



УДК: 553.064.1:549.514.81

<https://doi.org/10.35597/2313-545X-2025-11-1-4>

ОСОБЕННОСТИ УНИКАЛЬНОЙ ВЫСОКО-Y-NREE-F ПЕГМАТИТОВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГЕОХИМИИ ЦИРКОНА (ПЛОСКОГОРСКОЕ АМАЗОНИТОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Д.Р. Зозуля¹, С.Г. Скублов², Е.В. Левашова², Л.М. Лялина¹

¹Геологический институт КНЦ РАН, ул. Ферсмана 14, Апатиты, 184209 Россия; d.zozulya@ksc.ru

²Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия; skublov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 24.02.2025 г., после доработки 03.03.2025 г., принята к печати 07.03.2025 г.

Аннотация. Пегматитовое тело амазонит-кварц-альбитового состава Плоскогорского месторождения интрузирует метавулканический комплекс Кейвского террейна (Кольский полуостров) и является уникальным по разнообразию и набору рудной и аксессуарной Y-Yb-Ta-Nb-Be-Pb-F минерализации. Изученные зерна циркона имеют неоднородное строение, связанное с присутствием реликтов первичного циркона (более светлых в режиме BSE) в матрице измененного минерала (более темной в режиме BSE). Состав реликтов и матрицы характеризуется пониженным содержанием Zr (0.67–0.81 ф.к.), повышенными Hf (0.13–0.15 ф.к.) и Yb (0.01–0.02 ф.к.). Анализы измененного циркона матрицы характеризуются дефицитом суммы от 3 до 5 мас. %, а также более высокими содержаниями CaO и UO₂ (более 1 мас. %), Na₂O и ThO₂ (более 0.2 мас. %). Суммарное содержание редкоземельных элементов (REE) в реликтах ниже, чем в матрице, составляя, в среднем, 19400 против 27400 г/т. Средние содержания Y и некоторых тяжелых редких земель (HREE: Yb и Lu) имеют сходное соотношение: 19370 (15420 и 2430) против 27390 (21740 и 3140) г/т. Повышенные отношения Ce/Ce* в составе измененного циркона матрицы указывают на ее образование в более окислительных условиях по сравнению с первичным цирконом реликтов. Содержание летучих компонентов (H₂O, F, Cl) увеличивается в 5–8 раз от реликтов к матрице циркона, при этом соотношение H₂O:F:Cl составляет 35:5:1 для реликтовых участков циркона и 20:5:1 – для измененных. Таким образом, геохимические исследования циркона указывают на селективное накопление ряда редких и летучих элементов в остаточных флюидах при магмато-гидротермальном переходе пегматитовой системы Плоскогорского месторождения, а уникальное обогащение HREE является следствием метасоматической переработки протолита.

Ключевые слова: циркон, редкоземельные элементы, метод SIMS, амазонитовый пегматит, Плоскогорское месторождение.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках тем НИР Геологического института КНЦ РАН (FMEZ-2024-0004, FMEZ-2024-0008) и Института геологии и геохронологии докембрия РАН (FMUW-2022-0005).

Благодарности. Морфология циркона была изучена в образцах из коллекции д.г.-м.н. А.В. Волошина, памяти которого посвящается данная работа. Авторы признательны А.Н. Соловьевой и Ю.В. Федотовой за помощь в оформлении рисунков. Аналитические работы по исследованию циркона выполнены О.Л. Галанкиной (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН), Е.В. Потаповым и С.Г. Симакиным (Ярославский филиал Физико-технологического института РАН).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. Д.Р. Зозуля, С.Г. Скублов, Е.В. Левашова – разработка концепции, исследование, написание черновика рукописи; Л.М. Лялина – визуализация, редактирование финального варианта рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Зозуля Д.Р., Скублов С.Г., Левашова Е.В., Лялина Л.М. Особенности уникальной высоко-Y-NREE-F пегматитовой системы на основе геохимии циркона (Плоскогорское амазонитовое месторождение, Кольский Полуостров). Минералогия, 2025, 11(1), 43–63. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-1-4.

CHARACTERISTICS OF THE UNIQUE Y-HREE-F-RICH PEGMATITE SYSTEM REVEALED BY ZIRCON GEOCHEMISTRY: A CASE STUDY FROM MT. PLOSKAYA AMAZONITE DEPOSIT, KOLA PENINSULA

D.R. Zozulya¹, S.G. Skublov², E.V. Levashova², L.M. Lyalina¹

¹Geological Institute, Kola Science Centre RAS, ul. Fersmana 14, Apatity, 184209 Russia; d.zozulya@ksc.ru

²Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia; skublov@yandex.ru

Received 24.02.2025, revised 03.03.2025, accepted 07.03.2025

Abstract. An amazonite-quartz-albite pegmatite body of the Mt. Ploskaya intrudes a metavolcanic complex of the Keivy Terrane (Kola Peninsula) and is unique in its diversity and an assemblage of ore and accessory Y-Yb-Ta-Nb-Be-Pb-F mineralization. The studied zircon grains have a heterogeneous structure associated with the presence of relics of primary zircon (lighter in BSE regime) in a matrix of altered mineral (darker in BSE regime). The composition of relics and matrix is characterized by a decreased content of Zr (0.67–0.81 apfu) and increased content of Hf (0.13–0.15 apfu) and Yb (0.01–0.02 apfu). The composition of the matrix has a deficit of the analytical sum, which can vary 3 to 5 wt. %, and a higher content of non-formula elements: CaO and UO₂ (>1 wt. %) and Na₂O and ThO₂ (>0.2 wt. %). The average total rare earth element (REE) content of the relict zones and the matrix is 19400 ppm and 27400 ppm, respectively. The average contents of Y and some heavy REEs (HREE: Yb and Lu) have a similar distribution: 19370 (15420 and 2430) ppm in relicts compared to 27390 (21740 and 3140) ppm in the matrix. An increased Ce/Ce* ratio of the zircon matrix indicates the phase crystallization under more oxidizing conditions compared to relicts. The content of volatile components (H₂O, F, and Cl) of the zircon matrix is 5–8 times higher relative to the relicts. In this case, a H₂O:F:Cl ratio of zircon varies from 35:5:1 in relicts of igneous zircon to 20:5:1 in products of its hydrothermal alteration. The study of zircon of the Mt. Ploskaya pegmatite shows a selective accumulation of a number of trace elements and volatiles in residual fluids during the magmatic-hydrothermal evolution of the system and the unique HREE enrichment as a consequence of metasomatic alteration of the protolith.

Keywords: zircon, rare earth elements, SIMS method, amazonite pegmatite, Mt. Ploskaya deposit.

Funding. This study was supported by state contract of the Geological Institute, Kola Science Center RAS (FMEZ-2024-0004, FMEZ-2024-0008) and the Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS (FMUW-2022-0005).

Acknowledgements. Zircon morphology was studied in samples from the collection of Doctor of Geological and Mineral Sciences A.V. Voloshin, to whose memory this work is dedicated. The authors are grateful to A.N. Solovjeva and Yu.V. Fedotova for their help in drawing the figures. Analytical studies of zircon were conducted by O.L. Galankina (Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS), E.V. Potapov and S.G. Simakin (Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology RAS.).

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Author contribution. D.R. Zozulya, S.G. Skublov, E.V. Levashova – conceptualization, investigation, writing – original draft; L.M. Lyalina – visualization, writing – review & editing. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.

For citation: Zozulya D.R., Skublov S.G., Levashova E.V., Lyalina L.M. Characteristics of the unique Y-HREE-F-rich pegmatite system revealed by zircon geochemistry: a case study from Mt. Ploskaya amazonite deposit, Kola Peninsula. Mineralogy, 2025, 11(1), 43–63. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-1-4

ВВЕДЕНИЕ

В районе развития Кейвских щелочных гранитов на Кольском полуострове находятся многочисленные пегматитовые тела следующих типов: 1) олигоклаз-микроклиновые с мусковитом; 2) амазонитовые; 3) альбит-амазонитовые; 4) микроклиновые; 5) альбит-микроклиновые (Лунц, 1972; Калита, 1974).

Олигоклаз-микроклиновые пегматиты с мусковитом размещены на значительном удалении от щелочных гранитов и интродуцируют сланцевый (метаосадочный) комплекс Кейв (рис.1). Их генетическая связь со щелочными гранитами является маловероятной, о чем свидетельствует геологическая позиция, существенно микроклин-мусковитовый состав пегматитов, а также присутствие магнетита, титанита, берилла, монацита и ксенотима.

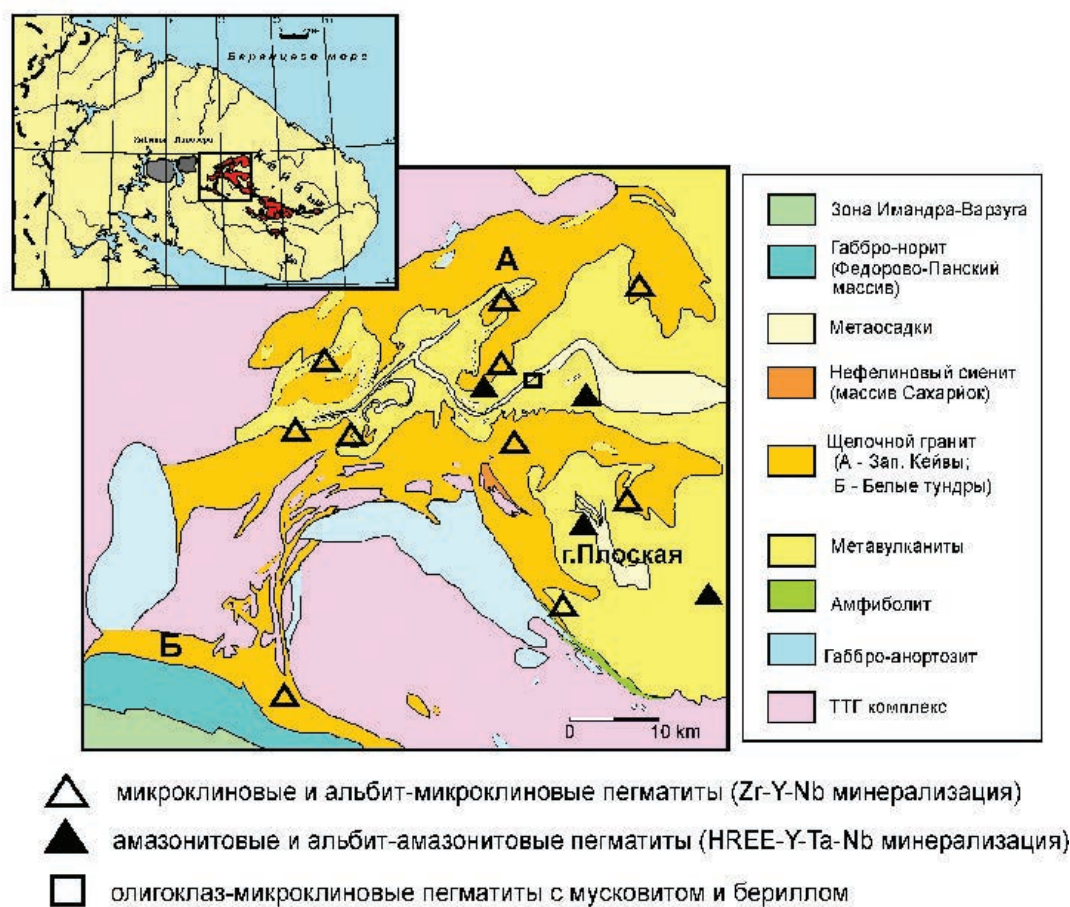


Рис. 1. Геологическая карта-схема западной части Кейвского террейна по (Батиева, 1976) и размещение пегматитов разных минеральных типов.

На врезке показана Кейвская щелочно-гранитная провинция (красное) в пределах Кольского полуострова с Западно-Кейвским сегментом.

Fig. 1. Schematic geological map of the western part of the Keivy Terrane after (Batieva (1976) and location of pegmatites of various mineral types.

The inset shows the Keivy alkaline granite province (red) within the Kola Peninsula with the West Keivy segment.

Амазонитовые и альбит-амазонитовые пегматиты могут находиться как на удалении от щелочных гранитов (преимущественно в Кейвском гнейсовом (метавулканическом) комплексе), так и в приконтактных частях массивов щелочных гранитов (рис. 1). Альбит-амазонитовые пегматиты содержат редкометалльную акцессорную минерализацию, сходную с таковой для щелочных гранитов (минералы редкоземельных элементов (REE), Nb, Ta). Микроклиновые пегматиты с астрофиллитом и альбит-микроклиновые пегматиты с эгирином приурочены к экзо- и эндоконтактовым частям массивов щелочных гранитов. Редкометалльные минералы в них могут быть второстепенными и представлены, главным образом, цирконом, фергусонитом-(Y), гадолинитом-(Y) и торитом.

Представленная схема пространственного размещения Кейвских пегматитов, в целом, соответствует наблюдениям А.Я. Вохменцева с соавторами (1989): олигоклаз-микроклиновые с мусковитом локализуются на наибольшем удалении (5–8 км) от интрузий щелочных гранитов; амазонитовые пегматиты удалены на 2–3 км; альбитизированные амазонит-микроклиновые пегматиты находятся на расстоянии около 1 км от гранитов; интенсивно альбитизированные микроклиновые пегматиты с редкометалльной минерализацией залегают в 500–800 м от гранитов; окварцованные микроклиновые пегматиты с редкометалльной минерализацией размещаются в ближнем экзоконтакте гранитов (50–100 м).

Несмотря на активные исследования геологии и минералогии Кейвских пегматитов (Бельков, 1958; Лунц, 1972; Калита, 1974; Волошин, Пахомовский, 1986, 1988; Лялина и др., 2012, 2013; Пеков и др., 2008; Pekov et al., 2009; Zozulya et al., 2022), такой индикаторный минерал как циркон, широко используемый при решении различных петрогенетических задач в магматических и гидротермальных системах, в них детально не изучался. Общеизвестно, что геохимическое исследование циркона позволяет делать выводы об эволюции вмещающей его породы в процессе геологической истории (Cherniak, Watson, 2003; Федотова и др., 2008). Кроме того, циркон из пегматитов является уникальным по содержанию редких элементов, что также определяет значительный интерес к нему. Цирконы с таким содержаниями примесей, превышающими пороговые значения (Harley, Kelly, 2007), встречаются сравнительно редко (Zhao et al., 2022; Levashova et al., 2023; Skublov et al., 2023; Левашова и др., 2024). В связи с этим, исследование было направлено на детальный анализ состава циркона из альбит-амазонитового пегматита Плоскогорского месторождения с богатой редкоземельно-редкометалльной минерализацией для определения условий формирования минерала в зависимости от состояния и эволюции самой пегматитовой системы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Содержания главных и редких элементов в цирконе измерены на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL-JXA-8230 с тремя волнодисперсионными спектрометрами в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (г. Санкт-Петербург, Россия). Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА и диаметре пучка 3 мкм. Поправки рассчитаны методом ZAF в программном обеспечении JEOL. В качестве стандартных образцов использованы синтетические циркон ($ZrLa$, $SiKa$) и гафнон ($HfMa$), а также чистые металлы и соединения химических элементов. Изображения циркона в режиме обратно-отраженных электронов (BSE) и определения состава включений в цирконе были получены на этом же приборе с помощью энергодисперсионного детектора.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (Ярославский филиал Физико-технологического института РАН, г. Ярославль, Россия) по

методике, описанной в работе (Федотова и др., 2008). Точность определения составляет 10–15 % для элементов с концентрацией менее 1 г/т и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1.0 г/т, предел обнаружения составляет 5–10 мг/т. При обработке первичных аналитических данных и расчете концентраций редких элементов использовалось реальное содержание кремнезема в участке анализа. Диаметр кратера составляет примерно 20 мкм. Концентрация воды рассчитывалась по соотношению токов ионов $^1H^+ / ^{30}Si^+$ на основе калибровочных соотношений, подробно описанных в работах (Kudryashov et al., 2020; Skublov et al., 2024). Калибровки получены с использованием образцов натуральных и искусственных стекол. Максимальное отклонение калибровочного значения от эталонного составляло не более 15 %, а погрешность расчета составила 7 %. Аналогичный подход был использован для расчета концентраций фтора и хлора.

ГЕОЛОГИЯ, СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ПЕГМАТИТА ПЛОСКОГОРСКОГО АМАЗОНИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Пегматитовое тело амазонит-кварц-альбитового состава Плоскогорского месторождения (жила № 19 по А.Я. Вохменцеву с соавторами (1989) с географическими координатами 67°38' с.ш. и 36°42' в.д.) интрузирует гнейсовый комплекс Кейвского террейна – амфибол-биотитовые гнейсы лебяжинской свиты (рис. 1). Размеры тела составляют около 200 м в длину и несколько десятков метров в ширину и его геологическое строение детально представлены в работах (Волошин, Пахомовский, 1986; Вохменцев и др., 1989; Kalashnikov et al., 2016).

В плане пегматитовое тело обладает линзовидной формой и имеет зональное строение (от края к центру): среднезернистый кварц-альбитовый пегматит – блоковый амазонит – невыдержанный по мощности блоковый кварц с мелко-среднезернистым альбитом и крупнопластинчатым биотитом. Преобладание блокового проявления амазонита и отсутствие графических и апографических структур в пегматите связывается с интенсивной перекристаллизацией калиевого полевого шпата (Вохменцев и др., 1989). При этом в структуру минерала входит свинец: содержание PbO в некоторых участках минерала может достигать 4–10 мас. % (Sokolov, 2006).

Пегматит уникален по разнообразию и набору рудной редкометалльной и типоморфной акцессорной минерализации и содержит минералы групп

микролита, пироклора, бетафита и бритолита, а также воджинит, колумбит-(Fe),-(Mn), кейвиит-(Y),-(Yb), флюорит, включая высокоиттриевую разновидность, твейтит-(Y), ксенотим-(Y),-(Yb), монацит-(Ce), гадолинит-(Y), хингганит-(Y),-(Yb), бастнезит-(Ce), тенгерит-(Y), фергусонит-(Y), форманит-(Y), кайнозит-(Y), даналит, гентгельвин, полилитионит, касситерит, англезит, вульфенит, модибденит, галенит, казолит, церуссит и другие (расширенный список минералов и их состав приведены в работе (Волошин, Пахомовский, 1986)). Редкометалльная минерализация чаще всего приурочена к центральной зоне кварц-альбитового состава. Кроме декоративного амазонита, месторождение перспективно на разработку попутного редкоземельного и танталового сырья (главным образом, «иттрофлюорит» и микролит) (Мелентьев, 2019).

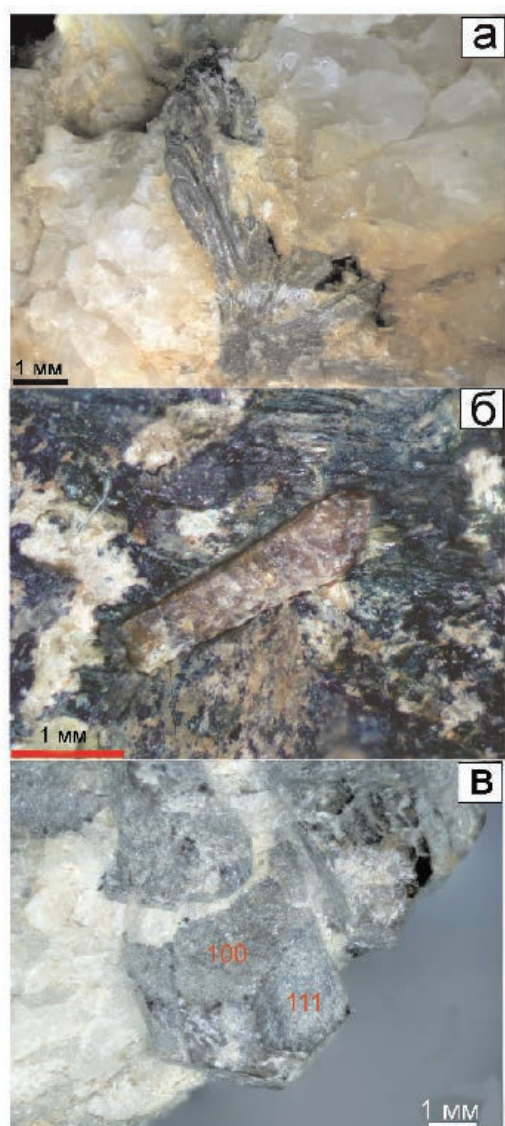
Пегматит имеет геохимическую специализацию на Y, Yb, Nb, Ta, F, P, Li, Be, Sn, Pb, W, Mo, указывающую на его принадлежность к смешанному NYF (Nb-Y-F) – LCT (Li-Cs-Ta) семейству (Černý, Ercit, 2005). По классификации Е.В. Загорского с соавторами (2003) исследуемый пегматит можно отнести к редкометалльно-редкоземельной формации (фтор-тантал-иттриевый эволюционный ряд).

Высокое содержание богатых летучими веществами минералов указывает на значительную роль воды, F и CO₂ в образовании пегматита. А.В. Волошин и Я.А. Пахомовский (1986) показали тесную пространственно-временную связь процессов флюоритизации и иттриево-REE минерализации в ходе поздних стадий эволюции пегматитового расплава-раствора. Ранняя стадия флюоритизации сопровождается кристаллизацией монацита-(Ce), бастнезита-(Ce), ксенотима-(Y) и фергусонита-(Y). Вторая стадия «иттрофлюоритизации» характеризуется более значительным набором (Y, REE)-минералов и заканчивается растворением флюорита и окварцеванием. Типоморфные минералы этой стадии представлены ксенотимом-(Y),-(Yb), кейвиитом-(Y),-(Yb), кайсикхитом-(Y), кайнозитом-(Y) и хингганитом-(Y),-(Yb). Важной особенностью этой стадии является кристаллизация высоко-Y фторидов и фторсиликатов («иттрофлюорит», твейтит-(Y), таленит-(Y), кулиокит-(Y) и фторбритоцит-(Y)). В ходе третьей, наиболее низкотемпературной, стадии флюоритизации образуются бастнезит-(Ce) и ксенотим-(Y). Данная схема согласуется с генетическими построениями И.В. Пекова с соавторами (2008) для Y-Ca-F минерализации пегматита в зависимости от активности CO₂ и P.

МОРФОЛОГИЯ, ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЦИРКОНА

Циркон является редким акцессорным минералом в пегматите и был обнаружен только в кварц-альбитовой зоне. Минерал представлен двумя морфологическими типами. Первый тип (преобладающий) – кристаллы длиннопризматического габитуса (рис. 2). В огранке развиты только грани призмы {100} и дипирамиды {111}. Размеры достигают 12 мм в длину. Коэффициент удлинения варьирует от 3 до 6. Одиночные индивиды крайне редки, обычно кристаллы собраны в параллельные, X-образные, веерообразные или сноповидные сростки (рис. 2а). Цвет минерала коричневатого-серый, блеск тусклый. В тонких сколах циркон полупрозрачный. Циркон этого типа часто располагается в агрегатах флюорита (рис. 2б) с крупными вростками альбита и микроклина (амазонита). Реже циркон отмечается в кварц-альбитовом агрегате с единичными индивидами амазонита. Второй тип – призматические и, возможно, короткопризматические кристаллы с комбинациями граней {100} и {111} (рис. 2в). Максимальные из наблюдавшихся размеров составляют 6 × 3 мм. Для индивидов, где удалось определить длину и ширину, коэффициент удлинения выдержан и близок к 2. В отличие от циркона первого типа, этот циркон встречается, главным образом, в виде одиночных кристаллов, неоднородных макроскопически. В пределах индивида цвет меняется от коричневатого-серого или розовато-серого до темно-серого и почти черного. Блеск на гранях тусклый, только на небольших участках стеклянный до алмазного. На изломе блеск жирный или смолистый. Циркон второго типа находится в кварц-альбитовых агрегатах. Его часто сопровождают порошковатые агрегаты ярко-желтого цвета, состоящие, вероятно, из вторичных минералов.

Внутреннее строение циркона из пегматитового тела неоднородно (рис. 3). Минерал содержит многочисленные включения кварца, ксенотима-(Yb), уранинита и Pb,U-силиката, возможно, казолита (Pb(UO₂)SiO₄ · H₂O). Внутрифазовая неоднородность циркона представлена участками (10–100 мкм) неправильной формы и более светлыми в BSE режиме, заключенными в более темную в BSE режиме матрицу, к которой тяготеет большинство фазовых неоднородностей (включений). В некоторых зернах циркона можно наблюдать развитие более темного вещества по трещинам среди светлых участков (рис. 3а, б), в других – почти полное



заполнение темным веществом видимого сечения зерна (рис. 3г) или части зерна (рис. 3в). Таким образом, можно предположить, что светлые участки представляют собой реликты первичного циркона, заключенные в продукты его изменения (возможно, метамиктизированные).

Химический состав циркона представлен в таблицах 1 и 2. Состав реликтов характеризуется пониженным содержанием Zr (0.69–0.81 ф.к.) и повышенным – Hf (0.14–0.15 ф.к.) и Yb (0.004–0.02 ф.к.). Содержания P_2O_5 и UO_2 могут достигать 0.97 и 0.74 мас. %, соответственно. Содержания оксидов других примесных элементов (Ca, Fe, Th, Y) в реликтовых зонах крайне низкие и не превышают 0.1 мас. %.

Для химических анализов измененного циркона матрицы характерен дефицит суммы, состав-

Рис. 2. Морфология циркона из пегматита Плоскогорского месторождения: а – веерообразные сростки кристаллов первого типа в кварц-альбитовом агрегате; б – длиннопризматический кристалл первого типа в агрегате флюорита (фиолетовый) с вростками альбита (белый); в – короткопризматический кристалл второго типа с комбинацией граней {100} и {111} в кварц-альбитовом агрегате.

Fig. 2. Morphology of zircon from pegmatite of the Mt Ploskaya deposit: а – fan-shaped intergrowths of type 1 crystals in quartz-albite aggregate; б – type 1 long-prismatic crystal in fluorite aggregate (purple) with albite ingrowths (white); в – type 2 short-prismatic crystal with combination of {100} and {111} faces in quartz-albite aggregate.

ляющий от 3 до 6 мас. %, что может быть связано с присутствием летучих компонентов (воды и галогенов), а также повышенным содержанием компонентов, которые не измерялись электронно-зондовым методом по причине отсутствия стандартов (например, Er и Lu). Содержание Zr и Hf несущественно ниже (0.67–0.77 ф.к. и 0.13–0.14 ф.к., соответственно) при сохраняющемся уровне Yb (0.01–0.02 ф.к.). Примесные элементы, наоборот, имеют более высокие концентрации, особенно CaO и UO_2 (>1 мас. %) и Na_2O и ThO_2 (>0.2 мас. %).

Суммарное содержание REE в реликтах ниже, чем в матрице, и составляет, в среднем, 19400 против 27400 г/т, соответственно (табл. 2). Средние содержания Y и некоторых тяжелых редких земель (HREE: Yb и Lu) имеют сходное соотношение: 19370 (15420, 2430) против 27390 (21740, 3140) г/т. Такие высокие концентрации HREE (с максимальными содержаниями 30150 г/т для Yb и 4350 г/т для Lu) в цирконе можно рассматривать как уникальные. В мире на данный момент известны только единичные сходные определения, характерные для относительно поздних (гидротермальных) участков в минерале из высокодифференцированных гранитов и пегматитов: например, гранитоидные комплексы Зудонг, Дабу, Ксинфенг в Южном Китае (Zhao et al., 2022; Wang et al., 2023), пегматиты (с амазонитом) Таками в Японии (Hoshino et al., 2010; Kakutani et al., 2012).

Для матрицы характерны значительно более высокие концентрации других примесных элементов и летучих компонентов по сравнению с участками реликтового циркона (средние значения, соответственно, г/т): Nb (450 и 140), Ta (1400 и 700), Th (1170 и 230), U (10400 и 3960), H_2O (27100 и 8200), F (5760 и 1370), Cl (1170 и 270), B (480 и 60).

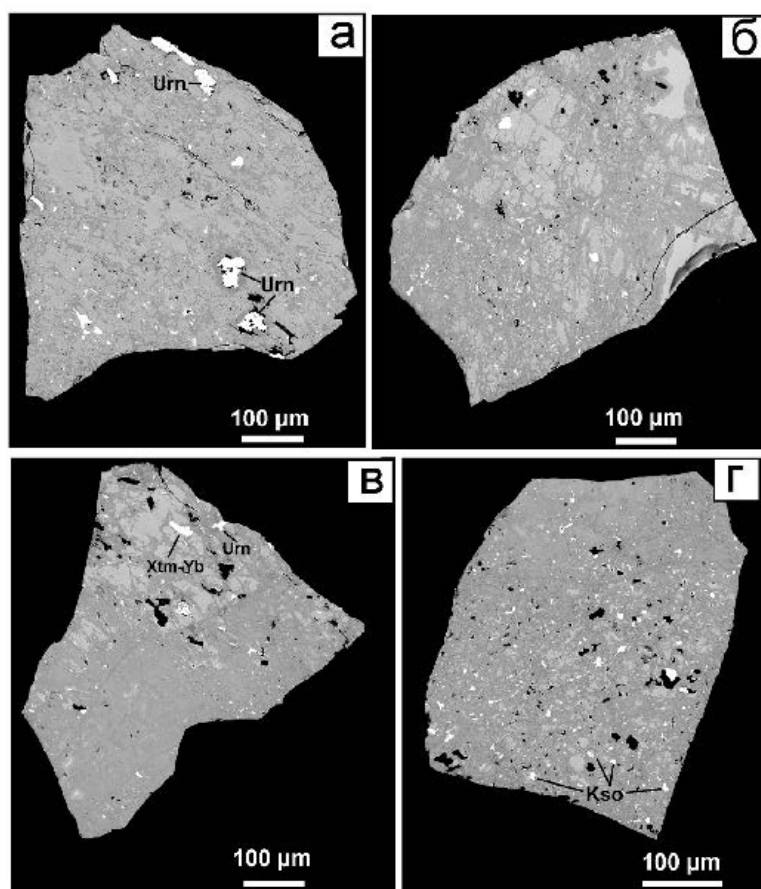


Рис. 3. Внутреннее строение циркона из пегматита Плоскогорского месторождения: а, б, в, г – зерна циркона с последовательным увеличением интенсивности изменения первичного циркона (светло-серые реликты); а, б – включения уранинита (Urn) с характерными темно-серыми (метамиктными?) ореолами радиационного изменения; в – уплощенные включения ксенотима-(Yb) (Xtm-Yb); г – включения «казолита» (Kso) и кварца (черные), приуроченные к матрице. BSE фото.

Fig. 3. Internal structure of zircons from pegmatite of the Mt Ploskaya deposit: а, б, в, г – zircon grains with gradual increase in intensity of alteration of primary zircon (light gray relics); а, б – uraninite inclusions (Urn) with dark gray halos of radiation alteration; в – flattened xenotime-(Yb) inclusions (Xtm-Yb); г – inclusions of “kasolite” (Kso) and quartz (black) in matrix. BSE images.

Zr/Hf ОТНОШЕНИЕ В ЦИРКОНЕ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ПЕГМАТИТА

Высокое содержание Hf и низкое значение отношения Zr/Hf (4.8–6.1) отличают изученный циркон от минерала из пегматитов щелочных гранитов Кейвского комплекса (NYF семейство), в котором Zr/Hf варьирует от 27 до 45 (Лялина и др., 2012). Циркон из пегматита более сходен с высокогафниевым цирконом из LCT-пегматитов Кольского редкометалльного (Li-Be-Ta) пегматитового пояса (Левашова и др., 2024), что хорошо иллюстрируется диаграммой Hf–Zr/Hf (рис. 4).

Основными факторами фракционирования Zr и Hf на магматическом этапе эволюции пегматита являются фракционная кристаллизация расплава и снижение температуры (Wang et al., 2010), при котором кристаллическая структура циркона «сжимается» и увеличивается ее емкость по отношению к меньшему по размеру иону Hf. Экспериментальные исследования растворимости Zr и Hf в силикатных расплавах различного состава показали, что она зависит от индекса насыщения глиноземом (aluminum saturation index (ASI)) расплава. При высоком молярном отношении Al/(Ca + Na + K) значение Zr/Hf уменьшается в цирконе и, следовательно, во вмещающей породе (Linnen, Keppler, 2002; Yin et al., 2013; Aseri et al., 2015).

Таблица 1

Table 1

Состав циркона (мас. %) из пегматита Плоскогорского месторождения

Composition of zircon from the Mt Ploskaya deposit (wt. %)

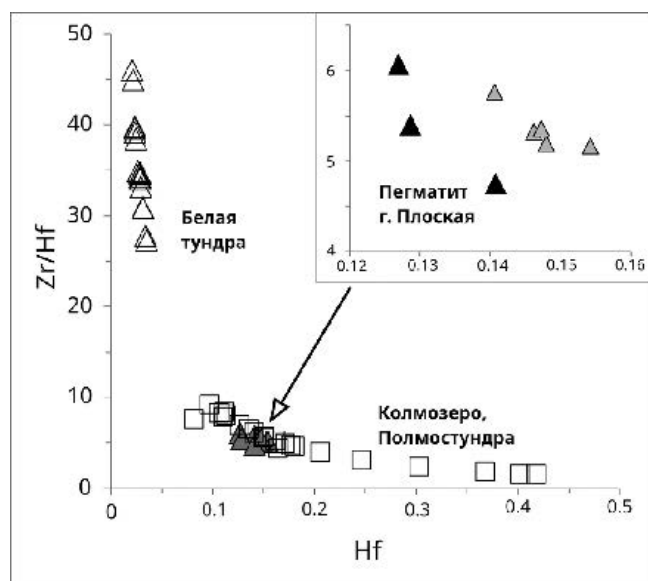
№ анализа/ оксид	23	25	27	28	24	26	29
	Светлые участки (реликты)				Темные участки (матрица)		
SiO ₂	32.49	31.41	30.34	31.35	29.81	28.28	28.36
ZrO ₂	51.95	49.94	49.35	51.15	49.38	44.56	42.92
HfO ₂	15.42	16.03	16.23	16.92	13.92	14.11	15.44
ThO ₂	—	—	0.08	0.01	0.04	0.23	0.28
UO ₂	0.13	0.22	0.74	0.28	0.62	1.16	1.20
P ₂ O ₅	0.16	0.66	0.97	0.63	0.45	0.63	0.66
CaO	—	0.01	0.01	—	1.02	2.53	2.62
FeO	0.05	0.02	0.03	0.04	0.12	0.18	0.17
MnO	0.01	—	0.02	—	0.02	0.03	0.02
Na ₂ O	—	0.01	—	—	0.29	0.17	0.21
Al ₂ O ₃	0.01	—	—	—	0.02	—	0.08
Y ₂ O ₃	0.01	0.02	0.08	0.01	0.18	0.11	0.19
Ce ₂ O ₃	—	0.03	0.04	—	0.02	0.05	0.01
Dy ₂ O ₃	—	0.03	0.01	0.02	0.07	0.02	0.06
Yb ₂ O ₃	0.45	1.31	2.25	1.25	1.14	2.34	1.97
Сумма	100.67	99.69	100.15	101.68	97.09	94.37	94.17
Формульные коэффициенты на 4 О							
Si	1.039	1.005	0.971	1.003	0.954	0.905	0.907
Zr	0.809	0.778	0.769	0.797	0.769	0.694	0.669
Hf	0.141	0.146	0.148	0.154	0.127	0.129	0.141
Th	—	—	0.001	—	—	0.002	0.002
U	0.001	0.002	0.005	0.002	0.004	0.008	0.009
P	0.004	0.018	0.026	0.017	0.012	0.017	0.018
Ca	—	—	—	—	0.035	0.087	0.090
Fe	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.005	0.005
Al	—	—	—	—	0.001	—	0.003
Mn	—	—	0.001	—	0.001	0.001	0.001
Na	—	0.001	—	—	0.018	0.011	0.013
Ce	—	—	—	—	—	0.001	—
Dy	—	—	—	—	0.001	—	0.001
Yb	0.004	0.013	0.022	0.012	0.011	0.023	0.019
Y	—	—	0.001	—	0.003	0.002	0.003

Примечания. Прочерк – уровень ниже предела обнаружения.

Note. Dash – below detection limit.

С другой стороны, обогащение Hf широко проявлено в гидротермальном цирконе из LCT-пегматитов (Neves et al., 1974; Yin et al., 2013; Kudryashov et al., 2020; Левашова и др., 2024). Такое фракционирование Hf и Zr на поздних гидротермальных стадиях связано с более низкой подвижностью Hf (Gerasimovskiy et al., 1972; Smith et al., 1987; Wang et al., 2010) и подтверждается экспериментальными данными по разной растворимости Zr и Hf в расплавах/флюидах с высоким содержанием ASI при изменении активности «флюсов» – компонентов, понижающих температуру плавления, которые включают воду, фтор, фосфор и бор (Keppler, 1993; Aseri et al., 2015 и ссылки в них).

Очевидно, что ASI индекс щелочно-гранитных NYF-пегматитов Кейв, содержащих минералы агпайтовой ассоциации (рибекит, астрофиллит), значительно ниже высокоглиноземистой пегматитовой системы LCT-пегматитов. Циркон пегматита Плоскогорского месторождения по содержанию Hf и отношению Zr/Hf располагается в крайней, менее обогащенной Hf, части поля LCT-пегматитов (рис. 4) и тем самым может характеризовать смешанный NYF-LCT тип пегматитов.



ПРИМЕСНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОСТАВЕ ЦИРКОНА КАК ИНДИКАТОРЫ МАГМАТО- ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПЕРЕХОДА И ВОЗМОЖНОГО СОСТАВА ПЕГМАТИТООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ

Распределение REE (рис. 5а) в матрице имеет более фракционированный характер, чем в реликтах: значение $(\text{Ce/Y})_n$ составляет 0.041 против 0.016 соответственно (табл. 2), что подтверждает более позднее образование матрицы. Циркон реликтов характеризуется широкими вариациями Ce аномалии от 0.4 до 3.4 (среднее 1.3). Минерал матрицы имеет более устойчивую положительную Ce аномалию (диапазон 0.5–9.6, среднее 3.4, табл. 2), что указывает на кристаллизацию фазы в более окислительных условиях по сравнению с реликтами (Burnham, Berry, 2014). При этом обе разновидности циркона имеют одинаковые значения отрицательной аномалии Eu/Eu^* (средние значения 0.35 (табл. 2)), что говорит в пользу одинаковой степени фракционирования их кристаллизационных сред.

Высокое содержание наиболее тяжелых REE в цирконе из пегматита Плоскогорского месторождения проявляется в «крутых» отрицательных спектрах их распределения: значения La/Yb_n отношения варьируют от 0.00001 до 0.0002 (табл. 2). Это значительно отличается от типичного пегматитового циркона. Например, минерал из Кейвских щелочно-гранитных пегматитов (Лялина и др., 2012) характеризуется менее крутым распределением REE и отношение La/Yb_n составляет в среднем 0.001 (рис. 5б). Циркон из пегматитов литиевых место-

рождений Кольского региона (Levashova et al., 2024) показывает еще более плоские спектры распределения REE: например, отношение La/Yb_n варьирует от 0.024 в Полмостундровском месторождении до 0.23 – в Колмозерском (рис. 5б).

Циркон из пегматита характеризуется значительным фракционированием пары Y–Yb: отношение Y/Yb_n составляет в среднем 0.005 в реликтовых участках и 0.011 – в матрице (табл. 2). В минералах из пегматитов щелочных гранитов и литиевых месторождений это отношение почти на два порядка выше (0.24 и 0.50, соответственно). Следует отметить, что и для одного из самых высоко-Yb циркона из гранитов и пегматитов Зудонг-Дабу в Южном Китае (Zhao et al., 2022) среднее значение Y/Yb_n составляет 0.21. По всей видимости, в пегматите Плоскогорского месторождения на поведение Y и Yb влияют процессы, отличные от магматической дифференциации (рис. 6): возможно, Y был деплетирован в пегматитовом расплаве-растворе до кристаллизации циркона за счет массового осаждения селективно-Y минералов (например, «иттрофлюорит»).

Характерное для матрицы, значительно более высокое содержание таких несовместимых примесных элементов, как Nb, Ta, Th, U, и летучих компонентов (H_2O , F, Cl, B) по сравнению с участками реликтового циркона указывает на преобразование циркона на гидротермальном этапе. При этом аномально высокие содержания галогенов, скорее всего, обусловлены присутствующими в цирконе – твердофазными и/или флюидными включениями. Так, П. Хоскин (Hoskin, 1999, 2005) показал, что

Увеличенный фрагмент для пегматитов Плоскогорского месторождения: серые и черные треугольники – реликтовые зоны и матрица соответственно.

Fig. 4. Zr/Hf fractionation trend in zircons from pegmatites of the Mt Ploskaya deposit, pegmatites of Polmostundra and Kolmozero deposits (LCT family) and White Tundra alkaline granite pluton (NYF family).

Enlarged fragment for pegmatites of the Mt Ploskaya deposit: gray and black triangles – relict zones and matrix, respectively.

Таблица 2

Состав редких элементов в цирконе (г/т) из пегматита Плоскогорского месторождения

Table 2

Trace element composition of zircon from the Mt Ploskaya deposit (ppm)

№ анализа/ элемент	38	40	42	43	47	48	54	55	57
	Светлые участки (реликты)								
La	0.26	0.30	2.03	2.50	0.89	0.27	2.44	0.98	0.53
Ce	0.80	2.40	2.48	6.96	1.86	0.43	4.44	9.58	15.29
Pr	0.12	0.14	1.21	1.09	0.47	0.08	1.93	0.49	0.24
Nd	0.67	0.67	4.73	4.26	1.78	0.26	10.01	2.50	1.11
Sm	0.68	0.72	3.85	4.60	1.69	0.39	10.16	3.71	2.11
Eu	0.13	0.17	0.46	0.89	0.21	0.10	1.82	0.56	0.56
Gd	1.57	1.85	7.96	11.0	3.89	1.52	19.00	11.80	10.40
Dy	49.40	57.40	100	230	102	84.20	296	313	386
Er	542	503	717	1491	868	826	2113	2154	2797
Yb	9065	7912	9829	14773	11405	11508	20830	23341	30149
Lu	1722	1491	1774	2038	1946	1920	3038	3575	4353
Li	68.70	53.10	49.40	228.50	47.50	43.5	65.80	29.60	27.50
B	0.38	11.10	64.50	277	31.20	2.54	25.10	118	14.90
P	1668	1507	2005	4268	2222	2189	6583	4784	4575
Ca	202	547	1349	10348	1154	27.10	824	4537	3152
Ti	0.41	0.59	6.28	30.09	1.32	0.31	4.20	2.28	2.56
Sr	15.70	24.90	53.80	191	41.90	12.20	43.80	160	113
Y	127	268	787	1141	486	146	2269	1172	1017
Nb	116	93.50	75.80	346	78.60	55.50	60.80	160	280
Ba	1.77	3.84	21.50	281	12.20	1.45	16.40	80.60	43.50
Hf	144698	125107	145463	88244	135681	145241	157839	145637	139712
Th	21.60	41.80	221	329	26.60	12.10	108	628	701
U	2394	2611	3180	4370	2481	2191	2426	7689	8312
Ta	890	690	445	1029	674	622	540	583	834
H ₂ O	224	3005	7830	31855	4427	1851	4706	16698	3413
F	139	458	1054	5843	635	133	632	2799	649
Cl	86.30	158	231	866	178	77.60	192	465	174
Th/U	0.01	0.02	0.07	0.08	0.01	0.01	0.04	0.08	0.08
Eu/Eu*	0.37	0.44	0.25	0.38	0.25	0.39	0.40	0.26	0.36
Ce/Ce*	1.10	2.85	0.38	1.02	0.69	0.69	0.50	3.37	10.39
ΣREE	11384	9969	12443	18564	14333	14341	26327	29413	37715
ΣLREE	1.84	3.51	10.40	14.80	5.00	1.05	18.80	13.50	17.20
ΣHREE	11381	9965	12428	18544	14326	14340	26297	29395	37696
(La/Yb) _n	0.00002	0.00003	0.00014	0.00011	0.00005	0.00002	0.00008	0.00003	0.00001
(Y/Yb) _n	0.0014	0.0035	0.0082	0.0079	0.0044	0.0013	0.0112	0.0051	0.0035
(Ce/Y) _n	0.016	0.023	0.008	0.016	0.010	0.008	0.005	0.021	0.038

Продолжение таблицы 2

№ анализа/ элемент	39	41	44	45	46	49	50	51	52	53	56	58
	Темные участки (матрица)											
La	1.20	3.51	5.32	2.44	3.86	2.54	3.36	4.84	3.99	2.98	5.48	1.32
Ce	10.85	8.97	16.56	31.87	22.50	36.20	34.91	55.60	41.25	35.91	8.92	10.33
Pr	0.81	2.52	3.31	0.27	1.63	0.80	1.20	3.80	2.14	0.97	3.77	0.83
Nd	3.42	9.67	11.67	1.22	6.88	2.31	4.29	13.42	7.08	3.07	14.27	3.39
Sm	4.57	8.98	11.21	3.73	6.24	4.23	4.88	9.20	7.55	4.30	13.20	4.80
Eu	0.85	1.27	1.95	0.55	0.74	1.03	1.17	1.94	1.44	1.12	1.90	0.76
Gd	12.00	21.30	24.80	13.10	13.70	13.70	14.1	20.0	19.2	13.7	29.10	12.20
Dy	182	250	382	444	285	422	412	455	455	413	298	263
Er	958	1110	2066	2798	1916	2789	2675	2711	2848	2726	1165	1869
Yb	11732	10413	21583	28569	20520	28115	26712	27479	27562	27608	10561	20039
Lu	2038	1610	3112	3986	2996	3894	3785	3858	3935	3796	1646	3005
Li	61.80	64.50	34.90	25.60	34.80	27.80	37.70	42.5	44.60	34.90	65.0	36.70
B	71.40	136	258	701	529	588	703	817	833	729	112	287
P	1941	1801	3320	2744	2347	2944	2855	2918	2933	2985	1885	3230
Ca	4077	1404	9850	13565	10963	13744	13273	12887	12135	12920	2216	9079
Ti	2.99	8.17	7.61	3.75	4.42	4.16	4.90	6.58	8.16	4.23	8.44	4.64
Sr	110	56.10	287	488	360	529	462	431	432	450	87.20	276
Y	1374	2724	2411	1168	1367	1364	1466	2114	2443	1397	3670	1316
Nb	122	95.20	293	707	574	679	698	653	636	659	83.30	174
Ba	21.50	26.80	139	319	272	336	319	302	314	308	41.50	128
Hf	133254	139531	137787	125709	127433	131675	128025	133591	127228	129616	147120	135322
Th	93.90	273	2884	1569	918	1336	1609	1747	1466	1642	160	325
U	5251	4677	9471	13283	9738	14138	14266	15194	14491	14624	4640	5073
Ta	763	516	973	1900	1819	2022	1966	2058	2050	1940	228	692
H ₂ O	20836	9065	27385	32091	24689	34624	34116	36792	36130	32009	13713	23689
F	3828	1739	6959	6881	6122	6741	7777	7205	7256	6868	1692	6003
Cl	646	836	861	1800	1228	1331	1668	1473	1522	1551	335	800
Th/U	0.02	0.06	0.30	0.12	0.09	0.09	0.11	0.12	0.10	0.11	0.03	0.06
Eu/Eu*	0.35	0.28	0.36	0.24	0.24	0.41	0.43	0.44	0.36	0.45	0.29	0.30
Ce/Ce*	2.67	0.73	0.96	9.57	2.17	6.14	4.20	3.14	3.42	5.10	0.47	2.39
ΣREE	14944	13438	27219	35850	25773	35280	33648	34611	34882	34603	13746	25211
ΣLREE	16.30	24.07	36.90	35.80	34.90	41.80	43.80	77.70	54.50	42.90	32.40	15.90
ΣHREE	14922	13403	27169	35810	25731	35233	33599	34523	34819	34555	13698	25189
(La/Yb) _n	0.00007	0.00023	0.00017	0.00006	0.00013	0.00006	0.00009	0.00012	0.00010	0.00007	0.00035	0.00004
(Y/Yb) _n	0.0120	0.0268	0.0115	0.0042	0.0068	0.0050	0.0056	0.0079	0.0091	0.0052	0.0356	0.0067
(Ce/Y) _n	0.020	0.008	0.018	0.070	0.042	0.068	0.061	0.067	0.043	0.066	0.006	0.020

гидротермальные каймы/обрастания в исследованном им цирконе обогащены фтором (до 2000 г/т) по сравнению с магматическими ядрами (6–10 г/т) и предположил, что эти содержания связаны с субмикроскопическими флюидными включениями. Вода может входить в кристаллическую структуру циркона (до 1 мас. %), а ее более высокие содержания

обусловлены нахождением в дефектах структуры минерала, образующихся при метамиктизации (De Hoog et al., 2014; Xia et al., 2021).

Th/U отношение ниже в реликтах, чем в матрице: 0.01–0.08 (среднее 0.04) против 0.02–0.30 (среднее 0.1), соответственно, что подтверждает способность урана накапливаться в высоководных

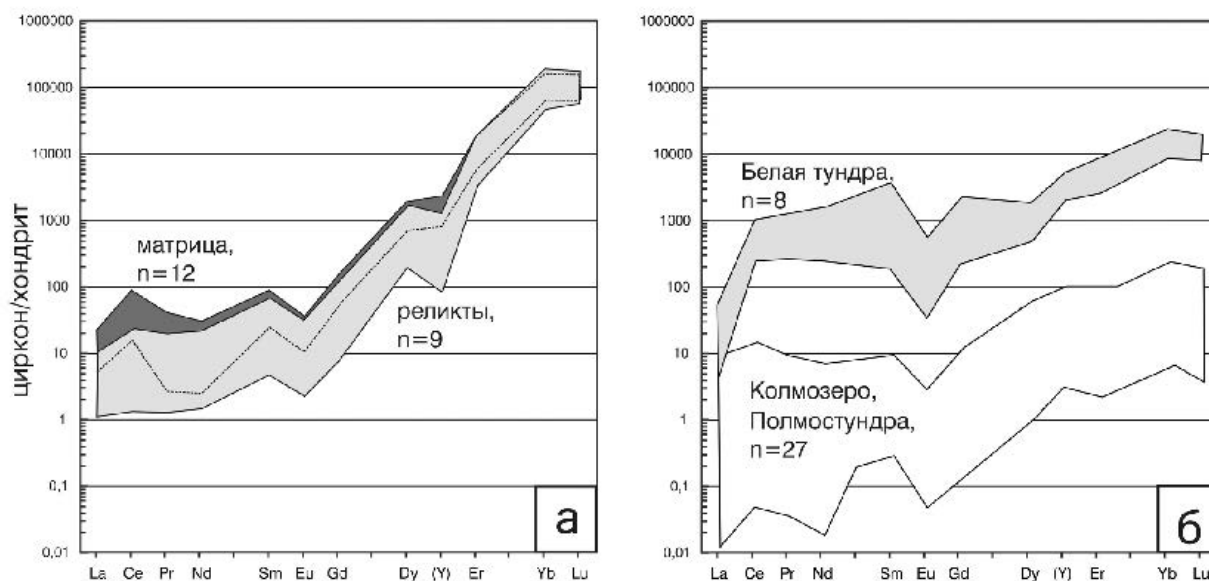


Рис. 5. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI (McDonough, Sun, 1995), для циркона из пегматита Плоскогорского месторождения (светло-серое – реликты, темно-серое – матрица) (а) и пегматитов месторождений Полмостундровское и Колмозерское и массива щелочных гранитов Белых тундр (б).

Fig. 5. REE patterns normalized to CI chondrite (McDonough, Sun, 1995) for zircon from pegmatites of the Mt Ploskaya deposit (light gray – relics, dark gray – matrix) (a) and pegmatites of Polmostundra and Kolmozero deposits and Belaya tundra alkali granitic pluton (b).

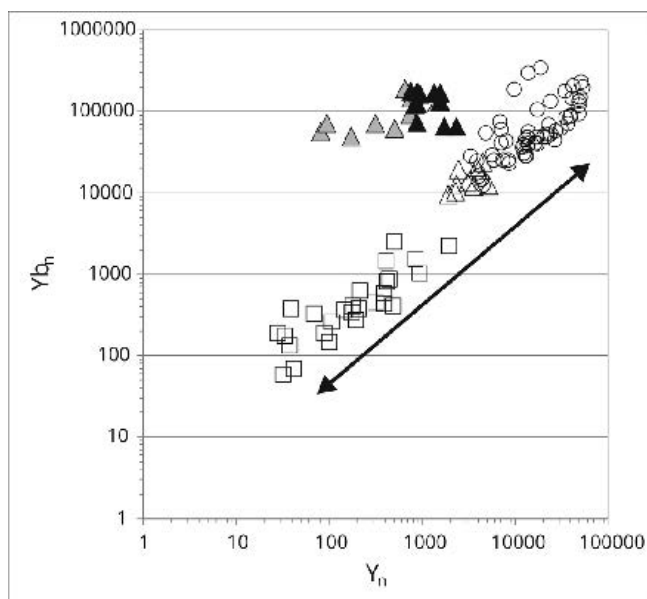


Рис. 6. Диаграмма Y–Yb (нормализованных к хондриту) для циркона из пегматитов Плоскогорского месторождения (черные и серые треугольники), щелочных гранитов Белых тундр (белые треугольники), месторождений Колмозерское и Полмостундровское (квадраты) и гранитов Зудонг и Дабу (круги), иллюстрирующая отличие тренда изученного циркона от нормального тренда дифференциации.

Fig. 6. Chondrite-normalized Y–Yb diagram for zircon from pegmatites of the Mt Ploskaya deposit (gray and black triangles), Belaya tundra alkali granites (white triangles), Kolmozero and Polmostundra deposits (squares), and Zudong and Dabu granites (circles) showing the difference between the trend of the studied zircon from normal differentiation trend.

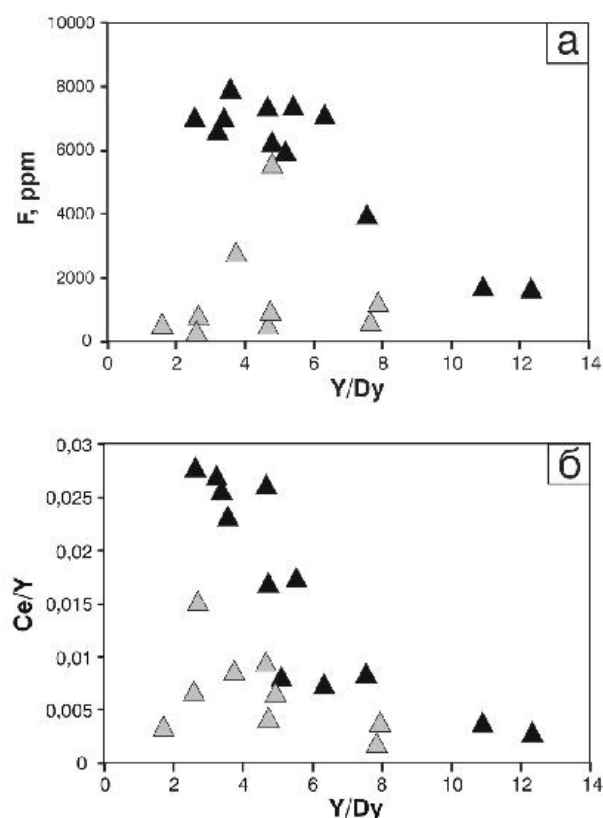
гидротермальных растворах (Finch, Murakami, 1999) и аккумулироваться в собственных урановых минералах. В нашем случае на это указывает формирование многочисленных включений «казолита» в цирконе матрицы.

Необычное распределение REE и повышенное содержание F в цирконе, а также его тесная пространственная ассоциация с флюоритом позволяют предположить существенную роль этих компонентов в эволюции пегматитовой системы Плоскогорского месторождения. Существуют мно-

гочисленные экспериментальные и теоретические доказательства того, что все REE образуют комплексы разной растворимости с F (London et al., 1988; Keppler, 1993; Migdisov et al., 2009; Linnen et al., 2014). Важная роль REE-F комплексов в формировании редкометалльных месторождений хорошо изучена рядом авторов (Ekambaram et al., 1986; Charoy, Raimbault, 1994; Williams-Jones et al., 2000; Agangi et al., 2010). Например, Y-F комплексы более стабильны, чем Dy-F комплексы (Gramaccioli et al., 1999), поэтому обогащение F флюида приведет к

Рис. 7. Диаграммы F–Y/Dy и Ce/Y–Y/Dy для циркона из пегматита Плоскогорского месторождения, иллюстрирующие отрицательную корреляцию между содержанием F и отношением Y/Dy и увеличение содержаний Ce в минерале с понижением отношения Y/Dy (светло-серые треугольники – реликты; черные треугольники – матрица).

Fig. 7. F–Y/Dy and Ce/Y–Y/Dy diagrams for zircon from pegmatites of the Mt Ploskaya deposit showing a negative correlation between the F content and the Y/Dy ratio and the increase in the Ce content of the mineral with a decrease in the Y/Dy ratio (gray and black triangles – relics and matrix, respectively).



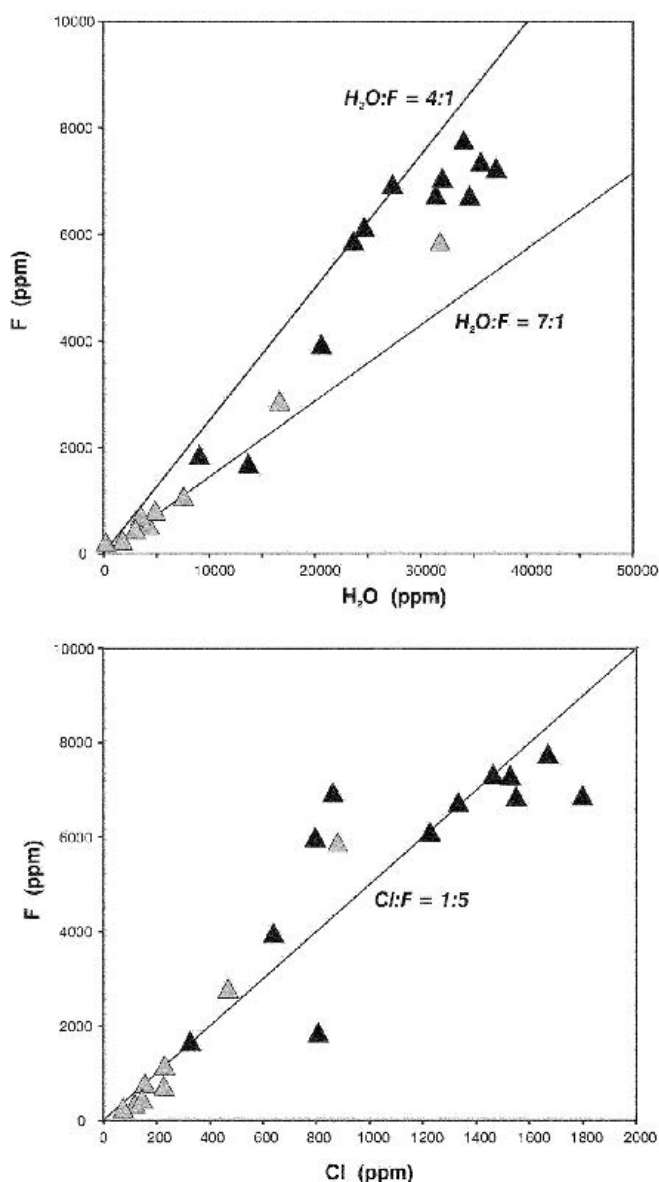
последовательному увеличению отношения Y/Dy в нем до тех пор, пока не произойдет кристаллизация F-содержащих минералов (обычно флюорита и, в некоторых случаях, фторапатита). Расходование F дестабилизирует Y-F комплексы, что приводит к локальной кристаллизации REE минералов с более высокими отношениями Y/Dy. На этом этапе Dy будет преимущественно входить в структуру REE минералов по сравнению с Y.

Вариации Y/Dy в цирконе пегматитов Плоскогорского месторождения составляют от 2 до 12, что может указывать на изменение концентрации F в пегматитовом расплаве/флюиде. Кроме того, циркон матрицы (гидротермальная стадия) имеет общую отрицательную корреляцию между отношениями Y/Dy и концентрацией F в минерале (рис. 7а). В нашем случае это явление можно объяснить следующим образом: F из флюида, в основном, связывается во флюорите, после чего оставшийся во флюиде F, может входить в циркон, что приводит к последовательному обогащению F минерала при понижении температуры.

Другим интересным наблюдением является общая тенденция к увеличению отношения Ce/Y в цирконе матрицы, образовавшемся под воздействием флюидов с более высоким содержанием F (рис. 5б, где Y/Dy коррелирует с содержанием F).

Хорошо известно, что комплекс YF^{2+} более стабилен в гидротермальных растворах, чем комплекс CeF^{2+} : константа стабильности для YF^{2+} почти в пять раз выше, чем для комплекса CeF^{2+} (Brookins, 1989). Именно поэтому высокое содержание F во флюиде способствует кристаллизации циркона с относительно более высоким отношением Ce/Y (рис. 7б).

Высокие содержания H_2O , F и Cl в анализированном веществе и значимая положительная корреляция между этими компонентами (r составляет 0.99 для реликтов и варьирует в диапазоне 0.63–0.88 для циркона матрицы) позволяют предположить состав летучих в пегматитовой системе Плоскогорского месторождения. Как уже отмечалось ранее, общее содержание этих трех летучих компонентов увеличивается в 5–8 раз от реликтов к матрице циркона (рис. 8), при этом соотношение между ними сохраняется практически одинаковым для F и Cl (около 5:1) и заметно увеличивается в пользу F по сравнению с H_2O (от 1:7 до 1:4 для реликтов и матрицы, соответственно). Таким образом, соотношение $H_2O:F:Cl$ во флюидной фазе меняется от 35:5:1 на магматическом (пегматитовом) этапе до 20:5:1 – на гидротермальном.



К ВОПРОСУ ГЕНЕЗИСА ПЕГМАТИТА ПЛОСКОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ранее для монацита, циркона и ксенотима из пегматита Плоскогорского месторождения были получены U-Pb изотопные возрасты 1673 ± 3 , 1682 ± 35 и 1695 ± 5 млн лет, соответственно (Баянова, 2004). В Кейвском террейне и на Кольском полуострове граниты с таким возрастом не известны, поэтому Д.Р. Зозулей и Д.О. Захаровым (2023) были предложены механизмы формирования пегматита либо (1) путем метаморфической ремобилизации редких металлов и несовместимых элементов из щелочного гранита (источник REE, Nb, F) и вмещающего комплекса (гнейсы и сланцы Кейвского комплекса) (метавулканиды средне-кислого состава и высоко-

Рис. 8. Соотношение H₂O, F и Cl в реликтах (светло-серые треугольники) и матрице (черные треугольники) циркона из пегматита Плоскогорского месторождения.

Fig. 8. Correlation of H₂O, F and Cl contents in relics (gray triangles) and matrix (black triangles) of zircon from pegmatites of the Mt Ploskaya deposit.

глиноземистые метаосадки) – источники Sn, W, Pb, Mo, Li, P) или (2) при анатексисе верхнекоровых пород. Данный временной этап, скорее всего, связан с флюидо-термальной активизацией Фенноскандинавского щита. В его южной части этот период характеризуется интрузиями гранитов рапакви (Rämö, Наарала, 1995), а в северо-западной части – гранитными пегматитами (Bergh et al., 2015). В самом Кейвском террейне циркон из метаосадочного сланцевого комплекса имеет метасоматически образованные каймы с U-Pb (SHRIMP) возрастом 1645–1690 млн лет (Kaulina et al., 2015).

В целом распределение REE в цирконе соответствует минералогическим и геохимическим особенностям пегматитовой системы Плоскогорского месторождения – Y + HREE >> LREE. При этом аномально высокое содержание HREE, и особенно Yb и Lu, характерно как для магматогенного, так и гидротермального циркона, что указывает на специфический состав протолита при выплавке пегматитового расплава. Гранат – единственный породообразующий минерал, известный селективным обогащением Y и HREE (в метапелитах и кислых метавулканидах содержания Yb и Lu в минерале достигают 100–1000 г/т (Zirakparvar, 2022)), может рассматриваться как индикатор возможного избирательного обогащения HREE протолита исследуемой пегматитовой системы. Т.П. Щеглова с соавторами (2003) показали, что в ходе наложенных метасоматических процессов гранаты из Кейвского гнейсо-сланцевого комплекса показывают значительное фракционирование РЗЭ в сторону обогащения HREE: более чем 100-кратное уменьшение отношения La/Yb_n по сравнению с гранатом из неизмененных пород. При плавлении такого протолита HREE будут последовательно накапливаться в остаточном расплаве по мере его дифференциации, пока из последних порций расплава не кристаллизуется пегматит с высоко-Yb цирконом. На первично-магматическое обогащение HREE Плоскогорской пегматитовой системы указывает

и низкое содержание (или отсутствие) других примесных элементов, таких как Y, Ca, Ti, в реликтовых (магматических) зонах циркона. Следует отметить, что на развитие метасоматических процессов в Кейвском гнейсо-сланцевом комплексе, синхронных с формированием пегматита, указывают, в том числе, исследования циркона из самого комплекса (Kaulina et al., 2015). По нашему мнению, частичное плавление верхнекоровых пород может рассматриваться как наиболее вероятный механизм формирования уникального по составу амазонитового пегматита Плоскогорского месторождения. «Анатектическая» модель формирования пегматитов как альтернативная «гранитной» активно разрабатывается в последние годы (Knoll et al., 2023; Müller et al., 2017; Webber et al., 2019; др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение циркона из Плоскогорского месторождения на Кольском полуострове показывает, что при магмато-гидротермальном переходе в пегматитовой системе происходит селективное накопление ряда редких элементов и летучих компонентов в остаточных флюидах/растворах, а уникальное обогащение HREE является особенностью источника при выплавке пегматитового расплава. В частности, установлены следующие факты:

1. Циркон из пегматита Плоскогорского месторождения состоит из реликтов (светлых в BSE режиме), заключенных в поздней (темно-серой в BSE режиме) матрице.

2. В цирконе матрицы установлены более высокие содержания примесных элементов (Ca, U, Th, Nb, Ta, REE) и более высокие значения Ce/Y отношения, что указывает на его образование в гидротермальных условиях.

3. По отношению Zr/Hf циркон из Плоскогорского пегматита сходен с высокогафниевым цирконом из LCT-пегматитов Кольского редкометалльного (Li-Be-Ta) пегматитового пояса.

4. Анализ распределения Y и REE показывает более фракционированный характер для матрицы и более окислительные условия ($Ce/Ce^*_{\text{матрица}} > Ce/Ce^*_{\text{реликты}}$) ее формирования по сравнению с реликтами. Обе разновидности циркона имеют аномально высокие содержания Yb и Lu, что согласуется в целом с минералого-геохимической спецификой пегматита. Существенную роль во фракционировании некоторых REE (например, Y-Dy и Ce-Y) играло образование комплексных соедине-

ний со фтором. Фракционирование Y-Yb в цирконе в сторону деплетирования Y связано с более ранней кристаллизацией селективно-Y минералов.

5. Содержание летучих компонентов (H_2O , F, Cl) увеличивается в несколько раз от реликтов к измененному циркону матрицы, при этом соотношение F:Cl сохраняется на уровне 5:1, а отношение $(F + Cl):H_2O$ увеличивается почти в два раза.

6. Предполагается, что протолит пегматитового расплава испытал воздействие метасоматических процессов, которые обусловили его HREE специализацию.

ЛИТЕРАТУРА

Батиева И.Д. (1976) Петрология щелочных гранитоидов Кольского полуострова. Л., Наука, 224 с.

Баянова Т.Б. (2004) Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. М., Наука, 172 с.

Бельков И.В. (1958) Иттриевая минерализация амазонитовых пегматитов щелочных гранитов Кольского полуострова. *Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова*, Вып. 1, 126–139.

Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (1986) Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. Л., Наука, 168 с.

Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (1988) Минералогия тантала и ниобия в редкометалльных пегматитах. Л., Наука, 239 с.

Вохменцев А.Я., Остроумов А.М., Марин А.Б., Платонов А.Н., Попов В.А., Тарашан А.Н., Шмакин Б.М. (1989) Амазонит. М., Недра, 192 с.

Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М. (2003) Систематика гранитных пегматитов. *Геология и геофизика*, 44(5), 422–435.

Зозуля Д.Р., Захаров Д.О. (2023) Многостадийная и долгоживущая (ок. 1000 млн лет) магмато-гидротермальная система Zr-REE-Nb-Th месторождений Кейвского щелочногранитного комплекса, Кольский полуостров: новые данные по U-Pb возрасту цирконов и изотопный состав кислорода. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*, 20, 103–111. <https://doi.org/10.31241/FNS.2023.20.011>

Калита А.П. (1974) Пегматиты и гидротермалиты щелочных гранитов Кольского полуострова. М., Недра, 140 с.

Левашова Е.В., Зозуля Д.Р., Морозова Л.Н., Скублов С.Г., Серов П.А. (2024) Циркон как индикатор магмато-гидротермального перехода в эволюции редкометалльных пегматитов (на примере литиевых месторождений Колмозерское и Полмостундровское, Кольский п-ов, Россия). *Геология и геофизика*, 65 (11), 1552–1572. <https://doi.org/10.15372/GiG2024134>

- Левашова Е.В., Скублов С.Г., Хамдард Н., Иванов М.А., Стативко В.С. (2024) Геохимия циркона из пегматитовых лейкогранитов комплекса Лагман, провинция Нуристан, Афганистан. *Russian Journal of Earth Sciences*, 24, ES2011. <https://doi.org/10.2205/2024ES000916>
- Лунц А.Я. (1972) Минералогия, геохимия и генезис редкоземельных пегматитов щелочных гранитов Северо-Запада СССР. М., Недра, 167 с.
- Лялина Л.М., Зозуля Д.Р., Баянова Т.Б., Селиванова Е.А., Савченко Е.Э. (2012) Генетические особенности циркона из пегматитов неогарейской щелочногранитовой формации Кольского региона. *Записки РМО*, 141(5), 35–51.
- Лялина Л.М., Селиванова Е.А., Савченко Е.Э., Зозуля Д.Р., Кадырова Г.И. (2014) Минералы ряда гадолинит-(Y) – хинганит-(Y) в пегматитах щелочных гранитов Кольского полуострова. *Записки РМО*, 143(1), 87–101.
- Мелентьев Г.Б. (2019) Источники аномально высоких концентраций тантала, бериллия и иттриево-редких металлов: промышленная ценность и задачи поисков. *Труды Карельского научного центра РАН*, 10, 50–61. <https://doi.org/10.17076/geo1128>
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Кононова Н.Н., Якубович О.В., Масса В., Волошин А.В. (2008) Твейтит-(Y) и редкоземельные разновидности флюорита из амазонитовых пегматитов Западных Кейв, Кольский полуостров, Россия. Генетическая кристаллохимия природных Ca,REE-фторидов. *Записки РМО*, 137(3), 76–93.
- Федотова А.А., Бибикина Е.В., Симакин С.Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия*, 9, 980–997.
- Щеглова Т.П., Другова Г.М., Скублов С.Г. (2003) Редкоземельные элементы в гранатах и амфиболах пород Кейвского блока. *Записки РМО*, 2, 78–86.
- Agangi A., Kamenetsky V.S., McPhie J. (2010) The role of fluorine in the concentration and transport of lithophile trace elements in felsic magmas: Insights from the Gawler Range volcanics, South Australia. *Chemical Geology*, 273, 314–325. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.008>
- Aseri A.A., Linnen R.L., Che X.D., Thibault Y., Holtz F. (2015) Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts. *Ore Geology Reviews*, 64, 736–746. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.014>
- Bergh S.G., Corfu F., Priyatkin N., Kullerud K., Myhre P.I. (2015) Multiple post-Svecofennian 1750–1560 Ma pegmatite dykes in Archaean-Palaeoproterozoic rocks of the West Troms basement complex, North Norway: geological significance and regional implications. *Precambrian Research*, 266, 425–439. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.05.035>
- Brookins D.G. (1989) Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1), 201–225.
- Burnham A.D., Berry A.J. (2014) The effect of oxygen fugacity, melt composition, temperature and pressure on the oxidation state of cerium in silicate melts. *Chemical Geology*, 366, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.015>
- Černý P., Ercit S. (2005) The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43, 2005–2026. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2005>
- Charoy B., Raimbault L. (1994) Zr-rich, Th-rich, and REE-rich biotite differentiates in the A-type granite pluton of Suzhou (Eastern China) – the key role of fluorine. *Journal of Petrology*, 35, 919–962. <https://doi.org/10.1093/petrology/35.4.919>
- Cherniak D.J., Watson E.B. (2003) Diffusion in zircon. *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 113–143. <https://doi.org/10.2113/0530113>
- De Hoog J.C.M., Lissenberg C.J., Brooker R.A., Hinton R., Trail D., Hellebrand E. (2014) Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 472–486. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.033>
- Ekambaram V., Brookins D.G., Rosenberg P.E., Emanuel K.M. (1986) Rare-earth element geochemistry of fluorite-carbonate deposits in Western Montana, USA. *Chemical Geology*, 54, 319–331. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90146-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90146-4)
- Finch R., Murakami T. (1999) Systematics and paragenesis of uranium minerals. *Reviews in Mineralogy*, 38, 91–179.
- Gerasimovskiy V.I., Nesmeyanova L.I., Kakhana M.M., Khazizova V.D. (1972) Trends in the Zr and Hf distributions for lavas of the East African Rift zones. *Geochemistry*, 12, 1078–1086.
- Gramaccioli C.M., Diella V., Demartin F. (1999) The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals. *European Journal of Mineralogy*, 11, 983–992. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/6/0983>
- Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements*, 3 (1), 13–18. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.13>
- Hoshino M., Kimata M., Nishida N., Shimizu M., Akasaka T. (2010) Crystal chemistry of zircon from granitic rocks, Japan: genetic implications of HREE, U and Th enrichment. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, 187(2), 167–188. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2010/0177>
- Hoskin P.W.O. (1999) SIMS determination of $\mu\text{g g}^{-1}$ -level fluorine in geological samples and its concentration in NIST SRM 610. *Geostandart News*, 23, 69–76. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1999.tb00560.x>
- Hoskin P.W.O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3), 637–648. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.006>
- Kakutani Y., Kohno T., Nakano S., Nishimura A., Hoshino M. (2012) Case study of zircon from a pegmatite in the Tanakami granite pluton, central Japan: occurrence, morphology, texture and chemical composition. *Bulletin of*

- the Geological Survey of Japan, 63(7/8), 203–226. <https://doi.org/10.9795/bullgsj.63.203>
- Kalashnikov A.O., Konopleva N.G., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y. (2016) Rare earth deposits of the Murmansk Region, Russia – a review. *Economic Geology*, 111, 1529–1559. <http://doi.org/10.2113/econgeo.111.7.1529>
- Kaulina T.V., Sinai M.Y., Savchenko E.E. (2015) Crystallogenic models for metasomatic replacement in zircons: implications for U–Pb geochronology of Precambrian rocks. *International Geology Review*, 57(11–12), 1526–1542. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.961976>
- Kepler P. (1993) Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114, 479–488. <https://doi.org/10.1007/bf00321752>
- Knoll T., Huet B., Schuster R., Mali H., Ntaflou T., Hauzenberger C. (2023) Lithium pegmatite of anatectic origin – a case study from the Austroalpine Unit pegmatite province (Eastern European Alps): Geological data and geochemical modeling. *Ore Geology Reviews*, 154, 105298. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105298>
- Kudryashov N.M., Skublov S.G., Galankina O.L., Udoratina O.V., Voloshin A.V. (2020) Abnormally high-hafnium zircon from rare-metal pegmatites of the Vasin-Myk deposit (the northeastern part of the Kola Peninsula). *Geochemistry*, 80(3), 125489. <https://doi.org/10.1016/j.geoch.2018.12.001>
- 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, Gorny Altai, as indicator of formation conditions. *Geochemistry International*, 61(13), 1323–1339. <https://doi.org/10.1134/S001670292311006X>
- Linnen R.L., Kepler H. (2002) Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3293–3301. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00924-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00924-9)
- Linnen R.L., Samson I.M., Williams-Jones A.E., Chakhmouradian A.R. (2014) Geochemistry of the rare-earth elements, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. In: *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed. Amsterdam, Elsevier, 543–568.
- London D., Hervig R.L., Morgan G.B. (1988) Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite - pegmatite systems - experimental results with Macusani glass at 200 Mpa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99, 360–373. <https://doi.org/10.1007/bf00375368>
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. (2009) An experimental study of the solubility and speciation of the rare earth elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 degrees C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 7087–7109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.023>
- Müller A., Romer R.L., Pedersen R.B. (2017) The Sveconorwegian pegmatite province – thousands of pegmatites without parental granites. *The Canadian Mineralogist*, 55, 283–315. <https://doi.org/10.3749/canmin.1600075>
- Neves J.C., Nunes J.L., Sahama T.G. (1974) High hafnium members of the zircon-hafnion series from the granite pegmatites of Zambesia, Mozambique. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 48, 73–80. <https://doi.org/10.1007/BF00399111>
- Rämö O.T., Haapala I.J. (1995) One hundred years of rapakivi granite. *Mineralogy and Petrology*, 52, 129–185. <https://doi.org/10.1007/BF01163243>
- 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 (12), 362. <https://doi.org/10.3390/geosciences13120362>
- Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S. (2024) Trace element zoning of colorless beryl from spodumene pegmatites of Pashki deposit (Nuristan province, Afghanistan). *Frontiers in Earth Sciences*, 12, 1432222. <https://doi.org/10.3389/feart.2024.1432222>
- Smith P.E., Tatsumoto M., Farquhar R. (1987) Zircon Lu–Hf systematics and evolution of the Archean crust in the southern Superior Province, Canada. *Contributions in Mineralogy and Petrology*, 97, 93–104. <https://doi.org/10.1007/BF00375217>
- Sokolov M.F. (2006) Characterization of Pb and selected trace elements in amazonitic K-feldspar. MSc Theses, Montreal, McGill University, 130 p.
- Wang H., He H., Yang W., Bao Z., Liang X., Zhu J., Ma L., Huang Y. (2023) Zircon texture and composition fingerprint HREE enrichment in muscovite granite bedrock of the Dabu ion-adsorption REE deposit, South China. *Chemical Geology*, 616, 121231. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121231>
- Wang X., Griffin W.L., Chen J. (2010) Hf contents and Zr/Hf ratios in granitic zircons. *Geochemical Journal*, 44, 65–72. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0043>
- Webber K.L., Simmons W.B., Falster A.U., Hanson S.L. (2019) Anatectic pegmatites of the Oxford County pegmatite field, Maine, USA. *The Canadian Mineralogist*, 57, 811–815. <https://doi.org/10.3749/canmin.AB00028>
- Williams-Jones A.E., Samson I.M., Olivo G.R. (2000) The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico. *Economic Geology*, 95, 327–341. <https://doi.org/10.2113/95.2.327>
- Yin R., Wang R.C., Zhang A.C., Hu H., Zhu J.C., Rao C., Zhang H. (2013) Extreme fractionation from zircon to hafnion in the Koktokay No. 1 granitic pegmatite, Altai, northwestern China. *American Mineralogist*, 98, 1714–1724. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4494>
- Xia X.-P., Meng J., Ma L., Spencer C.J., Cui Z., Zhang W.-F., Yang Q., Zhang L. (2021) Tracing magma water evolution by H₂O-in-zircon: a case study in the Gangdese batholith in Tibet. *Lithos*, 404–405, 106445. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106445>

Zhao X., Li N-B., Huizenga J.M., Zhang Q-B., Yang Y-Y., Yan S., Yang W., Niu H-C. (2022) Granitic magma evolution to magmatic-hydrothermal processes vital to the generation of HREEs ion-adsorption deposits: constraints from zircon texture, U-Pb geochronology, and geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 146, 104931. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104931>

Zirakparvar N.A. (2022) Industrial garnet as an unconventional heavy rare earth element resource: preliminary insights from a literature survey of worldwide garnet trace element concentrations. *Ore Geology Reviews*, 148, 105033. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105033>

Zozulya D., Macdonald R., Bagiński B., Jokubauskas P. (2022) Nb/Ta, Zr/Hf and REE fractionation in exotic pegmatite from the Keivy province, NW Russia, with implications for rare-metal mineralization in alkali feldspar granite systems. *Ore Geology Reviews*, 143, 104779. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104779>

REFERENCES

Agangi A., Kamenetsky V.S., McPhie J. (2010) The role of fluorine in the concentration and transport of lithophile trace elements in felsic magmas: Insights from the Gawler Range volcanics, South Australia. *Chemical Geology*, 273, 314–325. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.008>

Aseri A.A., Linnen R.L., Che X.D., Thibault Y., Holtz F. (2015) Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts. *Ore Geology Reviews*, 64, 736–746. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.014>

Batieva I.D. (1976) Petrology of alkaline granitoids of the Kola Peninsula. Leningrad, Nauka, 224 p. (in Russian)

Bayanova T.B. (2004) The age of reference geological complexes of the Kola region and duration of magmatic processes. St. Petersburg, Nauka, 172 p. (in Russian)

Bel'kov I.V. (1958) Y mineralization in amazonite pegmatites of alkali granites of the Kola Peninsula. *Voprosy geologii i mineralogii Kol'kogo poluostrova (Problems of Geology and Mineralogy of the Kola Peninsula)*, 1, 126–139. (in Russian)

Bergh S.G., Corfu F., Priyatkina N., Kullerud K., Myhre P.I. (2015) Multiple post-Svecofennian 1750–1560 Ma pegmatite dykes in Archaean-Palaeoproterozoic rocks of the West Troms basement complex, North Norway: geological significance and regional implications. *Precambrian Research*, 266, 425–439. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.05.035>

Brookins D.G. (1989) Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1), 201–225.

Burnham A.D., Berry A.J. (2014) The effect of oxygen fugacity, melt composition, temperature and pressure on the oxidation state of cerium in silicate melts. *Chemical Geology*, 366, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.015>

Černý P., Ercit S. (2005) The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43, 2005–2026. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2005>

Charoy B., Raimbault L. (1994) Zr-rich, Th-rich, and REE-rich biotite differentiates in the A-type granite pluton of Suzhou (Eastern China) – the key role of fluorine. *Journal of Petrology*, 35, 919–962. <https://doi.org/10.1093/petrology/35.4.919>

Cherniak D.J., Watson E.B. (2003) Diffusion in zircon. *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 113–143. <https://doi.org/10.2113/0530113>

De Hoog J.C.M., Lissenberg C.J., Brooker R.A., Hinton R., Trail D., Hellebrand E. (2014) Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 472–486. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.033>

Ekambaram V., Brookins D.G., Rosenberg P.E., Emanuel K.M. (1986) Rare-earth element geochemistry of fluorite-carbonate deposits in Western Montana, USA. *Chemical Geology*, 54, 319–331. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90146-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90146-4)

Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G. (2008) Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochemistry International*, 46, 912–927. <https://doi.org/10.1134/S001670290809005X>

Finch R., Murakami T. (1999) Systematics and paragenesis of uranium minerals. *Reviews in Mineralogy*, 38, 91–179.

Gerasimovskiy V.I., Nesmeyanova L.I., Kakhana M.M., Khazizova V.D. (1972) Trends in the Zr and Hf distributions for lavas of the East African Rift zones. *Geochemistry*, 12, 1078–1086.

Gramaccioli C.M., Diella V., Demartin F. (1999) The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals. *European Journal of Mineralogy*, 11, 983–992. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/6/0983>

Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements*, 3(1), 13–18. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.13>

Hoshino M., Kimata M., Nishida N., Shimizu M., Akasaka T. (2010) Crystal chemistry of zircon from granitic rocks, Japan: genetic implications of HREE, U and Th enrichment. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, 187(2), 167–188. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2010/0177>

Hoskin P.W.O. (1999) SIMS determination of $\mu\text{g g}^{-1}$ -level fluorine in geological samples and its concentration in NIST SRM 610. *Geostandart News*, 23, 69–76. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1999.tb00560.x>

Hoskin P.W.O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3), 637–648. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.006>

- Kakutani Y., Kohno T., Nakano S., Nishimura A., Hoshino M. (2012) Case study of zircon from a pegmatite in the Tanakami granite pluton, central Japan: occurrence, morphology, texture and chemical composition. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 63 (7/8), 203–226. <https://doi.org/10.9795/bullgsj.63.203>
- Kalashnikov A.O., Konopleva N.G., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y. (2016) Rare earth deposits of the Murmansk Region, Russia – a review. *Economic Geology*, 111, 1529–1559. <http://doi.org/10.2113/econgeo.111.7.1529>
- Kalita A.P. (1974) Pegmatites and hydrothermalites of alkali granites of the Kola Peninsula. Moscow, Nedra, 140 p. (in Russian)
- Kaulina T.V., Sinai M.Y., Savchenko E.E. (2015) Crystallogenic models for metasomatic replacement in zircons: implications for U–Pb geochronology of Precambrian rocks. *International Geology Review*, 57(11–12), 1526–1542. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.961976>
- Keppler P. (1993) Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114, 479–488. <https://doi.org/10.1007/bf00321752>
- Knoll T., Huet B., Schuster R., Mali H., Ntaflou T., Hauzenberger C. (2023) Lithium pegmatite of anatectic origin – a case study from the Austroalpine Unit pegmatite province (Eastern European Alps): Geological data and geochemical modeling. *Ore Geology Reviews*, 154, 105298. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105298>
- Kudryashov N.M., Skublov S.G., Galankina O.L., Udoratina O.V., Voloshin A.V. (2020) Abnormally high-hafnium zircon from rare-metal pegmatites of the Vasin-Myk deposit (the northeastern part of the Kola Peninsula). *Geochemistry*, 80 (3), 125489. <https://doi.org/10.1016/j.geoch.2018.12.001>
- 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, Gorny Altai, as indicator of formation conditions. *Geochemistry International*, 61 (13), 1323–1339. <https://doi.org/10.1134/S001670292311006X>
- Levashova E.V., Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S. (2024) Geochemistry of zircon from pegmatite-bearing leucogranites of the Laghman complex, Nuristan province, Afghanistan. *Russian Journal of Earth Sciences*, 24, ES2011.
- Levashova E.V., Zozulya D.R., Morozova L.N., Skublov S.G., Serov P.A. (2024) Zircon as an indicator of magmatic-hydrothermal transition in the evolution of rare-metal pegmatite (using the example of the Kolmozero and Polmostundra lithium deposits, Kola Peninsula, Russia). *Russian Geology and Geophysics*, 65(11), 316–1333. <https://doi.org/10.2113/RGG20244758>
- Linnen R.L., Keppler H. (2002) Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3293–3301. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00924-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00924-9)
- Linnen R.L., Samson I.M., Williams-Jones A.E., Chakhmouradian A.R. (2014) Geochemistry of the rare-earth elements, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. In: *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed. Amsterdam, Elsevier, 543–568.
- London D., Hervig R.L., Morgan G.B. (1988) Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite - pegmatite systems - experimental results with Macusani glass at 200 Mpa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99, 360–373. <https://doi.org/10.1007/bf00375368>
- Lunts A.Ya. (1972) Mineralogy, geochemistry and genesis of rare-earth pegmatites of alkali granites of the northwest USSR. Moscow, Nedra, 167 p. (in Russian)
- Lyalina L.M., Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Zozulya D.R., Kadyrova G.I. (2014) Minerals of the gadolinite-(Y)–hingganite-(Y) series in the alkali granite pegmatites of the Kola Peninsula. *Geology of Ore Deposits*, 56 (8), 675–684. <https://doi.org/10.1134/S1075701514080042>
- Lyalina L.M., Zozulya D.R., Bayanova T.B., Selivanova E.A., Savchenko Ye.E. (2012) Genetic peculiarities of zircon from pegmatites of Neoproterozoic alkali granites of the Kola region. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 141(5), 35–51. (in Russian)
- Melentjev G.B. (2019) Sources of abnormally high concentrations of tantalum, beryllium, and yttrium rare earth metals: industrial value and search objectives. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN (Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences)*, 10, 50–61. <https://doi.org/10.17076/geo1128> (in Russian)
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. (2009) An experimental study of the solubility and speciation of the rare earth elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 degrees C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 7087–7109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.023>
- Müller A., Romer R.L., Pedersen R.B. (2017) The Sveconorwegian pegmatite province – thousands of pegmatites without parental granites. *The Canadian Mineralogist*, 55, 283–315. <https://doi.org/10.3749/canmin.1600075>
- Neves J.C., Nunes J.L., Sahama T.G. (1974) High hafnium members of the zircon-hafnium series from the granite pegmatites of Zambezia, Mozambique. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 48, 73–80. <https://doi.org/10.1007/BF00399111>

- Pekov I.V., Chukanov N.V., Kononkova N.N., Yakubovich O.V., Massa W., Voloshin A.V. (2009) Tveitite-(Y) and rare-earth enriched fluorite from amazonite pegmatites of Western Keivy, Kola Peninsula, Russia: Genetic crystal-chemistry of natural Ca,REE-fluorides. *Geology of Ore Deposits*, 51, 595–607. <https://doi.org/10.1134/S1075701509070083>
- Rämö O.T., Haapala I.J. (1995) One hundred years of rapakivi granite. *Mineralogy and Petrology*, 52, 129–185. <https://doi.org/10.1007/BF01163243>
- Shcheglova T.P., Drugova G.M., Skublov S.G. (2003) Rare-earth elements in garnets and amphiboles of the Keivy block rocks. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 2, 78–86.
- 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 (12), 362. <https://doi.org/10.3390/geosciences13120362>
- Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S. (2024) Trace element zoning of colorless beryl from spodumene pegmatites of Pashki deposit (Nuristan province, Afghanistan). *Frontiers in Earth Sciences*, 12, 1432222. <https://doi.org/10.3389/feart.2024.1432222>
- Smith P.E., Tatsumoto M., Farquhar R. (1987) Zircon Lu–Hf systematics and evolution of the Archean crust in the southern Superior Province, Canada. *Contributions in Mineralogy and Petrology*, 97, 93–104. <https://doi.org/10.1007/BF00375217>
- Sokolov M.F. (2006) Characterization of Pb and selected trace elements in amazonitic K-feldspar. MSc Theses, Montreal, McGill University, 130 p.
- Vokhmentsev A.Ya., Ostroumov A.M., Marin A.B., Platonov A.N., Popov V.A., Tarashtan A.N., Schmakin B.M. (1989) Amazonite. Moscow, Nedra, 192 p. (in Russian)
- Voloshin A.V., Pakhomovskii Ya.A. (1986) Minerals and evolution of mineral formation in amazonite pegmatites of the Kola Peninsula. Leningrad, Nauka, 168 p. (in Russian)
- Voloshin A.V., Pakhomovskii Ya.A. (1988) Mineralogy of Ta and Nb in rare metal pegmatites. Leningrad, Nauka, 239 p. (in Russian)
- Wang H., He H., Yang W., Bao Z., Liang X., Zhu J., Ma L., Huang Y. (2023) Zircon texture and composition fingerprint HREE enrichment in muscovite granite bedrock of the Dabu ion-adsorption REE deposit, South China. *Chemical Geology*, 616, 121231. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121231>
- Wang X., Griffin W.L., Chen J. (2010) Hf contents and Zr/Hf ratios in granitic zircons. *Geochemical Journal*, 44, 65–72. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0043>
- Webber K.L., Simmons W.B., Falster A.U., Hanson S.L. (2019) Anatectic pegmatites of the Oxford County pegmatite field, Maine, USA. *The Canadian Mineralogist*, 57, 811–815. <https://doi.org/10.3749/canmin.AB00028>
- Williams-Jones A.E., Samson I.M., Olivo G.R. (2000) The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico. *Economic Geology*, 95, 327–341. <https://doi.org/10.2113/95.2.327>
- Yin R., Wang R.C., Zhang A.C., Hu H., Zhu J.C., Rao C., Zhang H. (2013) Extreme fractionation from zircon to hafnon in the Koktokay No. 1 granitic pegmatite, Altai, northwestern China. *American Mineralogist*, 98, 1714–1724. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4494>
- Xia X.-P., Meng J., Ma L., Spencer C.J., Cui Z., Zhang W.-F., Yang Q., Zhang L. (2021) Tracing magma water evolution by H₂O-in-zircon: a case study in the Gangdese batholith in Tibet. *Lithos*, 404–405, 106445. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106445>
- Zagorsky V.Ye., Makagon V.M., Shmakin B.M. (2003) Systematics of granitic pegmatites. *Geologiya i geofizika (Russian Geology and Geophysics)*, 44 (5), 403–416. (in Russian)
- Zhao X., Li N.-B., Huizenga J.M., Zhang Q.-B., Yang Y.-Y., Yan S., Yang W., Niu H.-C. (2022) Granitic magma evolution to magmatic-hydrothermal processes vital to the generation of HREEs ion-adsorption deposits: constraints from zircon texture, U-Pb geochronology, and geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 146, 104931. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104931>
- Zirakparvar N.A. (2022) Industrial garnet as an unconventional heavy rare earth element resource: preliminary insights from a literature survey of worldwide garnet trace element concentrations. *Ore Geology Reviews*, 148, 105033. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105033>
- Zozulya D., Macdonald R., Bagiński B., Jokubauskas P. (2022) Nb/Ta, Zr/Hf and REE fractionation in exotic pegmatite from the Keivy province, NW Russia, with implications for rare-metal mineralization in alkali feldspar granite systems. *Ore Geology Reviews*, 143, 104779. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104779>
- Zozulya D.R., Zakharov D.O. (2023) Multistage and long-lived (ca. 1000 Ma) magmatic-hydrothermal system of Zr-REE-Nb-Th deposits of the Keivy peralkaline granite complex, Kola Peninsula: updated U-Pb zircon ages and O isotopic composition. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoy sessii (Proceedings of the Fersman Scientific Session)*, 20, 103–111. <https://doi.org/10.31241/FNS.2023.20.011> (in Russian)

Информация об авторах

Зозуля Дмитрий Ростиславович – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Геологический институт Кольского НЦ РАН, г. Апатиты, Россия; d.zozulya@ksc.ru

Скублов Сергей Геннадьевич – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург; skublov@yandex.ru

Левашова Екатерина Валерьевна – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург; levashova.kateryna@yandex.ru

Лялина Людмила Михайловна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Геологический институт Кольского НЦ РАН, г. Апатиты, Россия; l.lyalina@ksc.ru

Information about the authors

Dmitry R. Zozulya – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Leading Researcher, Geological Institute KSC RAS, Apatity, Russia; d.zozulya@ksc.ru

Sergey G. Skublov – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Key Researcher, Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia; skublov@yandex.ru

Ekaterina V. Levashova – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher, Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia; levashova.kateryna@yandex.ru

Lyudmila M. Lyalina – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Senior Researcher, Geological Institute KSC RAS, Apatity, Russia; l.lyalina@ksc.ru