УЛК 550.4.02

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА МЕЖДУ ЦИРКОНОМ И РАСПЛАВОМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. А.А. Борисова, \*, С. Е. Борисовскийа

<sup>4</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

\*e-mail: aborisov@igem.ru

Поступила в редакцию 07.11.2023 г. После доработки 23.01.2024 г. Принята к публикации 10.02.2024 г.

Выполнены эксперименты по распределению титана между цирконом и силикатным расплавом при 1300 и  $1400^{\circ}$ С и 1 атм общего давления. Кроме того, измерено содержание Ті в цирконах для нескольких серий опытов из работы (Borisov, Aranovich, 2019) и проведен критический анализ экспериментальной литературы. Показано, что при высоких температурах ( $1200-1450^{\circ}$ С), независимо от давления, состава расплава и содержания воды, значения  $D^{\text{Тi}}$  находятся в интервале 0.02-0.04. На основании полученных данных еще раз показана невозможность кристаллизации циркона из высокотемпературных основных расплавов. Показано, что геотермометр "Ti in zircon" не описывает содержание Ті в наших экспериментальных цирконах и, скорее всего, не применим к сухим высокотитанистым расплавам при 1 атм общего давления.

*Ключевые слова:* геотермометр "Ті в цирконе", геотермометр "Ті в кварце", эксперимент, расплав **DOI:** 10.31857/S0869590324040047 **EDN:** BYWFNL

### **ВВЕДЕНИЕ**

Сведения о коэффициенте распределения титана между цирконом и силикатным расплавом ( $D^{Ti}$ ) противоречивы. Так, в работе (Thomas et al., 2002) проанализированы на ионном зонде расплавные включения в цирконах из грубозернистых кварц-биотит-роговообманковых диоритов и рассчитаны значения  $D^{Ti}$ , оказавшиеся необычайно высокими (3.2—16.8). В свою очередь, (Luo, Ayerst, 2009) выполнили эксперименты по распределению редких и малых элементов (в том числе Ti) между цирконом и водосодержащим высокощелочным риолитовым расплавом и рассчитали  $D^{Ti} = 0.5-3.8$ . Наконец, (Hofmann et al., 2013) в опытах при 1200—1400°C показали, что  $D^{Ti}$  заведомо ниже единицы и практически не зависит от температуры.

В недавней работе по растворимости циркона в силикатных расплавах (Borisov, Aranovich, 2019) авторы использовали, среди прочих, модельные высокотитанистые расплавы. Выборочный микрозондовый анализ Ті в этих экспериментальных цирконах показал большой разброс значений D<sup>Ті</sup> вне зависимости от температуры. Однако все коэффициенты оказались меньше единицы.

С проблемой распределения титана между цирконом и расплавом опосредованно связана

корректность и границы применения геотермометра "Ті in zircon". На основании собственных экспериментов по твердофазовому равновесию циркон/рутил и измерению Ті в природных цирконах (Watson et al., 2006) предложили использовать содержание Ті в цирконах в качестве геотермометра. Годом позже (Ferry, Watson, 2007) уточнили предложенный геотермометр и предложили использовать его для систем, содержащих силикатный расплав. Их уравнение (15) имеет вид:

log"Ti in Zrn" (ppm) =  
= 
$$5.711 - 4800/T(K) - \log a_{SiO2} + \log a_{TiO2}$$
, (1)

где T(K) — абсолютная температура,  $a_{SiO_2}$  и  $a_{TiO_2}$  — соответственно активности оксидов кремния и титана в расплаве.

Целью настоящей работы является уточнение величины  $D^{Ti}$  и ее возможной зависимости от температуры, а также проверка приложимости термометра "Ti in zircon" к высокотитанистым силикатным расплавам при 1 атм общего давления. Для этого мы впервые измерили или тщательно перемерили содержание Ti в цирконах нескольких серий из работы (Borisov, Aranovich, 2019) и провели ряд дополнительных экспериментов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполнены методом петли на воздухе в вертикальной трубчатой печи в Институте минералогии Ганноверского университета (Ганновер, Германия). Платиновая проволока диаметром 0.125 мм (чистота 99.9%, Chempur®) использована для приготовления петель диаметром около 2.5 мм. Петли были заполнены смесью исходного силикатного материала со слабым водным раствором поливинилового спирта. Несколько петель с различным исходным составом подвещены на керамический держатель и помещены в горячую зону печи. Температура в рабочей зоне печи определялась с помощью термопары типа ТПР, калиброванной по точке плавления чистого  $Au~(1064^{\circ}C)$ и Ni (1453°C). Погрешности в определении температуры не превышали  $\pm 2$ °C.

В качестве исходного мы использовали состав эвтектики в системе форстерит-анортит-кремнезем, дополнительно обогащенный смесью ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, по стехиометрии соответствующей циркону. Полученная смесь имеет состав, в мас. %: SiO<sub>2</sub> 56.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.1, MgO 9.4, CaO 10.1, ZrO<sub>2</sub> 13.5. Эксперименты (Borisov, Aranovich, 2019) показали, что в широком температурном интервале этот расплав имеет на ликвидусе хорошо выраженные крупные (до 50 мкм) идиоморфные кристаллы циркона (см. Fig. 1 в Borisov, Aranovich, 2019). В настоящем исследовании данный состав был обогащен оксидом титана с тем, чтобы получить исходные составы трех образцов: Т8, Т15 и Т25 (с содержанием ТіО около 8, 15 и 25 мас. % соответственно). Эксперименты выполнены со всеми тремя исходными составами одновременно при температурах 1300 и 1400°C и с разными временными выдержками. Условия опытов приведены в табл. 1.

После закалки образцы анализировались на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL в ИГЕМ РАН. Ускоряющее напряжение для стекол и цирконов 20 кВ, ток зонда и диаметр пучка для стекол 20 нА и 7 мкм, для цирконов 50 нА и 1 мкм. Время экспозиции для Si, Ca, Al, Mg − 10 с, для Zr, Ti − 20 с. Элементы Si, Ca, Al, Mg и Ті измерялись по Ка линии, Zr по La линии. Si, Al. Mg были измерены на кристалле-анализаторе TAP; Ті, Zr на РЕТН; Са на РЕТ. Эталонами сравнения служили апробированные лабораторные стандарты: санидин B-19 для Si; анортит K-2-Y для Ca, Al; оливин B-14 для Mg; шорломит C-68 для Тi; циркон P-1 для Si и Zr. Амплитудный дискриминатор импульсов для элементов Si, Al, Mg, Ti использовался в дифференциальном режиме, для элементов Ca, Zr в интегральном режиме. Расчет матричных поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием фирменной программы JEOL.

Известно, что электронно-зондовый микроанализ может вызывать серьезное завышение

содержания Ті в цирконе за счет вторичной флюоресценции от окружающего высокотитанистого стекла (например, Watson et al., 2006). Недавняя работа (Борисов и др., 2023) целиком посвящена данной проблеме. Было показано, что мелкие кристаллы (<10 мкм) непригодны для анализа, однако в центральных частях больших кристаллов циркона (>30 мкм) микрозондовый анализ дает практически неискаженные содержания титана. В настоящей работе мы старались анализировать центральные части больших чистых кристаллов, чтобы свести к минимуму ошибки от вторичной флюоресценции. Результаты анализа стекол и цирконов, а также коэффициенты распределения Ті между цирконом и расплавом приведены в табл. 1.

В 15 образцах состава HRZ20T<sub>i</sub> из работы (Borisov, Aranovich, 2019) содержание Ті в цирконах впервые было измерено либо тщательно перемерено в ИГЕМ РАН по сходной методике и также приведено в табл. 1. По аналогии с новыми экспериментальными образцами эти составы обозначены как Т5, Т8, Т11, Т15, Т19 и Т25.

В новых образцах Т15 и Т25 при 1300°С присутствуют кристаллы полиморфа кремнезема (предположительно, тридимита), в которых было измерено содержание титана (табл. 2). Измерение содержания титана в тридимите на уровне 1.3—1.7 мас. %  ${\rm TiO_2}$  (см. табл. 2) представляло рутинную задачу. Титан определялся на кристалле-анализаторе РЕТН при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 50 нА (на цилиндре Фарадея). Экспозиция на  ${\rm K\alpha}$  линии титана составляла 30 с, а на точках фона по обе стороны от линии по 15 с. Эталоном сравнения для титана служил шорломит С-68.

Известно, что электронно-зондовый микроанализ может вызывать серьезное завышение содержания Ті в кварце за счет вторичной флюоресценции от граничащего с ним рутила. Так, в (Wark, Watson, 2006) показано, что даже на расстоянии 50 мкм от границы рутил/кварц номинально беститанистый кварц демонстрирует кажущееся содержание титана около 300 ppm (см. Fig. 3 в Wark, Watson, 2006). Заметим, что в нашем случае тридимит не граничит с рутилом, а лишь с высокотитанистым стеклом (≈15 мас. % TiO<sub>2</sub>). Кроме того, как мы уже отмечали, содержание титана в наших кристаллах тридимита очень высокое (1.3–1.7 мас. % TiO<sub>2</sub>, табл. 2). Таким образом, мы полагаем, что ошибки за счет вторичной флюоресценции в нашем случае пренебрежимо малы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Достижение равновесия и фазовый состав образцов. Фазовый состав образцов из новых опытов приведен в табл. 1. Кроме стекла, все образцы содержат кристаллические фазы, от 5 до 15 об. %,

**Таблица 1.** Условия экспериментов, микрозондовый анализ стекол и цирконов и коэффициенты распределения Ті между цирконом и расплавом

|         | Ç    | Выд. |                                   |                  |          | Сост                                   | Состав стекла, мас. | ла, мас | % ::   |         |         |         | Состан                               | Состав Zrn, мас. | ac. %   |        | Ē     | Ę     |
|---------|------|------|-----------------------------------|------------------|----------|--|---------------------|---------|--------|---------|---------|---------|--------------------------------------|------------------|---------|--------|-------|-------|
| Ооразец |      | (H)  | <b>4</b> 43bi                     | $SiO_2$          | $TiO_2$  | $\sigma \text{TiO}_2$                  | $Al_2O_3$           | MgO     | CaO    | $ZrO_2$ | сумма   | $SiO_2$ | $TiO_2$                              | $\sigma TiO_2$   | $ZrO_2$ | сумма  | D     | OD    |
|         |      |      | Hob                               | зые эксі         | териме   | овые эксперименты, временные серии при | еменнь              | ие сери |        | 1300 и  | 1400°C  |         |                                      |                  |         |        |       |       |
| T8-16   | 1301 | 21   | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 56.28            | 8.73     | 90.0                                   | 10.85               | 9.83    | 10.22  | 3.17    | 99.07   | 32.82   | 0.29                                 | 0.06             | 67.38   | 100.49 | 0.033 | 900.0 |
| T15-16  | z    | ะ    | Gl + Zrn + Rut + Bad-Rut ss + Sil | 51.40            | 15.17    | 0.16                                   | 10.20               | 9.28    | 9.62   | 3.60    | 99.27   | 32.41   | 0.51                                 | 0.13             | 67.42   | 100.35 | 0.034 | 0.009 |
| T25-16  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Rut + Bad-Rut ss + Sil | 50.89            | 15.26    | 0.16                                   | 10.07               | 9.33    | 09.6   | 4.20    | 99.35   | 32.67   | 0.43                                 | 0.09             | 67.33   | 100.43 | 0.028 | 900.0 |
| T8-12   | 1302 | 46   | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 56.34            | 8.54     | 0.05                                   | 10.85               | 9.84    | 10.24  | 3.00    | 98.82   | 32.71   | 0.27                                 | 90.0             | 67.29   | 100.26 | 0.032 | 0.007 |
| T15-12  | 3    | "    | Gl + Zrn + Rut + Sil              | 50.97            | 15.24    | 0.10                                   | 10.25               | 9.25    | 89.6   | 3.62    | 10.66   | 32.61   | 0.52                                 | 0.11             | 67.36   | 100.49 | 0.034 | 0.007 |
| T25-12  | 3    | 3    | GI + Rut + Bad - Rut ss + Sil     | 50.10            | 15.12    | 0.09                                   | 10.13               | 9.18    | 9.55   | 5.23    | 99.31   |         | нет <i>Zrn</i>                       |                  |         |        |       |       |
| T8-14   | 1301 | 69   | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 56.14            | 8.65     | 90.0                                   | 10.85               | 9.90    | 10.24  | 3.06    | 98.84   | 32.72   | 0.30                                 | 90.0             | 67.24   | 100.26 | 0.034 | 0.007 |
| T15-14  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Rut + Sil              | 52.61            | 14.63    | 0.12                                   | 9.91                | 9.03    | 9.38   | 3.41    | 86.86   | 32.58   | 0.55                                 | 0.12             | 67.33   | 100.46 | 0.038 | 0.008 |
| T25-14  | ï    | 3    | Gl + Rut + Bad-Rut ss + Sil       | 50.10            | 15.15    | 0.11                                   | 10.10               | 9.18    | 9.54   | 5.21    | 99.28   |         | нет <i>Zrn</i>                       |                  |         |        |       |       |
| T8-13   | 1301 | 112  | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 56.12            | 8.74     | 90.0                                   | 10.80               | 9.77    | 10.21  | 3.05    | 69.86   | 32.65   | 0.27                                 | 90.0             | 67.11   | 100.03 | 0.031 | 0.007 |
| T15-13  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Rut + Sil              | 52.52            | 14.69    | 0.09                                   | 9.97                | 9.13    | 9.41   | 3.47    | 99.19   | 32.50   | 0.50                                 | 0.11             | 60.79   | 100.09 | 0.034 | 0.008 |
| T25-13  | 3    | r    | Gl + Rut + Bad-Rut ss + Sil       | 50.05            | 15.10    | 0.10                                   | 10.14               | 9.19    | 9.48   | 5.23    | 99.20   |         | нет Zrn                              |                  |         |        |       |       |
| T8-17   | 1399 | 46   | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 55.66            | 8.53     | 0.07                                   | 10.61               | 9.49    | 9.78   | 5.25    | 99.31   | 32.51   | 0.28                                 | 0.05             | 67.29   | 100.07 | 0.032 | 900.0 |
| T15-17  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 50.92            | 15.73    | 0.12                                   | 9.50                | 8.57    | 8.79   | 5.96    | 99.47   | 32.28   | 0.54                                 | 0.12             | 66.93   | 92.66  | 0.035 | 0.008 |
| T25-17  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Rut                    | 46.68            | 22.57    | 0.17                                   | 8.47                | 7.68    | 7.93   | 6.71    | 100.04  | 32.92   | 0.43                                 | 90.0             | 66.59   | 99.94  | 0.019 | 0.003 |
| T8-15   | 1399 | 69   | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 55.66            | 8.27     | 0.08                                   | 10.52               | 9.44    | 9.76   | 5.28    | 98.92   | 32.68   | 0.28                                 | 0.05             | 67.13   | 100.10 | 0.034 | 900.0 |
| T15-15  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 50.81            | 15.80    | 0.09                                   | 9.52                | 8.49    | 8.77   | 6.02    | 99.41   | 32.52   | 0.52                                 | 0.15             | 67.00   | 100.04 | 0.033 | 0.010 |
| T25-15  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Rut                    | 46.69            | 22.47    | 0.18                                   | 8.52                | 99.2    | 7.96   | 6.74    | 100.04  | 32.59   | 0.47                                 | 0.03             | 67.19   | 100.25 | 0.021 | 0.001 |
|         |      |      | Образцы из работы (Borisov, A     | Aranovich, 2019) | 1, 2019) | с поме                                 | с померенным или т  | или т   | щатель | но пер  | емерен  | ным со, | щательно перемеренным содержанием Ті | іем Ті в         | s Zrn   |        |       |       |
| T5-57   | 1201 | 89   | Gl + Zrn + En                     | 56.89            | 5.96     | 60.0                                   | 12.67               | 9.62    | 12.31  | 1.71    | 99.15   | 32.45   | 0.22                                 | 0.03             | 67.19   | 78.66  | 0.037 | 900.0 |
| T5-75   | 1334 | 91   | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 58.71            | 5.08     | 0.03                                   | 11.19               | 10.06   | 10.76  | 3.32    | 99.13   | 33.00   | 0.19                                 | 0.03             | 67.41   | 100.63 | 0.037 | 0.005 |
| T8-75   | 3    | 3    | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 55.74            | 8.81     | 0.05                                   | 10.78               | 89.6    | 10.28  | 3.62    | 98.91   | 32.66   | 0.32                                 | 0.05             | 67.30   | 100.29 | 0.037 | 900.0 |
| T11-75  | z    | 3    | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 54.03            | 11.63    | 0.04                                   | 10.37               | 9.27    | 9.84   | 3.89    | 99.03   | 32.80   | 0.32                                 | 0.08             | 67.35   | 100.48 | 0.028 | 0.007 |
| T15-75  | 3    | 3    | Gl + Zrn                          | 50.79            | 16.38    | 0.05                                   | 89.6                | 8.80    | 9.33   | 4.19    | 99.18   | 32.09   | 0.59                                 | 0.16             | 67.40   | 100.08 | 0.036 | 0.009 |
| T19-75  | ដ    | 3    | Gl + Zrn + Rut                    | 50.80            | 16.83    | 90.0                                   | 9.43                | 8.60    | 9.12   | 4.21    | 66.86   | 32.13   | 89.0                                 | 0.11             | 67.27   | 100.07 | 0.040 | 900.0 |
| T25-75  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Rut                    | 50.91            | 16.77    | 0.12                                   | 9.56                | 8.57    | 9.27   | 4.17    | 99.26   | 32.56   | 0.67                                 | 0.20             | 67.12   | 100.34 | 0.040 | 0.012 |
| T5-76   | 1421 | 48.5 | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 57.84            | 4.91     | 0.02                                   | 10.84               | 9.60    | 10.33  | 5.40    | 98.92   | 32.70   | 0.19                                 | 0.05             | 67.05   | 99.94  | 0.039 | 0.009 |
| 92-8T   | 3    | 3    | Gl + Zrn + Bad (rel)              | 55.54            | 8.48     | 0.03                                   | 10.37               | 9.26    | 9.94   | 2.67    | 99.26   | 32.85   | 0.37                                 | 0.08             | 98.99   | 100.08 | 0.044 | 0.010 |
| T11-76  | 3    | z    | Gl + Zrn                          | 53.34            | 11.26    | 0.03                                   | 9.97                | 9.04    | 9.59   | 6.18    | 99.38   | 32.46   | 0.38                                 | 0.10             | 67.22   | 100.06 | 0.034 | 0.009 |
| T15-76  | 3    | 3    | Gl + Zrn                          | 50.53            | 15.76    | 90.0                                   | 9:36                | 8.46    | 96.8   | 6.61    | 89.66   | 32.50   | 0.42                                 | 0.09             | 67.29   | 100.21 | 0.027 | 900.0 |
| T19-76  | z    | ម    | Gl + Zrn                          | 48.50            | 18.50    | 0.05                                   | 8.82                | 7.91    | 8.48   | 7.04    | 99.24   | 32.27   | 0.63                                 | 0.17             | 67.23   | 100.14 | 0.034 | 0.009 |
| T25-76  | 3    | 3    | Gl + Zrn + Rut                    | 45.06            | 23.96    | 0.10                                   | 8.12                | 7.52    | 8.00   | 7.36    | 100.001 | 32.08   | 0.82                                 | 0.07             | 67.41   | 100.31 | 0.034 | 0.003 |
| T5-61   | 1452 | 17   | Gl + Zrn                          | 57.05            | 4.94     | 0.02                                   | 10.78               | 9.72    | 10.37  | 6.52    | 99.39   | 32.51   | 0.17                                 | 0.02             | 68.13   | 100.81 | 0.035 | 0.004 |
| T19-61  | "    | ឌ    | Gl + Zrn                          | 48.81            | 18.47    | 0.04                                   | 8.77                | 7.97    | 8.47   | 8.10    | 100.59  | 32.24   | 0.63                                 | 0.20             | 67.17   | 100.04 | 0.034 | 0.011 |

Примечание. Все опыты выполнены на воздухе; " — образец получен в том же опыте (плавке), что и вышестоящий; аббревиатура:  $Zrn = \mu$  диркон,  $Rut = \mu$  дирхин (сод. до 13 мас. %  $ZrO_2$ ),  $Rut = \mu$  дирхинески реликтовый бадделеит в ядрах циркона,  $Rut = \mu$  дего  $Rut = \mu$  дего  $Rut = \mu$  дирхинии),  $Rut = \mu$  дирхинии),  $Rut = \mu$  дирхинии дирхинии дирхинии.

| Ognorov                     | Стекло           | , мас. %          | Кремнезе         | м*, мас. %        | pp    | m      | Мольн          | ая доля           | $\mathbf{D}^{\mathrm{Ti}}$ | $\sigma D^{Ti}$ |
|-----------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------|--------|----------------|-------------------|----------------------------|-----------------|
| Образец                     | TiO <sub>2</sub> | σTiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | σTiO <sub>2</sub> | Ti    | σTi    | $X_{\rm TiO2}$ | $\sigma X_{TiO2}$ | тридими                    | г/расплав       |
| T15-12                      | 15.24            | 0.10              | 1.55             | 0.12              | 9293  | 704    | 0.0117         | 0.0009            | 0.102                      | 0.008           |
| T25-12                      | 15.12            | 0.09              | 1.31             | 0.25              | 7873  | 1476   | 0.0099         | 0.0019            | 0.087                      | 0.016           |
| T25-13                      | 15.10            | 0.10              | 1.63             | 0.10              | 9771  | 572    | 0.0123         | 0.0007            | 0.108                      | 0.006           |
| T25-14                      | 15.15            | 0.11              | 1.60             | 0.07              | 9615  | 421    | 0.0121         | 0.0005            | 0.106                      | 0.005           |
| T15-16                      | 15.17            | 0.16              | 1.63             | 0.08              | 9775  | 460    | 0.0123         | 0.0006            | 0.107                      | 0.005           |
| T25-16                      | 15.26            | 0.16              | 1.68             | 0.07              | 10072 | 391    | 0.0127         | 0.0005            | 0.110                      | 0.004           |
| Среднее и станд. отклонение |                  | 1.57              | 0.13             | 9400              | 790   | 0.0118 | 0.0010         | 0.103             | 0.009                      |                 |

Таблица 2. Распределение Ті между кристаллическим кремнеземом\* и расплавом в экспериментах при 1300°C

в зависимости от температуры и содержания TiO<sub>2</sub>. При малом количестве кристаллов они часто концентрируются вдоль платиновой петли. В высокотитанистых образцах с большим содержанием рутила кристаллы распределяются более-менее равномерно по всему объему образца.

Все образцы, за исключением высокотитанистых T25-12, T25-13 и T25-14, содержат циркон. Кристаллы циркона изометричные, размером от 5 до 100 мкм. В ядрах некоторых цирконов наблюдались реликты бадделеита, т.е. непрореагировавшего  ${\rm ZrO}_2$  (табл. 1). Подобные взаимоотношения были найдены в (Borisov, Aranovich, 2019), а также в ранней работе (Dickinson, Hess, 1982).

Хотя нас интересует равновесное содержание титана в цирконах, равновесие циркон/расплав в отношении ZrO<sub>2</sub> (рис. 1) является, пожалуй, минимальным признаком того, что требуемое равновесие достигнуто. При 1300°C составы Т8 и Т15 имеют на ликвидусе циркон, а расплавы демонстрируют одинаковое в пределах ошибки содержание ZrO<sub>2</sub> для всех выдержек, от 21 до 112 ч. Образцы Т25, богатые ТіО2, демонстрируют иное поведение. Длительные опыты (≥46 ч) не имеют циркон на ликвидусе, и лишь в непродолжительном эксперименте обнаруживается циркон (рис. 1a). Мы полагаем, что этот циркон метастабильный и не используем его в дальнейшем обсуждении. Хочется подчеркнуть, что даже 21-часовая выдержка при относительно высокой температуре 1300°C может оказаться недостаточной для достижения фазового равновесия в столь высокотитанистых образцах. При 1400°C все образцы, включая T25, имеют на ликвидусе циркон и демонстрируют сходное содержание ZrO<sub>2</sub> в расплавах в опытах длительностью 46 и 69 ч (рис. 1б).

В работе (Borisov, Aranovich, 2019) предложено новое эмпирическое уравнение, описывающее растворимость циркона как в кислых, так и в основных расплавах со стандартной ошибкой для величины logZr (ppm), равной 0.104. Модель хорошо

описывает новые экспериментальные образцы из табл. 1: для величины  $\log Zr$  (ppm) (эксперимент—расчет) среднее  $\Delta^{\rm av}=-0.016$  и стандартное отклонение  $\sigma=0.036$ . Хорошее совпадение модели с экспериментом не удивительно: многие образцы, сходные по составу с настоящими экспериментами, были использованы для калибровки модели (Borisov, Aranovich, 2019). Особо отметим идеальное совпадение экспериментальных и расчетных содержаний  $ZrO_2$  (4.2 против 4.1 мас. %) для стекла, обр. T25-16, содержащего метастабильный циркон. Это означает, что даже хорошая модель не может служить единственным доказательством достоверности экспериментальных результатов.

Все образцы Т15 и Т25 при  $1300^{\circ}$ С, а также все составы Т25 при  $1400^{\circ}$ С содержат рутил (табл. 1). Кристаллы рутила округлые или вытянутые, размером от 5 до 100 мкм. Все образцы Т25 при  $1300^{\circ}$ С содержат фазу, представляющую собой твердый раствор рутил—бадделеит (табл. 1). Состав твердого раствора варьирует в узком интервале от ( $\text{Тi}_{0.56}\text{Zr}_{0.44}$ ) $\text{O}_2$  до ( $\text{Ti}_{0.60}\text{Zr}_{0.40}$ ) $\text{O}_2$ . Данные образования имеют округлую, иногда вытянутую форму размером от 5 до 100 мкм. Наконец, в образцах Т15 и Т25 при  $1300^{\circ}$ С были обнаружены большие (50—100 мкм) кристаллы полиморфа кремнезема (предположительно, тридимита).

Влияние содержания титана на растворимость циркона. На рис. 2 продемонстрировано влияние содержания  $TiO_2$  на растворимость циркона в расплавах. Так, при  $1400^{\circ}$ С стекло T8 ( $TiO_2 = 8.4$  мас. %) содержит 5.3 мас. %  $ZrO_2$ , стекло T15 ( $TiO_2 = 15.8$ %) содержит 6.0%  $ZrO_2$ , наконец, стекло T25 ( $TiO_2 = 22.5$  мас. %, в равновесии с цирконом и рутилом) содержит уже 6.7 мас. %  $ZrO_2$ . Подобная зависимость растворимости циркона от содержания оксида титана была ранее описана в работе (Borisov, Aranovich, 2019).

Распределение Ті между цирконом и силикатным расплавом. Коэффициенты распределения Ті между цирконом и расплавом ( $D^{Ti}$ , мас. отношения)

<sup>\*</sup>Предположительно тридимит.

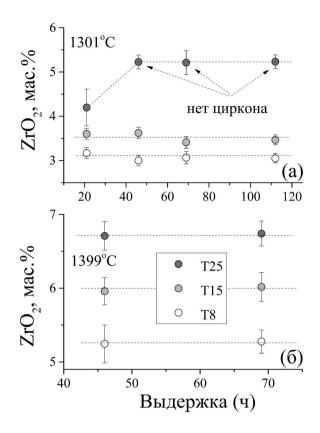
представлены в табл. 1 и на рис. 3 и 4. Значения  $D^{Ti}$  для опытов при  $1300^{\circ}\mathrm{C}$  совпадают в пределах ошибки (лежат в интервале от  $0.031\pm0.007$  до  $0.038\pm0.008$ ), давая в среднем величину  $0.034\pm0.002$ , независимо от выдержки опыта и содержания  $\mathrm{TiO}_2$  в силикатном расплаве (рис. 3а). Для метастабильного циркона в обр.  $\mathrm{T25-16}$  величина  $\mathrm{D^{Ti}}=0.028\pm0.006$  (не включена в среднее значение).

Для образцов, выдержанных при 1400°C, ситуация более сложная. Значения  $D^{Ti}$  для образцов T8и Т15 совпадают в пределах ошибки (лежат в интервале от  $0.032 \pm 0.006$  до  $0.035 \pm 0.008$ ), давая в среднем величину  $0.034 \pm 0.001$ , независимо от выдержки и содержания ТіО<sub>2</sub> в расплаве (рис. 36). Для богатых  $TiO_2$  образцов T25-15 и T25-17 значения  $D^{Ti}$ резко снижаются до  $0.020 \pm 0.002$ , намного ниже средней величины 0.034. Это не может быть связано с возможным пределом изоморфного замещения ТіО<sub>2</sub> в структуре циркона. Действительно, содержание ТіО<sub>2</sub> в цирконах Т25-15 и Т25-17 даже несколько ниже, чем в цирконах Т15-15 и Т15-17 (табл. 1). У нас нет однозначного объяснения данному парадоксу. Вероятнее всего, цирконы в обр. Т-25 не являются равновесными в отношении содержания в них титана, несмотря на высокую температуру и существенную длительность опытов.

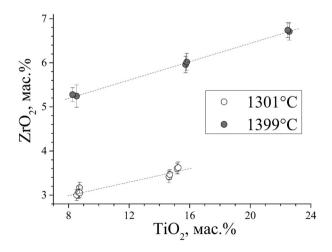
Значения  $D^{Ti}$  для  $TiO_2$ -содержащих образцов из работы (Borisov, Aranovich, 2019), тщательно перемеренные в данном исследовании, представлены на рис. 4. Для любой фиксированной температуры значения  $D^{Ti}$  демонстрируют независимость от содержания  $TiO_2$  в расплаве/цирконе. Особенно наглядно это проявлено для образцов, выдержанных при  $1420^{\circ}$ C, где для шести образцов наблюдается постоянство величины  $D^{Ti}$  при содержании  $TiO_2$  в цирконе в интервале от  $0.19 \pm 0.05$  до  $0.82 \pm 0.07$  мас. % (рис. 46).

Средние значения  $D^{Ti}$  (рис. 3 и 4) вместе с единичным  $D^{Ti}$  для образца T5-57 при 1201°C (табл. 1) показаны на рис. 5, в зависимости от температуры опыта. Итак, мы можем утверждать, что в температурном интервале 1200—1450°C при 1 атм общего давления коэффициенты распределения титана между цирконом и расплавом остаются постоянными и составляют в среднем  $0.035 \pm 0.001$ .

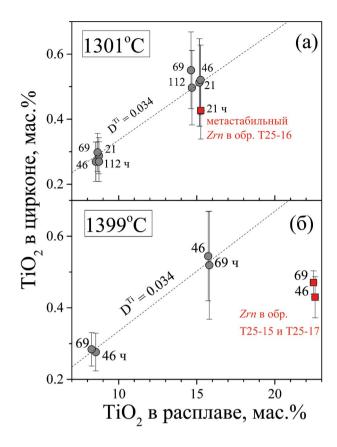
Сравнение полученных результатов с опубликованными данными. В литературе данные по распределению Ті между цирконом и расплавом немногочисленны. Наиболее обстоятельным является экспериментальное исследование (Hofmann et al., 2013). Авторы изучили распределение Ті между цирконом и гранитным водосодержащим расплавом при 10 кбар в температурном интервале 1205—1405°С. Для анализа Ті в цирконе использованы электронный микрозонд и ионный зонд (nanoSIMS). Эти методы дают существенно различные результаты



**Рис. 1.** Растворимость циркона в силикатном расплаве при 1301 (а) и 1399°С (б), в зависимости от выдержки эксперимента, в трех сериях с различным исходным содержанием  $\text{TiO}_2$ . При 1301°С метастабильный циркон в расплаве, обр. T25, существует в самом непродолжительном опыте, но исчезает при более длительных выдержках.



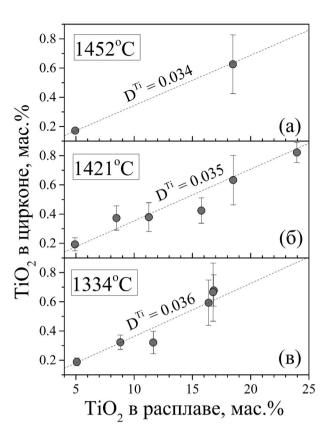
**Рис. 2.** Влияние содержания  $TiO_2$  в расплаве на растворимость циркона в силикатных расплавах новых экспериментальных серий.



**Рис. 3.** Содержания  $TiO_2$  в силикатных расплавах и соответствующих цирконах во временных сериях при 1301 (а) и 1399°С (б). Средние значения величины  $D^{Ti}$  (циркон/расплав) показаны пунктирными линиями. См. детали в тексте.

(cp. Table 2 и Table S2 в Hofmann et al., 2013). Поскольку сами авторы предпочитают данные, полученные с помощью SIMS, мы также будем использовать именно их. Кроме того, мы не будем принимать во внимание проблемные данные, для которых, по мнению авторов, невозможно оценить ошибку определения содержания Ті в цирконе (см. пояснения к Table 2 в Hofmann et al., 2013). Надежно проанализированные образцы даны на рис. 6. Низкотитанистые стекла  $(0.9-2.8 \text{ мас. } \% \text{ TiO}_2 \text{ в распла-}$ ве, равновесном с цирконом) показывают в среднем  $D^{Ti} = 0.022 \pm 0.002$ . Для высокотитанистых образцов, содержащих рутил, можно предположить слабое возрастание величины  $D^{Ti}$  с увеличением температуры (рис. 6). В целом, с учетом больших ошибок, можно утверждать, что, независимо от температуры, фазового состава образцов и состава силикатного расплава, коэффициент  $D^{Ti}$  остается примерно постоянным и составляет в среднем 0.024  $\pm 0.003$ .

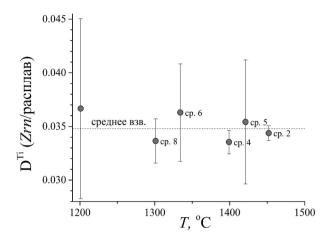
В работе (Burnham, Berry, 2012) для фиксированной температуры 1300°C при 1 атм общего



**Рис. 4.** Содержание  $TiO_2$  в силикатных расплавах и соответствующих цирконах в некоторых экспериментальных сериях из (Borisov, Aranovich, 2019), измеренные или перемеренные в настоящем исследовании. Средние значения величины  $D^{Ti}$  (циркон/расплав) показаны пунктирными линиями.

давления определили  $D^{Ti}=0.0245\pm0.0065$  (среднее для 20 цирконов и 16 экспериментальных стекол, измерения с помощью SIMS), что в полном согласии с данными в (Hofmann et al., 2013) при 10 кбар. В работе (Вигпһат, Веггу, 2012) опыты выполнялись в сухих условиях с расплавом среднего состава (SiO<sub>2</sub>  $\approx$  56.0 мас. %), в то время как (Hofmann et al., 2013) исследовали водосодержащие и достаточно кислые расплавы (SiO<sub>2</sub> в интервале 64.4—78.9 мас. %). Возможно, влияние давления, состава расплава и содержания воды каким-то образом компенсируют друг друга, приводя к похожим результатам в столь разных экспериментах.

Несколько отличаются от наших данные по распределению титана между цирконом и модельным расплавом, близким по составу к лунным базальтам, экспериментально полученные при 1 атм общего давления и  $fO_2$ , соответствующей буферу  $Mo/MoO_2$  (Dickinson, Hess, 1982). Со слов авторов, микрозондовый анализ цирконов показал отсутствие вторичной флюоресценции от



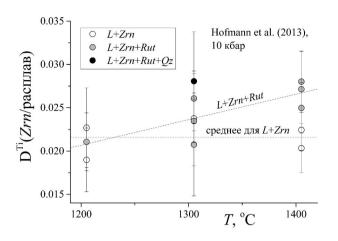
**Рис. 5.** Зависимость  $D^{Ti}$  (циркон/расплав) от температуры. В интервале  $1200-1450^{\circ}\mathrm{C}$  значения  $D^{Ti}$  остаются постоянными в пределах ошибки.

титансодержащего стекла. Это противоречит более поздним наблюдениям (Watson et al., 2006; Борисов и др., 2023) и, возможно, связано с не слишком высоким содержанием  ${\rm TiO_2}$  в стекле (6.8 мас. % в исходной смеси). Авторы не приводят состав экспериментальных стекол, однако отмечают, что при 1220 и 1135°С, кроме стекла, присутствует лишь небольшое количество циркона и состав расплава практически тождествен исходному составу (см. Table 1 в Dickinson, Hess, 1982). Состав циркона также приведен (см. Table 2 в Dickinson, Hess, 1982). Рассчитанные значения  ${\rm D}^{\rm Ti}$  составляют 0.04 и 0.06 при 1220 и 1135°С соответственно. Таким образом, мы наблюдаем возрастание величины  ${\rm D}^{\rm Ti}$  в полтора раза при снижении температуры на 85°С.

Единственное экспериментальное исследование, декларирующее величины  $D^{Ti}$  на 1-2 порядка, превышающие вышеизложенные, это работа (Luo, Ayers, 2009). Авторы измеряли коэффициенты распределения Ti (и многих других редких элементов) между цирконом и водосодержащим перщелочным риолитовым расплавом при 15 кбар и  $900-1300^{\circ}$ С. Содержание Ti в исходной смеси составляло  $73\pm4$  ррт, а содержание Ti в экспериментальных стеклах находилось в интервале от  $68\pm4$  до  $78\pm3$  ррт. Значения  $D^{Ti}$  (0.52–3.8) были оценены по масс-балансовым расчетам (см. Table 6 в Luo, Ayers, 2009). Мы полагаем, что к результатам, полученным таким способом, следует относиться с большой осторожностью.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что при температуре выше  $1200^{\circ}$ С, независимо от давления, состава расплава, содержаний воды и  $TiO_2$ , значения  $D^{Ti}$  находятся в интервале 0.02-0.04, т.е. Ti несовместимый для циркона элемент.

Наконец, мы можем косвенно оценить величину  $D^{Ti}$  и возможную зависимость этого коэффициента



**Рис. 6.** Зависимость  $D^{Ti}$  (циркон/расплав) от температуры по (Hofmann et al., 2013).

от температуры путем совместного применения модели (Ferry, Watson, 2007) по содержанию Ті в цирконе и модели (Borisov, Aranovich, 2020) по растворимости рутила в расплаве.

В соответствии с уравнением (1) содержание Ті цирконе в интервале 1200-1450°С (при условии  $a_{\rm SiO_2} = 1$  и  $a_{\rm TiO_2} = 1$ ) возрастает от 283 до 842 ppm. Пусть данный циркон равновесен с кислым расплавом ( $a_{SiO_2} \approx 1$ ). Для определенности возьмем следующий состав расплава (в пересчете на матрицу без TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>), в мас. %: SiO<sub>2</sub> 84, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5, FeO 1, MgO 1, CaO 1, Na<sub>2</sub>O 3, K<sub>2</sub>O 5. B cootbetствии с моделью (Borisov, Aranovich, 2020, eq. 9) рассчитаем растворимость рутила в данном расплаве (присутствие рутила гарантирует  $a_{TiO_2} = 1$ ). Поскольку уравнение в (Ferry, Watson, 2007) откалибровано преимущественно по экспериментам при 10 кбар, мы также будем использовать в наших расчетах давление 10 кбар. Тогда в температурном интервале 1200-1450°C содержание TiO<sub>2</sub> в расплаве, равновесном с рутилом, возрастает от 4.2 до 9.8 мас. %. Зная содержание Ті в сосуществующих цирконе и расплаве, мы можем посчитать, что при 10 кбар в данном температурном интервале коэффициент D<sup>Ti</sup> практически постоянен, лишь слабо возрастает от 0.011 до 0.014. Полученные величины  $D^{Ti}$  в 2-3 раза меньше полученных нами оценок (0.02-0.04). Напомним, что растворимость рутила зависит от состава расплава (например, Ryerson, Watson, 1987; Hayden, Watson, 2007; Borisov, Aranovich, 2020), приводя к очевидному выводу, что и  $D^{Ti}$  должен зависеть от состава расплава. В любом случае, несовместимость титана со структурой циркона несомненна.

Работает ли геотермометр "Ti in zircon" в высокотитанистых расплавах при 1 атм общего давления? Уравнение (1), предложенное в (Ferry,

| Образец | Ті в <i>Zrr</i> | ı (ppm) | X <sub>SiO2</sub> (трид.) | $\log a_{\mathrm{SiO}_2}$ | $X_{\mathrm{TiO}}$ | $\log a_{\mathrm{TiO}_2}$ | Pa   | счетная Т, | , °C  |
|---------|-----------------|---------|---------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|------|------------|-------|
| Образец | Ti              | σTi     |                           | (расплав)                 | (рутил)            | (расплав)                 | FW07 | Ara20      | Cri23 |
| T15-16  | 3076            | 806     | 0.988                     | -0.005                    | 0.946              | -0.024                    | 1904 | 1596       | 1784  |
| T25-16* | 2558            | 528     | 0.987                     | -0.006                    | 0.916              | -0.038                    | 1841 | 1542       | 1728  |
| T15-12  | 3121            | 643     | 0.988                     | -0.005                    | 0.948              | -0.023                    | 1910 | 1601       | 1789  |
| T15-14  | 3299            | 706     | н.о.**                    | -0.005                    | 0.950              | -0.022                    | 1934 | 1621       | 1810  |
| T15-13  | 2979            | 686     | н.о.**                    | -0.005                    | 0.950              | -0.022                    | 1889 | 1583       | 1771  |

**Таблица 3.** Проверка геотермометра "Ti in zircon" для экспериментов при 1300°C, где сосуществуют циркон, рутил и кремнезем

Примечание. Расчетная температура: FW07 — модель (Ferry, Watson, 2007) без поправки на давление, Ara20 — с поправкой на давление (Аранович и др., 2020); Cri23 — с поправками на давление (Crisp et al., 2023); \*в этом образце циркон метастабильный; \*\*н.о. — не анализировано из-за малого размера, активность  $SiO_2$  принята как в остальных образцах T15.

Watson, 2007), калибровано по экспериментам, когда в равновесии сосуществуют циркон, рутил и кварц.

В пяти наших экспериментах при 1300°С в расплаве сосуществуют циркон, рутил и кристаллический кремнезем (предположительно, тридимит), что позволяет нам напрямую проверить приложимость геотермометра (Ferry, Watson, 2007). Исходные данные и температура равновесия, рассчитанная по уравнению (1), приведены в табл. 3. Мы видим катастрофическое завышение расчетной температуры относительно экспериментальной (в среднем на 596°С). Для того чтобы расчетная температура совпала с экспериментальной, цирконы в наших экспериментах должны были бы содержать лишь 440 ppm Тi, т.е. примерно в 7 раз меньше того, что мы имеем на самом деле (табл. 3.)

Напомним, что уравнение (1), предложенное в (Ferry, Watson, 2007), калибровано по экспериментам, проведенным преимущественно при 10 кбар. Для того чтобы оно было действительным во всем интервале давлений, Аранович и с соавторами (2020) предложили ввести поправку на давление так, что уравнение (1) должно быть преобразовано следующим образом:

log"Ti in Zrn" (ppm) = 
$$5.711 - (4800 + 68(P-10))/T(K) - \log a_{SiO_2} + \log a_{TiO_2}$$
, (2)

где P — давление в кбар. Температура равновесия, рассчитанная по уравнению (2), также приведена в табл. 3 и все еще существенно завышена относительно экспериментальной (в среднем на 288°C).

Авторы недавно опубликованного исследования (Crisp et al., 2023) провели дополнительные эксперименты при  $1400^{\circ}$ С в интервале давлений от 1 атм до 6.5 ГПа, что позволило им уточнить уравнение в (Ferry, Watson, 2007) следующим образом:

log"Ti in Zrn" (ppm) = 
$$5.84 - 4800/T(K) - 0.12P - 0.0056P^3 - \log a_{SiO_2} + \log a_{TiO_2}$$
, (3)

где *P* — давление в ГПа. Заметим, что в данном случае имеется в виду Ті, замещающий Si в структуре циркона. Поскольку при 1 атм таковым является весь титан (см. Table 3 в Crisp et al., 2023), мы можем применить уравнение (3) для наших опытов без добавочных вычислений. Температура равновесия, рассчитанная по уравнению (3), приведена в табл. 3 и опять оказывается существенно завышенной относительно экспериментальной (в среднем на 476°С). Этот результат представляется нам довольно неожиданным. Уравнение (3) для 1 атм и 1400°С дает расчетное содержание Тi в цирконе 934 ppm, что в 3.6 раза меньше 3385 ppm, экспериментально найденного самими же авторами для данных условий (см. Table 1 в Crisp et al., 2023)!

Приходится признать, что в настоящее время ни один из предложенных геотермометров "Ti in zircon" не применим к сухим высокотитанистым расплавам при 1 атм общего давления.

Распределение Ті между тридимитом и силикатным расплавом. Мы не ставили своей целью специальное исследование вхождения Ті в кристаллический кремнезем, однако в новой серии экспериментов при  $1300^{\circ}$ С кремнезем (по-видимому, тридимит, хотя специальных кристаллографический исследований не проводилось) имеет значительное содержание  $TiO_2$  (в среднем 1.57 мас. %, табл. 2). При этом коэффициент распределения Ті между тридимитом и расплавом составляет  $0.103 \pm 0.009$  (мас. отношение) (табл. 2, рис. 7).

Начиная с пионерских экспериментальных работ (Wark, Watson, 2006) и (Остапенко и др., 2007) вхождение титана в структуру кристаллического кремнезема ( $\alpha$ - и  $\beta$ -кварц, коэсит) в присутствии рутила является предметом серьезных дискуссий по поводу адекватности той или иной модели

(например, Thomas et al., 2010; Osborne et al., 2019, 2022). Равновесие кремнезем/рутил экспериментально изучено в широком интервале давлений (до 40 кбар), однако, температура эксперимента во всех исследованиях редко превышает 1000°С. Нам представляется интересным сравнить найденные нами значения с моделями, описывающими содержание Ті в кремнеземе.

Наши экспериментальные данные наилучшим образом описывает модель (Thomas et al., 2010):

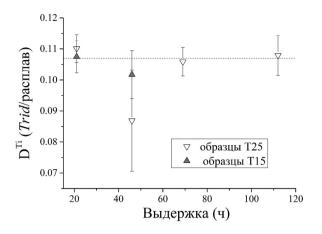
$$RT \times \ln X_{\text{TiO}_2} = -60952 + 1.52T(K) -$$
  
- 1741 $P + RT \times \ln a_{\text{TiO}_2}$ , (4)

где  $R=8.3145~\rm J/K-$  газовая константа, T- абсолютная температура, P- давление (кбар) и  $a_{\rm TiO2}-$  активность  ${\rm TiO}_2$  в расплаве ( $a_{\rm TiO_2}=1$  в присутствии рутила). Принимая  $X_{\rm TiO_2}=0.0118\pm0.0010$  для кристаллов кремнезема, расчетная равновесная температура, согласно уравнению (4), равна  $1315\pm30^{\circ}\rm C$ , в отличном соответствии с экспериментальной  $T=1301^{\circ}\rm C$ . Модель в (Zhang et al., 2020) дает существенно завышенные значения ( $T=1353\pm44^{\circ}\rm C$ ), а модель в (Osborne et al., 2022, eq. 7)— существенно заниженные ( $T=1254\pm29^{\circ}\rm C$ ) значения равновесной температуры.

Возможна ли кристаллизация циркона в основных расплавах? В недавней работе (Borisov, Aranovich, 2019) авторы на основании полученного ими уравнения по растворимости циркона в расплавах широкого состава доказали невозможность кристаллизации циркона из высокотемпературных основных расплавов. Однако ими было показано, что исходно основные, но сильно дифференцированные водосодержащие расплавы могут кристаллизовать циркон в близсолидусных условиях. Возможность или невозможность кристаллизации циркона из расплава основного состава актуальна в связи с многочисленными и не всегда легко объяснимыми находками цирконов в базальтах срединно-океанических хребтов (БСОХ) и в породах ультраосновных массивов (например, Аранович и др., 2020; Бортников и др., 2019; Bea et al., 2001, 2022; Ruan et al., 2023).

Выяснение происхождения цирконов в основных и ультраосновных породах не является целью настоящего исследования, поэтому лишь коротко рассмотрим существующие на этот счет теории:

(1) Рециклинг коры в мантию. Например, согласно (Веа et al., 2001), субдуцируемые осадочные породы, содержащие кристаллы циркона плавятся, давая кислые магмы, в которых эти цирконы частично сохраняются. Эти расплавы, в свою очередь, способствуют частичному плавлению вышележащей мантии. Уже эти ультраосновные расплавы захватывают сохранившиеся цирконы. В ходе становления ультраосновного массива



**Рис. 7.** Зависимость  $D^{Ti}$  (тридимит/расплав) от выдержки эксперимента.

часть кристаллов циркона растворяется или перекристаллизовывается. Часть же кристаллов остаются неизменными и демонстрируют возраст более древний, чем сам ультраосновной массив.

- (2) Внедрение расплавов и/или флюидов, связанных с гранитоидами в закристаллизованные комплексы гипербазитов. Эти расплавы/флюиды либо уже содержат цирконы, либо из них кристаллизуются новые кристаллы. Данный механизм предложили (Belousova et al., 2015) на основании детальных геохимических исследований цирконов из офиолитового комплекса Тумут (Австралия) в качестве альтернативы субдукционным моделям.
- (3) Метасоматоз полностью закристаллизованных основных пород. Предполагается, что большое значение при этом играет возможность "поглощения" циркония из Zr-содержащего флюида кристаллическими фазами. В недавней работе (Ruan et al., 2023) измерили растворимость циркона в мантийных минералах. Было обнаружено, что содержание Zr в оливине и ортопироксене не может превышать первых ppm, благоприятствуя, таким образом, появлению метасоматического циркона в дунитах и гарцбургитах в ходе инфильтрации породы Zr-содержащим флюидом.
- (4) Высокотемпературный метаморфизм пород с высоким исходным содержанием Zr в основных минералах. В той же работе (Ruan et al., 2023) показано, что растворимость циркона в гранате существенно уменьшается от более тысячи ppm Zr при 1200°C до 70–80 ppm при 800–900°C. Таким образом, высокотемпературный метаморфизм гранатовых перидотитов может приводить к частичному распаду исходно высокоциркониевого граната и кристаллизации циркона в межзерновом пространстве.
- (5) Локальное пересыщение  $ZrO_2$  силикатного расплава в карманах между растущими кристаллами основных минералов. Эта идея высказана в (Bea

et al., 2022) в попытке объяснить находки цирконов в БСОХ. Строго говоря, авторы не пытались показать возможность кристаллизации циркона в близликвидусных условиях. Однако в результате численного моделирования они пришли к выводу, что при температуре ниже  $1020^{\circ}$ С, когда доля кристаллов в расплаве достигает 70-75%, в остаточном расплаве может постоянно кристаллизоваться циркон. При этом важным условием являются низкие коэффициенты распределения Zr между породообразующими кристаллами и расплавом ( $D^{Zr} \le 0.2$ ).

Мы полагаем, что распределение Ті между цирконом и расплавом может наложить дополнительные ограничения на возможность кристаллизации циркона из расплавов БСОХ. Мы воспользовались сводкой валовых составов закаленных стекол базальтов срединно-океанических хребтов различных локаций (см. Supplementary в Zhang et al., 2018) и нашли, что содержание ТіО, в стеклах БСОХ составляет 1.4 мас. % (среднее для 103 анализов), варьируя от 0.6 до 2.6 мас. %. Настоящие исследование и анализ экспериментальной литературы показывает, что при температуре выше 1200°C, независимо от интенсивных и экстенсивных параметров,  $D^{Ti} = 0.02 - 0.04$ . В этом случае равновесный циркон должен содержать 740—6140 ррт Ті. В обзорной статье по магматическим цирконам (Belousova et al., 2002) приводится существенно более низкое содержание титана в цирконах из базальтов различной локации (медианное значение 6 ррт, максимальное – 17 ррт). Таким образом, распределение Ті между цирконом и расплавом еще раз подтверждает невозможность кристаллизации циркона в близликвидусных условиях из расплавов БСОХ.

Проверка гипотезы (Bea et al., 2022) дает не столь однозначные результаты. Анализ литературы по коэффициентам распределения Ті между породообразующими минералами и расплавом на сайте https://kdd.earthref.org/KdD/search показывает, что за исключением, собственно, рутила, магнетита и, пожалуй, амфибола, все остальные минералы демонстрируют  $D^{Ti} < 1$  (например, Nielsen, 1992 и ссылки там). Таким образом, преимущественно несовместимое поведение титана в ходе фракционной кристаллизации первичных расплавов БСОХ должно приводить к некоторому накоплению титана в остаточных расплавах. Однако слабо совместимое поведение титана также не исключено. Пусть при температуре ниже 1020°C, когда доля кристаллов достигает 70-75%, в остаточном расплаве содержание Ті составляет 100-200 ррт. Мы не знаем точно значение коэффициента распределения титана между расплавом и цирконом при низких температурах, допустим, что  $D^{\hat{T}i} = 0.1 - 0.2$ . Расчеты показывают, что в этом случае кристаллизующиеся цирконы должны содержать 10-40 ppm Ті. Кристаллы циркона, проанализированные в (Bea et al., 2022), содержат от 4 до 60 ppm Тi, что не позволяет

нам отвергнуть гипотезу (Bea et al., 2022) как абсолютно нереальную. Очевидно, тщательный анализ фаз, сосуществующих с цирконом (наличие или отсутствие магнетита и иных фаз с  $D^{Ti} > 1$ ), содержание в них титана, а также содержание титана в цирконе — вся эта информация поможет петрологам ответить на вопрос, можно ли считать данные цирконы магматическими.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

- 1) Собственные эксперименты по распределению титана между цирконом и силикатным расплавом и анализ экспериментальной литературы показывают, что при высоких температурах (1200—1450°С), независимо от давления, состава расплава и содержания воды, коэффициент D<sup>Ti</sup> находится в интервале 0.02—0.04. На основании полученных данных еще раз продемонстрирована невозможность кристаллизации циркона из высокотемпературных основных расплавов.
- 2) Показано, что геотермометр "Ti in zircon" не описывает содержание Ti в наших экспериментальных цирконах и, скорее всего, не применим к сухим высокотитанистым расплавам при 1 атм общего давления.
- 3) Модель (Thomas et al., 2010) наилучшим образом описывает распределение Ті между кристаллическим кремнеземом и силикатным расплавом в наших экспериментах.

*Благодарности*. Авторы признательны А.Л. Перчуку и Т.В. Каулиной за конструктивное обсуждение результатов настоящей работы.

*Источники финансирования*. Работа поддержана Российским Научным фондом (грант № 22-17-00052).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аранович Л.Я., Бортников Н.С., Борисов А.А. Океанический циркон как петрогенетический индикатор // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 5—6. С. 685—700.

Борисов А.А., Борисовский С.Е., Кошлякова А.Н. Микрозондовый анализ титана в цирконе: оценка вторичной флюоресценции // Петрология. 2023. Т. 31. № 5. С. 1-5.

Бортников Н.С., Силантьев С.А., Беа Ф. и др. U-Pb-датирование, соотношение изотопов кислорода и гафния в цирконе пород внутренних океанических комплексов Срединно-Атлантического хребта: свидетельство взаимодействия молодой и древней коры в зоне спрединга дна океана // Докл. АН. 2019. Т. 489. № 5. С. 483—489.

*Остапенко Г.Т., Таращан А.Н., Мицюк Б.Н.* Геотермобарометр рутил—кварц // Геохимия. 2007. № 5. С. 564-567.

Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type // Contrib. Mineral. Petrol. 2002. V. 143. P. 602–622.

Belousova E.A., Jimenes J.M.G., Graham I. et al. The enigma of crustal zircon in upper-mantle rocks: clues from the Tumut ophiolite, southeast Australia // Geology. 2015. V. 43. P. 119–122.

Bea F., Fershtater G.B., Montero P. et al. Recycling of continental crust into the mantle as revealed by Kytlym dunite zircons, Ural Mts, Russia // Terra Nova. 2001. V. 13. P. 407–412.

*Bea F., Bortnikov N., Cambeses A. et al.* Zircon crystallization in low-Zr mafic magmas: Possible or impossible? // Chemical Geol. 2022. V. 602. Article 120898.

Borisov A., Aranovich L. Zircon solubility in silicate melts: New experiments and probability of zircon crystallization in deeply evolved basic melts // Chemical Geol. 2019. V. 510. P. 103–112.

Borisov A., Aranovich L. Rutile solubility and TiO<sub>2</sub> activity in silicate melts: An experimental study // Chemical Geol. 2020. V. 556. Article 119817.

Burnham A.D., Berry A.J. An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 95. P. 196–212.

*Dickinson J.E., Hess J.C.* Zircon saturation in lunar basalts and granites // Earth Planet. Sci. Lett. 1982. V. 57. P. 336–344.

*Crisp L.J., Berry A.J., Burnham A.D. et al.* The Ti-in-zircon thermometer revised: The effect of pressure on the Ti site in zircon // Geochim. Cosmochim. Acta. 2023. V. 360. P. 241–258.

Ferry J.M., Watson E.B. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers // Contrib. Mineral. Petrol. 2007. V. 154. P. 429–437.

*Hayden L.A., Watson E.B.* Rutile saturation in hydrous siliceous melts and its bearing on Ti-thermometry of quartz and zircon // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 258. P. 561–568.

Hofmann A.E., Baker M.B., Eile J.M. An experimental study of Ti and Zr partitioning among zircon, rutile, and granitic melt // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 166. P. 235–253.

Luo Y., Ayers J.C. Experimental measurements of zircon/melt trace-element partition coeffi-

cients // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 3656–3679.

*Nielsen R.L.* BIGD.FOR: A FORTRAN program to calculate trace-element partition coefficients for natural mafic and intermediate composition magmas // Computers Geosci. 1992. V. 18. P. 773–788.

Osborne Z.R., Thomas J.B., Nachlas W.O et al. An experimentally calibrated thermobarometric solubility model for titanium in coesite (TitaniC) // Contrib. Mineral. Petrol. 2019. V. 174. Article 34.

Osborne Z.R., Thomas J.B., Nachlas W.O. et al. TitaniQ revisited: expanded and improved Ti-in-quartz solubility model for thermobarometry // Contrib. Mineral. Petrol. 2022. V. 177. Article 31.

Ruan M., Wang J., Xiong X., Li L. Zr solubility in mantle minerals at zircon saturation: Implications for zircon genesis in ultramafic rocks // Solid Earth Sci. 2023. V. 8. P. 283–294.

Ryerson F.J., Watson E.B. Rutile saturation in magmas: implications for Ti-Nb-Ta depletion in island-arc basalts // Earth Planet. Sci. Lett. 1987. V. 86. P. 225–239.

Thomas J.B., Bodnar R.J., Shimizu N., Sinha A.K. Determination of zircon/melt trace element partition coefficients from SIMS analysis of melt inclusions in zircon // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 2887–2901.

Thomas J.B., Watson E.B., Spear F.S. et al. TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz // Contrib. Mineral. Petrol. 2010. V. 160. P. 743–759.

*Wark D.A., Watson E.B.* TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 152. P. 743–754.

*Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B.* Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 151. P. 413–433.

Zhang C., Li X., Almeev R.R. et al. Ti-in-quartz thermobarometry and TiO<sub>2</sub> solubility in rhyolitic melts: New experiments and parametrization // Earth Planet. Sci. Lett. 2020. V. 538. Article 116213.

Zhang H.L, Cottrell E., Solheid P.A. et al. Determination of  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  of XANES basaltic glass standards by Mössbauer spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB // Chemical Geol. 2018. V. 479. P. 166–175.

### Titanium Partitioning Between Zircon and Melt: an Experimental Study at High Temperatures

A. A. Borisov<sup>1</sup>, S. E. Borisovskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The experiments on titanium partitioning between zircon and silicate melt were conducted at temperatures 1300 and 1400°C at 1 atm total pressure. Additionally, Ti content in zircons of a few experimental series from (Borisov, Aranovich, 2019) was measured and a critical analysis of experimental literature was carried out. It was demonstrated that at high temperatures (1200–1450°C) D<sup>Ti</sup> values lie in the range from 0.02 to 0.04 regardless of pressure, melt composition, and water content. Based on obtained data, the impossibility of zircon crystallization from high temperature basic melts once more was shown. It was demonstrated that geothermometer "Ti in zircon" cannot describe Ti content in our experimental zircons and, possibly, cannot be applied to dry high-titanium melts at 1 atm total pressure.

Keywords: geothermometer "Ti in zircon", geothermometer "Ti in quartz", experiment, melt