные ему элементы при наложенном гидротермальном воздействии (Бибикова и др., 1995; Rizvanova et al., 2000; Harlov et al., 2023).

Детальными исследованиями локальными методами SIMS и Рамановской спектроскопии была установлена сильная положительная корреляция между степенью метамиктизации циркона и нарушенностью U-Pb изотопной системы в нем, оцениваемой по уровню дискордантности анализируемого домена на графике с конкордией (Nasdala et al., 1998). Однако в цитируемой работе было показано,

что радиоактивный распад урана и тория является главной, но не единственной причиной для метамиктизации циркона. Факторами, которые могут приводить к метамиктизации, также выступают неоднородность в распределении точечных дефектов кристаллической структуры, всегда присутствующих в цирконе, а также вариации в содержании несовместимых редких элементов и воды (Nasdala et al., 2005). Кроме того, метамиктность сильно восприимчива к наложенным событиям, влияющим на внутрикристаллическую диффузию урана, и зачастую приводящим к переуравновешиванию U-Pb изотопной системы (т.н. отжигу циркона). Авторами было отмечено, что существенное, вплоть до нижнего пересечения, перемещение точек частично метамиктных циркона из центральных частей (ядер) зерен вниз по дискордии, как правило, сопровождается кристаллизацией поздних кристаллических оторочек (кайм), с конкордантным возрастом, совпадающим с возрастом нижнего пересечения дискордии для ранней генерации циркона в центральных частях зерен. Иными словами, заметно более молодое наложенное эндогенное событие, приводящее к выносу радиогенного свинца из (частично) метамиктного циркона, будет зафиксировано образованием собственной генерации циркона (Harlov et al., 2023). U-Pb возраст молодой генерации, как правило, представленной каймой, будет соответствовать нижнему пересечению дискордии, образованной совокупностью метамиктного более древнего циркона. При этом аномальные геохимические характеристики могут быть проявлены в большей степени в молодой генерации циркона, а не в более древней, которая по причине метамиктизации испытала потерю радиогенного свинца (например, Skublov et al., 2024).

Однако известны примеры существенного изменения магматического циркона в результате воздействия флюидов, не оторванных во времени от магматического этапа кристаллизации пород. Было установлено, что воздействие позднемагматического флюида в условиях субсолидуса приводит к существенному обогащению несовместимыми элементами пронизаемых доменов циркона из А-гранитов Новой Скотии, предварительно подвергшихся метамиктизации (Anderson et al., 2008). В работе по геохимии циркона из оловоносных гранитов в Северном Китае (Duan et al., 2024) было показано, что редкоэлементный состав магматического циркона контролируется составом сосуществующего расплава. Обогащенный несовместимыми элементами метасоматический циркон, метамиктность которого была подтверждена методами Рамановской спектроскопии, образуется путем сочетания процессов растворения-«осаждения» в результате воздействия агрессивных флюидов, отделившихся из расплава на позднемагматической стадии эволюции гранитной системы.

Еще одним аргументом в пользу предположения, что обогащение несовместимыми элементами

циркона из гранитов рапакиви Выборгского массива, представленных в районе выходов Губановской интрузии, приурочено к магматической стадии становления массива, а не связано с гипотетическим «молодым» воздействием гидротермальных растворов, является наличие специфических профилей типа «крыльев птицы» с обратной схемой фракционирования LREE. Такие профили распределения REE были установлены для всех зерен циркона из трахитоидных гранитов третьей фазы (рис. 4) и, частично, для циркона из гранитов контактовой зоны, представляющих собой граниты второй фазы (выборгиты), но измененные при внедрении гранитов третьей фазы (рис. 3). Ранее профили распределения REE типа «крыльев птицы» были установлены для циркона из Ястребецкого редкометалльного (Zr–REE–Y) месторождения, для которого не оспаривается магматический генезис (Левашова и др., 2016); для циркона из монцогранитов Восточной Пустыни (Египет), приуроченного к позднемагматической стадии (Skublov et al., 2021); для циркона из фракционированных гранитов Белокурихинского комплекса, Горный Алтай (Скублов и др., 2024). Общим для всех перечисленных объектов является магматический генезис циркона и отсутствие наложенных молодых событий, с которыми можно было бы связать образование такого необычного по составу циркона. Следует подчеркнуть, что для «гидротермального» циркона, оторванного во времени от образования циркона магматического протолита, спектры распределения REE типа «крыльев птицы» не были установлены. Существует точка зрения, что такие спектры являются разновидностью проявления тетрадного эффекта распределения REE в цирконе, крайне редко фиксируемого для этого минерала (Levashova et al., 2024).

Поэтому есть все основания связать необычные геохимические характеристики циркона из трахитоидных гранитов Губановской интрузии и вмещающих их выборгитов с воздействием на породы флюидов, отделившихся от флюидонасыщенного расплава на позднемагматической стадии формирования массива пород. Косвенным подтверждением этому предположению выступает находка аномального по содержанию Th (18.3 мас. % ThO₂) циркона в пегматитовой жиле среди трахитоидных гранитов Губановской интрузии (Skublov et al., 2023). Другим свидетельством интенсивного воздействия флюидов на граниты является широкое присутствие в породах алланиита и флюорита (отмеченное выше в петрографическом разделе), для кристаллизации которых требуется повышенное содержание LREE и фтора во флюиде. Подтверждением этому может служить повышенное содержание F в цирконе из гранитов третьей фазы, достигающее 3284 ppm. В цирконе из выборгитов и аплитовидных гранитов зоны контакта содержание F не превышает 443 ppm (табл. 1). Никакие более молодые геологические события, чем внедрение гранитов рапакиви, которые

можно было бы рассматривать в качестве внешнего источника гидротермальных растворов, в районе исследования не зафиксированы. Предварительные результаты датирования циркона из гранитов рапакиви свидетельствуют о практическом отсутствии дискордантных значений возраста даже при повышенном содержании урана в цирконе (С. Г. Скублов, И. В. Рогова, неопубл. данные).

Температурный режим кристаллизации циркона из рассматриваемых гранитов рапакиви возможно оценить с помощью Ti-в цирконе термометра (Watson et al., 2006), с учетом возможного привноса избыточного Ti в результате воздействия флюидов. По обобщенным данным (Fu et al., 2008), в неизменном цирконе магматических пород содержание Ti, как правило, не превышает 20 ppm. Для данного диапазона содержания Ti в цирконе и был создан и откалиброван Ti-в цирконе термометр. В большинстве точек проанализированного в настоящей работе циркона повышенное содержание Ti коррелирует с другими несовместимыми элементами – Ca, Sr, Ba, повышенная концентрация которых в цирконе связана с воздействием флюида. Поэтому для оценки температуры кристаллизации циркона данные с повышенным содержанием Ti не могут быть использованы. В изученном цирконе только в двух точках (6 и 9) содержание Ti ниже 20 ppm. Для циркона из зоны контакта установлено содержание Ti – 15.6 ppm (точка 6), отвечающее температуре около 780 °C и 19.3 ppm (точка 9) – 805 °C. В принципе, обе оценки температуры кристаллизации циркона сближены около 800 °C и представляются непротиворечивыми для A-гранитов, к которым относятся граниты рапакиви.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение состава циркона (методами SEM-EDS и SIMS) из гранитов месторождения Возрождение показало, что во всех типах пород (выборгитах, трахитоидных гранитах и зоне их контакта) присутствует циркон, демонстрирующий следы активного воздействия флюида, обогащенного несовместимыми для этого минерала элементами. Это воздействие проявлено как на уровне внутреннего строения циркона (темные зоны и участки на BSE-изображении), так и в составе циркона – по редким и редкоземельным элементам, содержание которых существенно возрастает в измененных зонах, отличающихся темной окраской в BSE.

Суммарное содержание REE в исследованном цирконе достигает 9400 ppm. Для циркона из трахитоидных гранитов и гранитов контактовой зоны установлены спектры распределения с восточным наклоном в области LREE и HREE, имеющие характерный профиль типа «крыльев птицы» ($Sm_N/La_N < 1$). Все спектры распределения REE для циркона из гранитов третьей фазы демонстрируют такую особенность.

Также на графиках распределения REE в ряде точек наблюдается редуцированная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu^* достигает 0.70), исчезает положительная Ce-аномалия (Ce/Ce^* падает до 0.55). На дискриминационных диаграммах значительная часть проанализированных точек попадает в поле «гидротермального» циркона (рис. 6). В поле неизменного магматического циркона попадают только две точки из гранитов зоны контакта со спектрами распределения REE, характерными для магматического циркона. Суммарное содержание REE в нем составляет около 370 ppm, HREE преобладают относительно LREE, присутствуют положительная Ce-аномалия (Ce/Ce^* достигает 16.6) и хорошо проявленная отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.06-0.09$).

Можно предположить, что источником флюида, воздействовавшего на циркон во всех типах гранитов, были флюидонасыщенные расплавы, из которых кристаллизовались трахитоидные граниты третьей фазы. Флюид заметно повлиял на состав циркона как из выборгитов второй фазы, вмещающих Губановскую интрузию, так и определил состав циркона из гранитов третьей фазы (где весь циркон демонстрирует нетипичный характер распределения REE) и, частично, зоны их контакта.

Таким образом, результаты исследования редкоэлементного состава циркона из трахитоидных гранитов третьей фазы и вмещающих их выборгитов второй фазы вносят значительный вклад в изучение пертогенезиса гранитов рапакиви Выборгского массива. Однако взаимоотношение фаз этих гранитов остается недостаточно изученным и требует продолжения исследований.

Авторы признательны О. Л. Галанкиной (ИГГД РАН), С. Г. Симакину и Е. В. Потапову (ЯФ ФТИАН) за помощь в аналитических исследованиях. За организацию полевых работ выражается благодарность Е. Н. Кузьминых и К. С. Гусаку (ГУ ПО «Возрождение»). Замечания и рекомендации академика Ю. А. Костицына, научного редактора С. А. Силантьева и анонимного рецензента существенно способствовали подготовке рукописи к печати.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий ИГГД РАН (тема НИР FMUW-2022-0005) и Санкт-Петербургского горного университета «Фундаментальные исследования недр Земли и процессов комплексного освоения георесурсов» (шифр FSRW-2023-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беляев А. М., Львов Б. К. (1981) Минералого-геохимическая специализация гранитов рапакиви Выборгского массива. *Вестник ЛГУ*. **6**, 15–24.

Бибикова Е. В., Шилобреева С. Н., Грачева Т. В., Макаров В. А. (1995) Экспериментальное исследование поведения уран-свинцовой изотопной системы цирконов при воздействии на них расплава при различных физико-химических условиях. *Геохимия*. (8), 1100–1109.

Булах А. Г., Попов Г. Н., Янсон С. Ю., Иванов М. А. (2021) Новые данные о гранитном постаменте памятника Петру I «Медный всадник» в Санкт-Петербурге. *Записки Горного института*. **248**, 180–189.

Великославинский Д. А., Биркис А. П., Богатиков О. А. и др. (1978) *Анортозит-рапакивигранитная формация: Восточно-Европейская платформа*. Л.: Наука. 296.

Владимиров А. Г., Изох А. Э., Поляков Г. В., Бабин Г. А., Мехоношин А. С., Крук Н. Н., Хлестов В. В., Хромых С. В., Травин А. В., Юдин Д. С., Шелепаев Р. А. (2013). Габбро-гранитные интрузивные серии и их индикаторное значение для геодинамических реконструкций. *Петрология*. **21**(2), 177–201.

Кудряшов Н. М., Удоратина О. В., Калинин А. А., Ялина Л. М., Селиванова Е. А., Гроув М. Д. (2022) U-Pb (SHRIMP-RG) возраст циркона из редкометалльных (Li, Cs) пегматитов месторождения Охмыльк зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья (северо-восток Фенноскандинавского щита). *Записки Горного института*. **255**, 448–454.

Ларин А. М. (2011) *Граниты рапакиви и ассоциирующие породы*. СПб.: Наука. 402.

Левашова Е. В., Попов В. А., Левашов Д. С., Румянцева Н. А. (2022) Распределение редких элементов по секторам и зонам роста в цирконе из миаскитового пегматита Вишневогорского массива, Южный Урал. *Записки Горного института*, **254**, 136–148.

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.

Левковский Р. З. (1975) *Рапакиви*. Л.: Недра. 223.

Марин Ю. Б. (2020) О минералогических исследованиях и использовании минералогической информации при решении проблем петро- и рудогенеза. *Записки Российского минералогического общества*. **4**, 1–15.

Скублов С. Г., Золотарева Г. С. (2012) Геохимия циркона из коры выветривания гранитов Павловского выступа, Воронежский кристаллический массив. *Записки Российского минералогического общества*. **1**, 115–121.

Скублов С. Г., Левашова Е. В., Мамыкина М. Е., Гусев Н. И., Гусев А. И. (2024) Полифазный Белокурихинский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона. *Записки Горного института*. **268**, 552–575.

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. *Geochem. Int.* **46**(9), 912–927.

Шебанов А. Д. (1992) Типоморфные особенности циркона из трахитоидного гранита-рапакиви (Выборгский массив). *Записки Российского минералогического общества*. **4**, 83–88.

- Anderson A. J., Wirth R., Thomas R. (2008) The alteration of metamict zircon and its role in the remobilization of high-field-strength elements in the Georgeville Granite, Nova Scotia. *Can. Mineral.* **46**, 1–18.
- Balan E., Trocellier P., Jupille J., Fritsch E., Muller J. P., Calas G. (2001) Surface chemistry of weathered zircons. *Chem. Geol.* **181**, 13–22.
- Bouvier A. S., Ushikubo T., Kita N. T., Cavosie A. J., Kozdon R., Valley J. W. (2012) Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: insights from Archean TTGs and sanukitoids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**, 745–768.
- Cao J., Yang X., Du J., Wu Q., Kong H., Li H., Wan Q., Xi X., Gong Y., Zhao H. (2018) Formation and geodynamic implication of the Early Yanshanian granites associated with W–Sn mineralization in the Nanling range, South China: An overview. *Int. Geol. Rev.* **60**, 1744–1771.
- Claiborne L. L., Miller C. F., Gualda G. A., Carley T. L., Covey A. K., Wooden J. L., Fleming M. A. (2018) Zircon as magma monitor: Robust, temperature-dependent partition coefficients from glass and zircon surface and rim measurements from natural systems. *Microstructural Geochronology: Planetary Records down to Atom Scale*. Wiley, 1–33.
- Duan Z. P., Su H. M., Jiang S. Y. (2024) Zircon in tin granite as tracer for fluid metasomatism and Sn mineralization. *Lithos.* **474**, 107597.
- Eden P. (1991) A specialized topaz-bearing rapakivi granite and associated mineralized greisen in the Ahvenisto complex, SE Finland. *Bull. Geol. Soc. Fin.* **63**, 25–40.
- Ewing R. C., Meldrum A., Wang L., Weber W. J., Corrales L. R. (2003) Radiation effects in zircon. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 387–425.
- Fu B., Page F. Z., Cavosie A. J., Fournelle J., Kita N. T., Lackey J. S., Valley J. W. (2008) Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 197–215.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements.* **3**(1), 43–50.
- Geisler T., Pidgeon R. T., Kurtz R., Van Bronswijk W., Schleicher H. (2003) Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon. *Amer. Mineral.* **88**, 1496–1513.
- Grimes C. B., John B. E., Cheadle M. J., Mazdab F. K., Wooden J. L., Swapp S., Schwartz J. J. (2009) On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**, 757–783.
- Haapala I. (1995) Metallogenese der Rapakivi-Granite. *Mineral. Petrol.* **54**, 149–160.
- Haapala I., Rämö O. T., Frindt S. (2005) Comparison of Proterozoic and Phanerozoic rift-related basaltic-granitic magmatism. *Lithos.* **80**, 1–32.
- Harley S. L., Kelly N. M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements.* **3**(1), 13–18.
- Harlov D. E., Anczkiewicz R., Dunkley D. J. (2023) Metasomatic alteration of zircon at lower crustal PT conditions utilizing alkali- and F-bearing fluids: Trace element incorporation, depletion, and resetting the zircon geochronometer. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **352**, 222–235.
- Heinonen A., Mänttari I., Rämö O. T., Andersen T., Larjamo K. (2016) A priori evidence for zircon antecryst entrainment in megacrystic Proterozoic granites. *Geology.* **44**, 227–230.
- Heinonen A. P., Andersen T., Rämö O. T. (2010) Re-evaluation of rapakivi petrogenesis: Source constraints from the Hf isotope composition of zircon in the rapakivi granites and associated mafic rocks of southern Finland. *J. Petrol.* **51**, 1687–1709.
- Heinonen A. P., Rämö O. T., Mänttari I., Andersen T., Larjamo K. (2017) Zircon as a proxy for the magmatic evolution of Proterozoic ferroan granites; the Wiborg rapakivi granite batholith, SE Finland. *J. Petrol.* **58**, 2493–2517.
- 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.
- Hoskin P. W. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 637–648.
- Hoskin P. W., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 27–62.
- Ivankina T. I., Zel I. Y., Petruzalek M., Rodkin M. V., Matveev M. A., Lokajicek T. (2020) Elastic anisotropy, permeability, and freeze-thaw cycling of rapakivi granite. *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.* **136**, 104541.
- Kirkland C. L., Smithies R. H., Taylor R. J. M., Evans N., McDonald B. (2015) Zircon Th/U ratios in magmatic environments. *Lithos.* **212**, 397–414.
- Konyshev A. (2023) Natural experiment on the extraction and quenching of rapakivi-like magmas: Traces of interaction with the mafic melts and their derivatives, Salmi Batholith (Karelia, Russia). *Minerals.* **13**, 527.
- Levashova E. V., Mamykina M. E., Skublov S. G., Galankina O. L., Li Q. L., Li X. H. (2023) Geochemistry (TE, REE, Oxygen) of zircon from leucogranites of the Belokurikhinsky Massif, Gornyy Altai, as indicator of formation conditions. *Geochem. Int.* **61**, 1323–1339.
- Levashova E. V., Skublov S. G., Zamyatin D. A., Li Q., Levashov D. S., Li X. (2024) Tetrad effect of rare earth element fractionation in zircon from the pegmatite of the Adui massif, Middle Urals. *Geosciences.* **14**(1), 7.
- McDonough W. F., Sun S. S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Nasdala L., Hanchar J. M., Kronz A., Whitehouse M. J. (2005) Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon. *Chem. Geol.* **220**, 83–103.
- Nasdala L., Pidgeon R. T., Wolf D., Irmer G. (1998) Metamictization and U–Pb isotopic discordance in single zircons: a combined Raman microprobe and SHRIMP ion probe study. *Mineral. Petrol.* **62**, 1–27.
- Putnis A. (2002) Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* **66**, 689–708.
- Rämö O. T., Haapala I. (1995) One hundred years of rapakivi granite. *Mineral. Petrol.* **52**, 129–185.
- Rämö O. T., Haapala I. (2005) Rapakivi granites. *Developments in Precambrian geology.* **14**, 533–562.

- Rios S., Salje E. K., Zhang M., Ewing R. C. (2000) Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 2401–2412.
- Rizvanova N. G., Levchenkov O. A., Belous A. E., Bezmen N. I., Maslenikov A. V., Komarov A. N., Makeev A. F., Levskiy L. K. (2000) Zircon reaction and stability of the U–Pb isotope system during interaction with carbonate fluid: experimental hydrothermal study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 101–114.
- Schaltegger U. (2007) Hydrothermal zircon. *Elements.* **3**(1), 51–79.
- Skublov S. G., Gawad A. E. A., Levashova E. V., Ghoneim M. M. (2021) U–Pb geochronology, REE and trace element geochemistry of zircon from El Fereyid monzogranite, south Eastern Desert, Egypt. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **116**, 220–233.
- Skublov S. G., Petrov D. A., Galankina O. L., Levashova E. V., Rogova I. V. (2023) Th-Rich zircon from a pegmatite vein hosted in the Wiborg rapakivi granite massif. *Geosciences*, **13**, 362.
- Skublov S. G., Terekhov E. N., Kuznetsov N. B., Makeyev A. B., Salimgaraeva L. I. (2024) U–Pb (SHRIMP-II) age of zircon from granites of Bolshoi Tyuters Island (Gulf of Finland, Russia) and the problem of the Ediacaran thermal event in the region. *Dokl. Earth Sci.*, **517**(1), 1165–1176.
- Trail D., Mojzsis S. J., Harrison T. M., Schmitt A. K., Watson E. B., Young E. D. (2007) Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti-thermometry, and rare earth elements. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **8**(6), Q06014.
- Watson E. B., Wark D. A., Thomas J. B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413–433.
- Yang W. B., Niu H. C., Shan Q., Sun W. D., Zhang H., Li N. B., Jiang Y. H., Yu X. Y. (2014) Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr–REE–Nb mineralization. *Mineralium Deposita.* **49**, 451–470.
- Zhai W., Zhang E., Zheng S. Q., Santosh M., Sun X. M., Niu H. C., Fu B., Fu Y., Li D. F., Jiang Y. H., Liang, F. (2022) Hydrothermal zircon: Characteristics, genesis and metallogenic implications. *Ore Geol. Rev.* **149**, 105111.

TRACE ELEMENT COMPOSITION OF ZIRCONS FROM RAPAKIVI GRANITES OF THE GUBANOV INTRUSION, THE WIBORG MASSIF, AS A REFLECTION OF THE FLUID SATURATION OF THE MELT

I. V. Rogova^{a, *}, V. S. Stativko^{b, a}, D. A. Petrov^a, S. G. Skublov^{b, a}

^a*Empress Catherine II St. Petersburg Mining University
21st Line, St. Petersburg, 199106 Russia*

^b*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
Makarova emb. 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: i.i.o.n.a.borisova@yandex.ru

Received May 06, 2024

Revised June 09, 2024

Accepted June 28, 2024

SEM-EDS and SIMS in-situ methods were used to study the trace element composition of zircon from rapakivi granites of the Wiborg massif: vyborgites of the second phase, trachtyoid granites of the third phase, as well as from the aplitic granites of their contact zone. All three rock varieties are available for study in the building stone quarry of the Vozrozhdenie deposit (Karelian Isthmus), where are the granites of the Gubanov intrusion mined. The zircon composition from all rock types show traces of active fluid impact. This impact is manifested both at the level of zircon internal structure (dark zones and areas on BSE-image) and in zircon composition – in terms of trace and rare-earth elements, the content of which significantly increases in the altered zones that differ in the character of coloring in BSE. The total REE content in the studied zircon exceeds 9400 ppm. For zircon from granites of the third phase, the distribution spectra in the LREE and HREE region with a counter slope, which has the character of the «bird's wings» profile ($Sm_N/La_N < 1$), were established. In the discriminative diagrams, a significant part of the analyzed points falls into the field of hydrothermal zircon. It is possible to assume that the source of fluid that affected zircon in all types of granites were fluid-saturated melts from which trachtyoid granites of the third phase crystallized.

Keywords: zircon, rare-earth elements, granites, rapakivi granites, Wiborg massif, Gubanov intrusion, SIMS method