

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.02.045>

УДК 550.42+549.514.81

Е.В. Левашова¹, Д.К. Возняк², С.Г. Скублов^{1,3},
Т.В. Каулина⁴, А.А. Кульчицкая², О.Л. Галанкина¹

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
199034, г. Санкт-Петербург, РФ, наб. Макарова, 2
E-mail: skublov@yandex.ru

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: dkvoznjak@ukr.net

³ Санкт-Петербургский горный университет
199106, г. Санкт-Петербург, РФ, В.О., 21 линия, 2

⁴ Геологический институт КНЦ РАН
184209, г. Апатиты, РФ, ул. Ферсмана, 14

ГЕОХИМИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЦИРКОНЕ ИЗ АЗОВСКОГО Zr-REE МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Впервые проведено локальное (ионный микрозонд) исследование состава первичных расплавных включений в цирконе из Азовского Zr-REE месторождения. Среди них встречаются раскристаллизованные, доминирующие по количеству, и взорванные (растресканные) включения, образовавшиеся при воздействии на породу потоков CO₂-флюида, характеризующегося высокими PT-параметрами. Относительно времени захвата кристаллом расплавные включения в цирконе можно разделить на две группы, отличающиеся по содержанию главных, редких и редкоземельных элементов: ранние включения кислого состава и поздние включения основного состава. Ранние включения кислого состава, по сравнению с поздними, содержат значительно меньше Fe, Ca, REE, Y, Zr, P, Th. Минимальное содержание редких элементов установлено для ранних взорванных включений, потерявших герметичность под воздействием потоков высокотемпературных CO₂-флюидов. Состав этих включений соответствует калиевому полевоому шпату с небольшой примесью альбита и фемического минерала. Поздние расплавные включения обогащены фтором, пересыщены REE, Zr, Y и отражают процессы ликвации, приведшей к разделению сиенитового расплава на две несмешивающиеся жидкости — на богатую железом, несовместимыми элементами и фтором, и богатую кремнеземом. Для обеих групп расплавных включений определены коэффициенты распределения *Kd* циркон/расплав для REE. Значения *Kd* для циркона из Азовского месторождения значительно (в десятки и сотни раз) ниже, чем опубликованные данные для циркона из магматических кислых пород. Выявлено, что на последних стадиях становления Азовского месторождения, когда сиенитовый расплав пересыщается несовместимыми элементами (REE, Zr, Y), циркон наследует состав REE расплава: формы спектров REE циркона и сингенетичного к нему стекла первичного включения идентичны, отличаясь лишь их содержанием.

Ключевые слова: циркон, расплавные включения, Азовское месторождение, редкоземельные элементы, Zr-REE месторождение.

Введение. Расплавные включения в минералах — ценный источник информации о составе магмы, условиях ее кристаллизации и реконструкции истории становления горных пород [1, 20, 26, 32 и др.]. Один из таких ис-

точников — включения в цирконе. Благодаря механической прочности и химической инертности циркон хорошо сохраняет разнообразные первичные и вторичные включения. Исследование расплавных включений в цирконе дает возможность напрямую определить состав расплава, из которого он кристаллизовался [34]. До настоящего времени исследование

© Е.В. ЛЕВАШОВА, Д.К. ВОЗНЯК,
С.Г. СКУБЛОВ, Т.В. КАУЛИНА,
А.А. КУЛЬЧИЦКАЯ, О.Л. ГАЛАНКИНА, 2019

Таблица 1. Содержание редких и редкоземельных элементов в цирконе из Азовского месторождения, ppm
Table 1. The content of trace and rare earth elements in zircon from Azov deposit, ppm

Компонент	Z3-2	Z3-4	Z5-2	Z7-2	Z9-2	Z10-2	Z10-5	Z11-2	Z12-2	Z13-2	Z17-2	Z21-2	Z25-2	Z25-3	Z25-4	Z29-2	Z29-4
La	0,12	17,6	0,06	52,9	0,09	0,08	0,14	0,03	0,02	0,02	0,07	0,70	4587	0,15	70,9	0,04	0,57
Ce	9,99	68,9	5,12	170	23,4	3,82	7,05	15,2	7,37	5,24	7,81	6,57	13295	14,1	164	8,61	7,45
Pr	0,17	5,57	0,02	13,4	0,29	0,04	0,05	0,20	0,10	0,03	0,10	0,24	1096	0,21	18,7	0,41	0,30
Nd	3,07	26,2	0,37	77,0	4,36	0,48	0,52	3,61	2,15	0,35	1,69	1,75	4329	3,24	57,4	8,30	3,36
Sm	5,24	7,00	0,83	21,2	8,51	0,79	0,95	6,46	3,32	0,69	2,94	1,81	1186	5,83	15,1	13,7	5,42
Eu	0,66	0,59	0,07	1,96	1,00	0,12	0,12	0,99	0,43	0,11	0,35	0,28	74,9	0,71	1,20	1,74	0,61
Gd	23,9	15,9	4,26	57,9	41,1	3,73	4,51	32,0	17,0	5,17	14,9	10,8	2881	31,9	30,8	59,6	24,5
Dy	87,9	44,1	17,9	121	129	17,5	19,4	112	62,6	25,8	55,8	39,6	730	188	107	183	89,7
Er	154	84,7	41,4	196	242	36,2	38,1	208	121	50,9	105	79,5	603	426	230	323	156
Yb	245	137	67,9	301	352	64,6	69,0	305	194	87,9	165	126	411	683	373	452	256
Lu	40,9	20,9	10,6	46,4	56,4	9,16	11,1	44,3	30,3	15,7	27,6	21,1	112	95,8	54,7	72,1	44,9
P	11,1	33,9	80,0	56,4	52,1	—	59,3	131	56,0	46,1	24,5	—	308	65,7	138	5,69	104
Ca	23,6	105	48,8	251	33,0	20,9	57,4	16,2	93,6	8,48	22,7	65,1	3108	84,4	130	7,88	12,4
Ti	5,63	8,30	3,14	5,74	4,98	7,62	5,94	7,17	6,68	0,83	5,63	4,09	3,20	1,46	1,74	5,65	5,73
Sr	0,76	0,60	0,54	0,90	0,77	0,25	0,69	0,61	0,96	0,47	0,52	1,02	2,20	1,59	1,55	0,45	0,42
Y	807	458	198	1165	1393	180	197	1067	650	269	581	429	2732	2098	1124	1790	881
Nb	13,7	12,5	16,5	15,9	27,8	36,6	26,8	28,5	22,5	27,0	30,2	5,80	37,6	54,9	104	15,9	19,4
Ba	1,01	1,15	3,07	1,93	1,19	2,18	3,23	2,12	1,13	0,43	1,73	1,46	60,0	3,77	5,62	0,73	0,82
Hf	6879	7478	6702	6398	6175	6536	6481	6308	6775	7334	6668	7697	6063	6739	6601	7422	6693
Th	25,5	10,9	6,47	20,8	74,5	5,82	5,02	75,3	23,0	6,60	20,5	15,6	258	50,5	60,2	40,9	24,2
U	57,2	30,4	24,3	48,3	130	18,7	17,2	116	51,6	30,3	50,6	38,4	175	170	153	72,2	67,1
Li	0,16	0,06	0,07	8,25	10,3	2,76	7,12	6,03	3,03	7,14	17,9	21,5	0,89	1,03	0,62	0,19	0,69
Be	0,28	0,07	0,02	0,02	0,59	0,02	0,06	0,13	0,92	0,05	0,14	0,24	0,18	N. d.	N. d.	0,33	0,22
B	0,07	0,07	0,02	0,09	0,03	0,04	0,04	35,8	0,06	0,01	0,02	1,84	0,67	N. d.	N. d.	0,20	2,80
H ₂ O	300	156	16,4	276	270	95,9	164	222	292	213	372	1287	165	N. d.	N. d.	231	619
F	9,78	5,03	2,33	46,8	10,19	2,93	6,80	1862	3,79	0,78	3,24	N. d.	1094	N. d.	N. d.	6,02	946
Cl	0,01	8,71	—	1,62	6,77	2,96	5,39	167	18,1	—	4,74	266	38,6	N. d.	N. d.	15,5	275
Th/U	0,45	0,36	0,27	0,43	0,57	0,31	0,29	0,65	0,45	0,22	0,40	0,41	1,47	0,30	0,39	0,57	0,36
Eu/Eu*	0,18	0,17	0,12	0,17	0,16	0,21	0,18	0,21	0,17	0,17	0,16	0,19	0,12	0,16	0,17	0,19	0,16
Ce/Ce*	17,1	1,69	32,7	1,55	36,2	16,8	19,9	46,8	39,9	54,7	22,4	3,92	1,43	19,4	1,09	16,5	4,41
ΣREE	571	428	149	1059	858	137	151	727	438	192	382	288	29303	1449	1123	1122	589
ΣLREE	13,3	118	5,57	313	28,2	4,42	7,77	19,0	9,64	5,63	9,67	9,25	23307	17,7	311	17,4	11,7
ΣHREE	552	302	142	722	821	131	142	701	425	186	369	277	4736	1425	795	1089	571
Lu _N /La _N	3395	11,5	1640	8,45	6370	1136	746	14206	14886	8103	3894	291	0,23	6266	7,43	17881	766
Lu _N /Gd _N	13,9	10,7	20,2	6,47	11,1	19,8	19,9	11,2	14,4	24,5	15,0	15,8	0,31	24,3	14,4	9,79	14,8
Sm _N /La _N	72,2	0,64	21,3	0,64	160	16,3	10,6	345	270	59,0	69,0	4,16	0,41	63,4	0,34	564	15,4
T(Ti), °C	695	727	650	696	685	720	699	714	709	562	695	670	652	597	609	695	696

Примечание. T(Ti) — температура, рассчитанная по титановому термометру [39]. Прочерк — содержание элемента ниже порога определения (здесь и в табл. 2, 3). N. d. — не определяли (здесь и в табл. 3).

Note. T(Ti) — is the temperature calculated by the titanium thermometer [39]. A dash — is the element content below the detection limit (here and in Table 2, 3). N. d. — was not determined (here and in Table 3).

состава расплавных включений в цирконе затрагивало в основном только петрогенные элементы [16, 17, 22, 23]. В отношении редкоземельных и редких элементов известно весьма лимитированное количество исследований расплавных включений, преимущественно в цирконе из магматических пород кислого состава [21, 35].

Цель этого исследования — установление особенностей формирования Азовского Zr-REE месторождения (Украинский щит), используя редкоэлементный состав первичных расплавных включений и сингенетичного к нему вещества циркона, а также оценка концентрации REE и Zr в магматическом расплаве.

Геологическая характеристика Азовского месторождения. Азовское Zr-REE месторождение расположено в пределах одноименного массива сиенитов, в восточной части Приазовского мегаблока Украинского щита [10, 18, 19]. Месторождение представляет собой "штокообразную" в разрезе интрузию, породы которой представлены двумя видами щелочнополевошпатовых сиенитов: лейкократовыми кварцбиотитовыми и меланократовыми амфиболовыми или оливин-пироксен-амфиболовыми [8, 18]. Собственно рудоносными породами являются "такситовые" сиениты, расположенные в экзоконтакте тела лейкократовых сиенитов [5]; в них выделяют два типа руд: цирконий-редкоземельные (главный тип руд) и циркониевые [18].

Рудные минералы сиенитов Азовского месторождения — циркон, бритоцит, бастнезит, алланит, паризит, монацит, известны находки чевкинита и иттриалита [5, 18]. Считается [6, 11, 18], что рудные минералы образовались в результате магматической дифференциации сиенитового расплава в магматических камерах по механизму расслоенных интрузий. Тем не менее, высокие концентрации рудных компонентов (Zr, REE и Y) вынуждают ряд исследователей привлекать внешние источники, в результате чего возникла гипотеза комплексного источника рудных минералов. Согласно этой гипотезе, основная масса руд образовалась на этапе магматической кристаллизации, при этом обогащение расплава редкими элементами происходило за счет мантийных флюидов [8]. В целом вопрос об источнике REE и Y остается в значительной степени дискуссионным.

Возраст циркона из сиенитов Азовского месторождения ранее был определен локальным

U-Pb методом (*SIMS*, *SHRIMP-II*) как 1776 ± 21 млн лет [27].

Методика исследования. *Закаливание расплавных включений.* Поскольку большая часть расплавных включений принадлежит к раскристаллизованным и состоит из смеси минеральных индивидов, перед зондовыми исследованиями их содержимое расплавляли и в последующем закаляли. Включения закристаллизованных расплавов в кристаллах циркона медленно нагревали до 850–1250 °C (± 15 –20 °C) на протяжении 6–8, иногда 13 ч и больше; выдерживали в течение 2–4 ч при максимальной температуре и быстро охлаждали со скоростью не менее 1000 °C/мин. Для получения закалочного стекла желательнее нагревать включения до температуры их консервации [1]. Поскольку получить ее в нашем случае не представлялось возможным, то выбор температуры закалки базировался на ранее полученных значениях температуры гомогенизации включений во флюорите и цирконе [18]. Нагрев кристаллов циркона осуществлялся без наблюдения за фазовыми изменениями во включениях.

Аналитическая методика. Особенности состава циркона и расплавных включений по главным элементам, контроль наличия включений минеральных фаз и их состав исследовали в режиме композиционного контраста (*BSE*) на электронном микроскопе *JEOL JSM-6510LA* с *EDS*-приставкой *JED-2200* (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН). Состав ряда расплавных включений был исследован на электронном микроскопе *JXA-8200* с *WDS*-приставкой (Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины). Содержание редких и редкоземельных элементов в расплавных включениях и цирконе определено на ионном микрозонде *Cameca IMS-4f* (Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН) по стандартным методикам [25, 31]. Размер анализируемого участка не превышал в диаметре 20 мкм, при малом размере расплавного включения включали диафрагмирование первичного пучка ионного зонда и область анализа сужали до 10 мкм; относительная ошибка измерения для большинства элементов составляла 10–15 %; порог обнаружения элементов — в среднем 10 *ppb*. При построении спектров распределения REE состав циркона нормировали к составу хондрита *CI* [29].

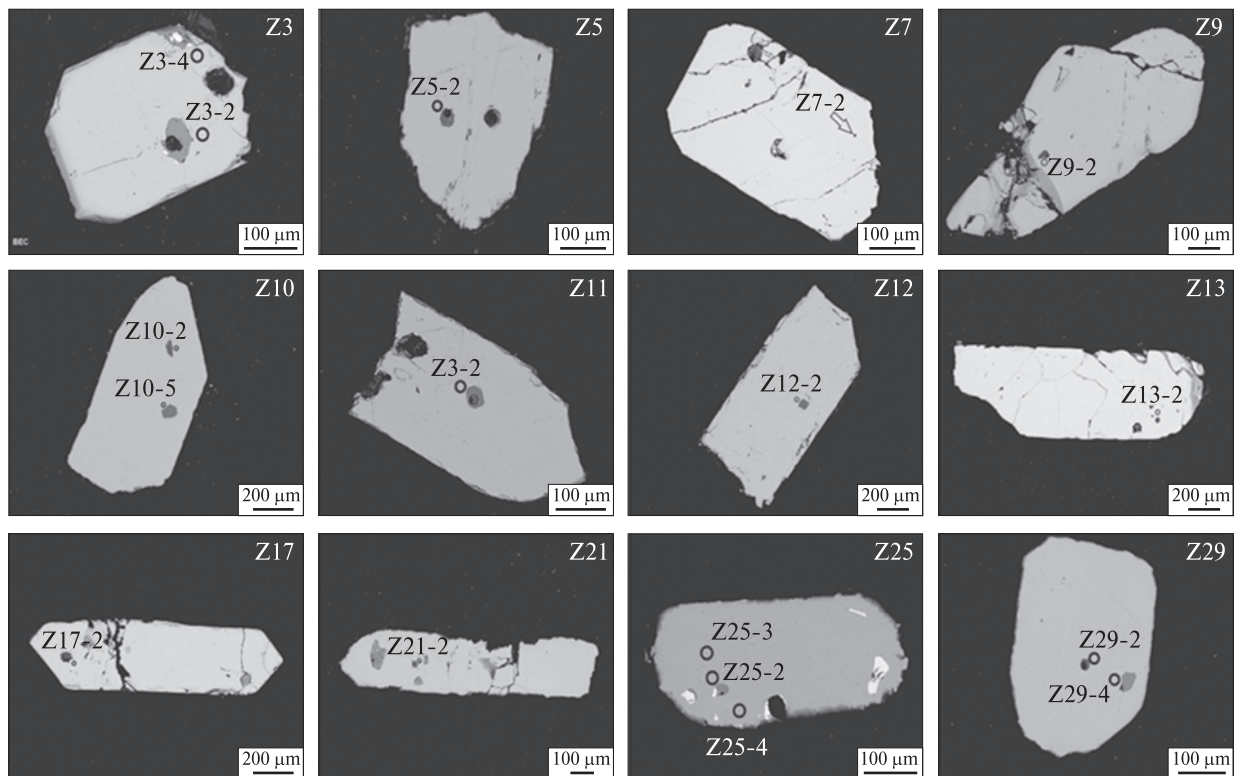


Рис. 1. Кристаллы циркона из Азовского месторождения с обозначенными кратерами ионного зонда. Диаметр кратера примерно 20 мкм. BSE-изображение

Fig. 1. The zircon crystals from the Azov deposit with the marked ion probe craters (BSE-image). The diameter of the crater is about 20 microns

Результаты исследования и их обсуждение.

Основная рудная масса с кристаллами циркона приурочена к меланосиенитам и расположена на некотором удалении от контакта меланосиенитов с лейкосиенитами. В лейкосиенитах циркон встречается очень редко. Циркон образует призматические кристаллы размером до 1,5 см при среднем размере индивидов 2–3 мм по оси L_4 . Кристаллы огранены преимущественно гранями призмы $\{110\}$ и бипирамиды $\{111\}$, грани призмы $\{100\}$ практически не встречаются. Цвет циркона розовый, очень редко бесцветные кристаллы. Большие кристаллы серо-коричневого цвета обычно полупрозрачны и трещиноваты. В цирконе выявлены включения бритолита, апатита, бастнезита-(Ce), бастнезита-(Y), кальцита, пирохлора, ураноторита [9]. Пригодные для исследования расплавные включения обнаружены в мелких кристаллах циркона из рудной зоны Азовского месторождения. В обратноотраженных электронах (рис. 1) кристаллы циркона не обнаруживают зональности или заметной неоднородности.

Геохимия циркона. Кратеры ионного зонда в кристаллах циркона обозначены кружками на рис. 1. За исключением образца Z25, где были поставлены дополнительные точки на удалении, циркон исследовали в непосредственной близости от содержащегося в нем расплавного включения. Всего было проанализировано 17 точек в 12 кристаллах (табл. 1). Спектры распределения *REE* в 13 точках демонстрируют подобие трендов в пределах примерно одного порядка хондритовых отношений (рис. 2). Для них проявлена положительная Ce-аномалия (Ce/Ce^* достигает 54,7, составляя в среднем 25,4) и отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu^* в среднем равняется 0,17). Спектры распределения *REE* в основной группе циркона дифференцированы от легких к тяжелым *REE* (Lu_N/La_N в среднем 6122), суммарное содержание *REE*, определяемое вкладом *HREE*, варьирует от 137 до 1449 ppm. Содержание Y (180–2098 ppm) проявляет сильную положительную корреляцию с *HREE*. Примеси P и Nb незначительны, также как Th и U. Еще меньше, в пределах единиц ppm, содержание несовмести-

мых для циркона элементов — Ti, Sr, Ba. Содержание Са достигает 94 ppm, что укладывается в диапазон, характерный для неизменного циркона магматического генезиса. Легкие и летучие элементы (Li, B, вода) примерно на том же уровне, что в цирконе из сходного по генезису Ястребецкого месторождения [14].

Распределение REE в четырех остальных точках циркона принципиально отличается от основной группы резко повышенным содержанием LREE — 118–29303 (!) ppm (табл. 1). При этом спектры распределения REE приобретают крайне нетипичный для циркона "отрицательный" наклон в области LREE (рис. 2) со значением Sm_N/La_N меньше единицы. Положительная Ce-аномалия в этом цирконе в значительной степени редуцирована (Ce/Ce^* в среднем 1,4), отрицательная Eu-аномалия сохраняется. Циркон этой группы отличается повышенным (в два-три раза) содержанием почти всех рассмотренных редких элементов, за исключением Ti и Hf, содержание которых практически такое же, как и в других точках циркона из Азовского месторождения.

Включения минералообразующей среды в цирконе. Они являются первичными, поскольку находятся в слоях нарастания граней призмы {110}, реже пирамиды {111} кристаллов. Форма включений — преимущественно отрицательные кристаллы циркона различного облика (удлиненные или изометрические), реже неправильной формы. Удлинение включений совпадает с [001], реже с [111] кристаллов циркона. Размеры включений по удлинению — от 10–15 до 50–60, очень редко до 220 мкм.

Изучение первичных расплавных включений в кристаллах циркона Азовского месторождения связано со многими трудностями, поскольку большинство из них вскрыты "сухими" трещинами и обычно непригодны для исследования. Фазовый состав включений удается установить в редких случаях. Включения, содержащие минеральные фазы, но имеющие форму отрицательных кристаллов циркона, являются расплавными, т. е. захватившими расплав, который в последующем закристаллизовался в полости включения. Протогенетические включения минералов отличаются разнообразной формой, которая не совпадает с таковой отрицательного кристалла циркона.

В цирконе установлены два типа первичных расплавных включений: 1) включения закристаллизованного силикатного расплава (содер-

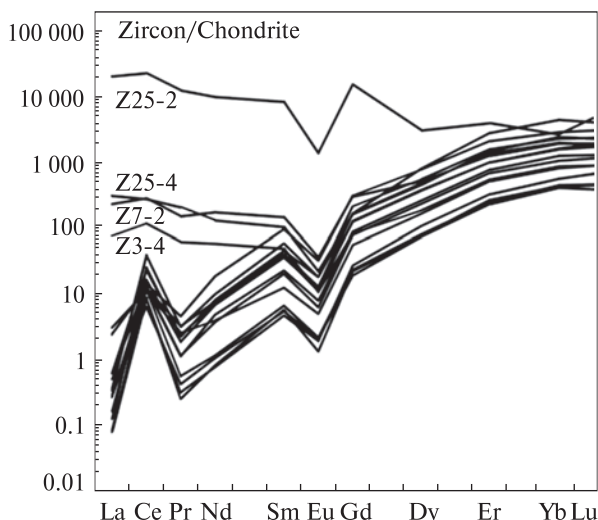


Рис. 2. Спектры распределения REE в цирконе из Азовского месторождения. Номера на рисунке соответствуют номерам кратеров на рис. 1 и анализам в табл. 1

Fig. 2. The REE distribution spectra in zircon from the Azov deposit. The numbers in the figure correspond to the crater numbers in Fig. 1 and analysis in Table 1

жат минеральные и газовую фазы); 2) взорванные (растресканные) включения. Вокруг последних наблюдаются ореолы субмикроскопических включений, указывающие на расплавление их содержимого и взрывание (растрескивание), происходящее по взрывному механизму [2, 36]. Естественное взрывание происходит вследствие повышения "внутривакуольного" давления, которое создается расплавом включения. Наличие субмикроскопических включений в трещинах разрыва вокруг взорванных включений указывает, что залечивание трещин разрыва происходило из расплава. По времени консервации кристаллом включения типа 2 сингенетичны включениям типа 1, но претерпели изменения под воздействием потоков CO_2 -флюида, которые отличались высокими PT -параметрами ($T = 1000–1200$ °C, $P_{\text{флюида}} = 350–380–450–520$ МПа) [38]. Обычно включения типа 2 содержат стекло, свидетельствующее о быстром остывании расплава включения [3]. Но иногда, как показали наши дальнейшие исследования, скорость остывания расплава включения была благоприятной для его кристаллизации.

Лишь для двух кристаллов — Z10 и Z29 (рис. 1), установлен относительный порядок образования первичных включений, которые резко отличаются по химическому составу. Стекло более поздних (молодых) включений, располо-

Таблица 2. Содержание главных (мас. %), редких и редкоземельных элементов (ppm) в расплавных включениях в цирконе
 Table 2. The content of the main (wt. %), trace and rare earth elements (ppm) in melt inclusions in zircon

Компо- нент	Ранние включения кислого состава								Поздние включения основного состава							
	Природная закалка				Искусственная закалка										Природная закалка	
	9-1	17-1	21-1	13-1	7-1	12-1	29-1	10-1	5-1	11-1	29-3	3-1	25-1	3-3	10-3	10-4
SiO ₂	64,56	64,42	64,39	66,72	65,56	62,69	65,89	66,01	66,79	37,78	35,90	36,70	42,21	48,43	52,30	51,39
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,70
Al ₂ O ₃	18,84	18,61	18,53	19,25	19,36	17,20	17,86	18,89	18,94	11,64	18,90	13,34	6,73	16,60	14,83	15,30
FeO	0,18	—	—	0,30	1,32	6,23	3,33	3,80	3,75	16,94	2,86	1,94	9,82	3,20	6,23	5,92
MgO	—	—	—	0,11	—	0,40	—	—	—	0,47	0,14	—	0,83	—	0,31	0,28
CaO	—	—	—	—	2,20	1,98	1,17	1,31	0,72	5,67	13,20	23,62	5,14	16,43	12,99	13,49
Na ₂ O	0,38	0,24	0,13	0,43	4,91	3,99	6,12	4,37	4,91	2,95	0,92	—	2,28	—	1,94	2,00
K ₂ O	16,40	16,73	16,95	13,19	6,83	5,28	1,94	4,55	4,89	0,25	—	—	3,53	—	2,99	2,79
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,54	15,19	—	—	—	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	2,23	3,39	1,70	—	6,36	7,99	—	9,88	9,10	2,55	3,70
LREE ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17,94	1,37	9,22	19,23	6,87	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,73	5,96
Cl	—	—	—	—	—	—	0,30	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—
La	0,45	0,42	2,27	2,86	529	271	166	512	400	26524	14072	13123	20969	12076	611	645
Ce	5,53	0,62	9,16	23,9	1043	536	398	1058	792	58731	30542	25534	42310	27263	1432	1523
Pr	0,12	0,10	0,66	1,32	95,4	62,5	32,9	108	91,1	8892	4071	3709	4219	3503	178	187
Nd	1,76	0,48	4,92	8,27	332	271	127	418	358	34613	19399	17141	15477	16174	829	865
Sm	1,77	0,23	1,70	6,00	65,3	54,1	30,8	76,6	59,7	6657	3097	2866	3048	2868	165	174
Eu	0,23	0,25	0,08	0,73	6,10	5,17	2,42	4,51	4,42	407	166	161	176	172	14,2	14,4
Gd	9,02	0,17	2,70	15,1	63,7	86,1	54,2	90,3	69,6	6996	3469	2557	5522	2679	231	260
Dy	37,4	0,23	8,24	67,6	43,7	106	81,3	66,9	44,3	3118	1826	1568	1586	1647	154	152
Er	68,7	0,28	15,7	115	45,1	119	126	46,6	26,8	1462	1014	761	1090	888	101	100
Yb	121	0,38	27,0	207	48,3	134	190	35,3	17,0	367	793	485	476	544	74,5	70,3
Lu	17,8	0,12	4,26	32,4	8,17	18,3	31,4	5,91	3,80	180	125	108	156	114	13,7	13,3
P	133	241	—	118	156	251	1413	123	268	5015	32005	32281	1909	5950	179	120
Ca	633	677	691	1637	18244	7941	9548	6625	5631	26389	50505	84469	16957	62804	50720	53350
Ti	90,9	34,3	103	142	1715	1061	1229	316	901	908	23,2	622	41,7	2456	918	953
Sr	4,89	5,46	9,05	48,5	213	11,4	80,0	0,95	6,92	215	40,5	20,9	10,5	26,3	29,1	30,4
Y	388	2,89	82,9	606	254	811	748	343	218	10504	7804	6509	5590	6959	791	877
Nb	11,9	6,50	26,3	137	345	313	340	582	660	204	12,6	38,1	190	127	364	402
Ba	38,8	127	25,6	84,9	224	81,3	971	7,03	23,2	285	152	163	218	140	26,1	28,6
Hf	2012	28,2	1576	11633	3053	973	6761	196	318	1115	1725	1852	5382	3796	309	309
Th	32,7	0,08	2,88	21,8	24,6	55,4	61,1	53,2	10,3	344	409	448	889	610	38,5	39,2
U	68,5	0,22	8,27	68,9	16,5	18,6	70,8	12,0	4,22	42,0	18,3	7,30	255	10,3	38,4	39,3
Li	162	22,0	7,18	16,4	25,8	42,0	2,48	88,0	1,46	5,02	0,21	0,67	1,18	0,35	80,5	89,7
Be	4,15	2,47	0,59	1,31	0,40	0,90	0,76	0,60	0,14	0,45	0,77	0,23	0,20	0,11	0,57	0,54
B	16,9	2,99	2,09	5,06	18,7	14,1	0,66	29,1	17,1	0,03	0,26	1,28	22,8	0,22	1,13	1,31
H ₂ O	1192	4309	1409	6209	6182	3465	133	795	3589	225	266	258	786	220	1494	1313
F	471	617	232	312	2323	6173	9,33	15328	4875	4,05	9,74	15,0	19718	6,39	52140	51402
Cl	219	1248	180	185	2478	625	2,59	267	1152	1,41	—	54,3	4111	26,6	491	518
Th/U	0,48	0,36	0,35	0,32	1,48	2,98	0,86	4,44	2,45	8,18	22,3	61,3	3,49	59,3	1,00	1,00
Eu/Eu*	0,17	3,91	0,11	0,23	0,29	0,23	0,18	0,17	0,21	0,18	0,15	0,18	0,13	0,19	0,22	0,21
Ce/Ce*	5,88	0,72	1,81	2,97	1,12	1,00	1,30	1,09	1,00	0,93	0,98	0,89	1,09	1,01	1,05	1,06
Σ REE	264	3,28	76,7	480	2280	1663	1240	2422	1866	147950	78575	68014	95028	67928	3803	4003
Σ LREE	7,85	1,62	17,0	36,3	2000	1140	723	2096	1640	128761	68084	59507	82974	59016	3049	3219
Σ HREE	254	1,18	57,9	437	209	464	484	245	162	12124	7227	5479	8830	5872	574	596
Lu _N /La _N	384	2,78	18,0	109	0,15	0,65	1,82	0,11	0,09	0,07	0,09	0,08	0,07	0,09	0,22	0,20
Lu _N /Gd _N	16,0	5,73	12,8	17,3	1,04	1,72	4,69	0,53	0,44	0,21	0,29	0,34	0,23	0,34	0,48	0,41
Sm _N /La _N	6,36	0,88	1,19	3,36	0,20	0,32	0,30	0,24	0,24	0,40	0,35	0,35	0,23	0,38	0,43	0,43

Примечание. Содержание оксидов определено с помощью электронного микрозонда.

Note. The content of oxides are defined on the electronic microprobe.

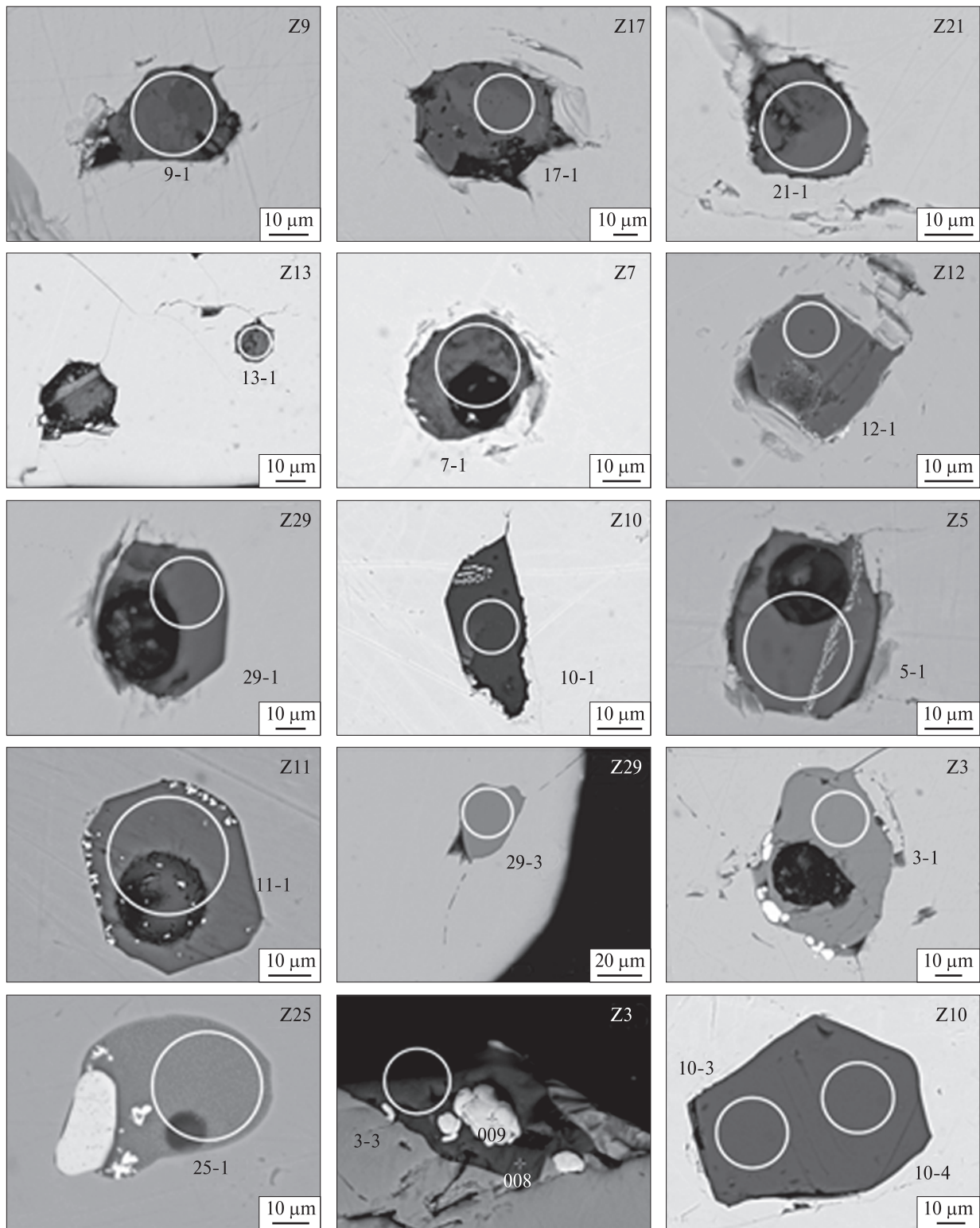


Рис. 3. Расплавные включения в цирконе из Азовского месторождения с обозначенными кратерами ионного зонда (белые кружки). Черные круги внутри включений — следы газовых пузырьков. BSE-изображение

Fig. 3. The melt inclusions in zircon from the Azov deposit with marked ion probe craters (white circles). Black circles inside the inclusions are traces of gas bubbles. BSE-image

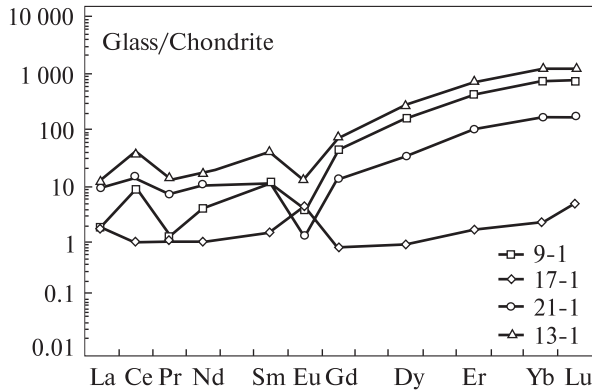


Рис. 4. Спектры распределения REE в содержимом взорванных ранних включений кислого состава. Здесь и далее номера на рисунке соответствуют номерам кратеров на рис. 3 и анализам в табл. 2

Fig. 4. The REE distribution spectra in the contents of exploded early inclusions of acid composition. Here and below the numbers in the figure correspond to the crater numbers in Fig. 3 and analysis in Table 2

женных ближе к периферии кристалла, содержит меньшее количество SiO₂. Поскольку утверждение базируется на находке двух кристаллов циркона, в которых относительно старшие включения — кислого состава, а более молодые — основного, трудно утверждать насколько оно обоснованно для всего комплекса пород месторождения. Следует подчеркнуть, что в образовании кислых и основных пород Азовского месторождения важная роль отводится ликвации, на проявление которой одно-

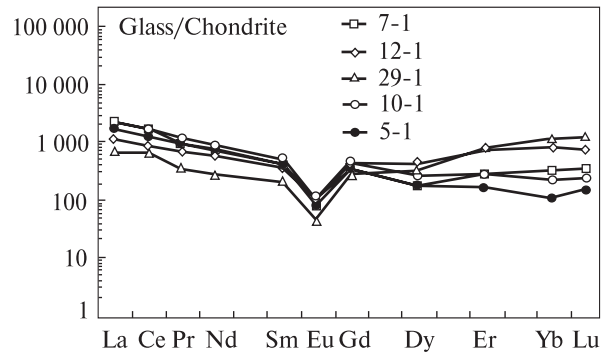


Рис. 5. Спектры распределения REE в стекле ранних включений кислого состава искусственной закалки

Fig. 5. The REE distribution spectra in glass artificial quenching early inclusions of acid composition

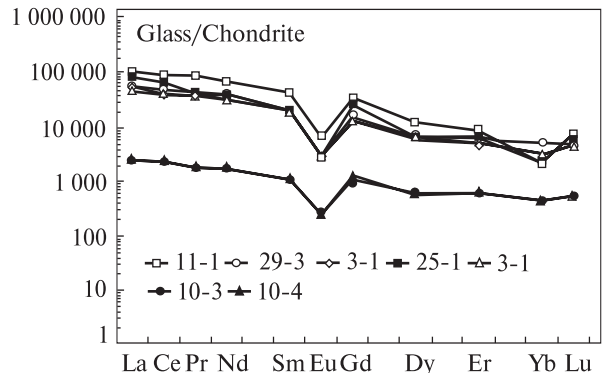


Рис. 6. Спектры распределения REE в стекле поздних включений основного состава

Fig. 6. The REE distribution spectra in glass the late inclusions of the basic composition

Таблица 3. Коэффициенты распределения Kd циркон / расплав для редкоземельных элементов

Table 3. The distribution coefficient Kd zircon / melt for REE

Компонент	Ранние включения кислого состава										Поздние включения	
	Природная закалка										Искусственная	
	9-1	17-1	21-1	13-1	7-1	12-1	29-1	10-1	5-1	11-1	29-3	
La	0,087085	0,163425	0,307550	0,006518	0,099908	0,000073	0,000514	0,000152	0,000156	0,000001	0,000040	
Ce	1,556602	12,62038	0,716993	0,219497	0,163011	0,013745	0,058908	0,003611	0,006473	0,000258	0,000244	
Pr	3,547929	1,017341	0,357648	0,021773	0,140511	0,001629	0,008739	0,000361	0,000252	0,000023	0,000073	
Nd	4,714906	3,543933	0,354747	0,041860	0,232066	0,007938	0,034322	0,001148	0,001020	0,000104	0,000173	
Sm	7,723819	12,87039	1,069898	0,114356	0,325347	0,061318	0,276591	0,010310	0,013932	0,000971	0,001750	
Eu	7,618147	1,372815	3,597465	0,146111	0,321572	0,082780	0,411986	0,025882	0,016729	0,002426	0,003710	
Gd	6,602582	87,66947	4,008903	0,342123	0,909336	0,197983	0,759482	0,041367	0,061135	0,004571	0,007062	
Dy	4,881319	246,2923	4,802063	0,381949	2,777399	0,590938	1,585952	0,262032	0,404941	0,035809	0,049102	
Er	4,698727	377,4090	5,079338	0,443321	4,337888	1,009560	1,914399	0,777710	1,543231	0,142504	0,154000	
Yb	3,746820	432,2608	4,649949	0,424932	6,242115	1,448443	1,849825	1,827760	3,981675	0,830218	0,322942	
Lu	4,049963	228,6574	4,966736	0,483966	5,676790	1,658045	1,796775	1,549843	2,794927	0,245678	0,358243	

Примечание. Нумерация значений Kd соответствует нумерации включений.

Note. The numbering of Kd values corresponds to the numbering of inclusions.

значно указывает образование стекол кислого и основного состава в первичном расплавленном включении в цирконе [18].

Термометрия расплавленных включений. Поскольку кристаллы циркона огранены гранями призмы {110}, а отрицательные кристаллы-включения — преимущественно гранями призмы {100}, в проходящем свете расплавленные включения выглядят полупрозрачными из-за почти полного внутреннего отражения лучей [4]. Газовый пузырек в расплаве на темном фоне полости включения становится заметным при температуре около 1000 °С. Поскольку при повышении температуры он обычно не уменьшается в объеме, а даже может увеличиваться, что свидетельствует о потере включением герметичности выше 1000 °С, измеренные температуры гомогенизации включений — 1250—1160 °С [8], вероятно, являются завышенными.

Важная информация о температуре кристаллизации циркона получена по температуре ликвации расплава во включении [37, 38]. В одном из первичных включений после нагрева до 1000—1030 °С и последующей закалки образовалось два типа стекол: 1) более кислого состава (преобладающее) и 2) железистое основного состава. Из этого следует, что температура захвата гомогенного расплава была никак не ниже температуры закалки, т. е. несколько выше 1000—1030 °С. Значения температуры, полученные расчетным путем [39], существенно ниже (табл. 1).

Состав расплавленных включений. Предыдущие определения химического состава содержимого первичных расплавленных включений в цирконе показали наличие двух типов стекол: обогащенных SiO₂ и богатых Fe [3]. Два стекла, образовавшиеся при ликвации расплава включения, имели контрастный состав [18, 38]. Одно из стекол, занимающее ~80—85 % объема включения, было с высоким содержанием (данные двух анализов, WDS, мас. %): SiO₂ (62,61 и 67,42) и низким — FeO (1,95 и 3,37). Концентрация других компонентов: TiO₂ (0,03 и 0,08), Al₂O₃ (14,61 и 11,92), MgO (0,32 и 0,38), Mn (0,02 и 0,04), Ca (2,34 и 0,93), K₂O (3,40 и 4,12), Na₂O (2,34 и 2,59). Другое стекло по данным трех анализов содержало SiO₂ (29,63—37,15), FeO (36,75—51,05), TiO₂ (0,21—0,50), Al₂O₃ (9,44—11,67), MgO (0,43—5,03), MnO (0,10—0,65), CaO (0,46—0,92), Na₂O (1,92—2,91), K₂O (1,39—2,78), F (0,15—0,31) Cl (0,13—0,15), REE₂O₃ (0,16—0,56). Показательно, что в стекле ультраосновного состава обнаружены повышенные содержания редкоземельных элементов. По соотношению объемов двух фаз (точнее их площадей на шлифованной плоскости включения) оценен исходный состав расплава включения до ликвации. Возможность ликвации такого типа расплава подтверждена экспериментально [12]: в системе K₂O—FeO—Al₂O₃—SiO₂ известна область стабильной несмешиваемости, в которой существуют две несмешивающиеся жидкости — богатая железом и богатая кремнеземом. На псевдотройной диаграмме SiO₂ — CaO + MgO + FeO + TiO₂ + P₂O₅ — Na₂O + K₂O + Al₂O₃ сосуществующие стекла в цирконе Азовского месторождения расположены вблизи сосуществующих стекол в лунных базальтах и других породах.

В ходе этого исследования в одном из включений впервые установлено стекло ультраосновного состава (SiO₂ ~ 42 мас. %) с большим количеством LREE (LREE₂O₃ около 19 мас. %, данные EDS) и Zr (ZrO₂ около 10 мас. %). При этом содержание Y в стекле ниже порога обнаружения электронным микрозондом (табл. 2). Стекло, полученное вследствие искусственной закалки (общее время нагревания 12 ч, температура закалки 1020 °С), содержит минералы-спутники — кристалл бритолита и микровключения бадделеита ("розочки" белого цвета) (рис. 3, обр. Z25, точка 25-1). В сосуществующем со стеклом бритолите обнаружено до 4,5 мас. % Y₂O₃, в стекле расплавленного

основного состава				Kd (Thomas et al. [34, 35])		
закалка				Природная закалка	QIC	TR
3-1	25-1	3-3	10-3			
0,000009	0,218762	0,001453	0,000235	0,05	0,03	
0,000391	0,314230	0,002529	0,004925	0,99	0,62	
0,000046	0,259821	0,001589	0,000289	N. d.	N. d.	
0,000179	0,279686	0,001622	0,000627	0,50	0,25	
0,001827	0,389058	0,002439	0,005721	3,56	2,37	
0,004095	0,425803	0,003434	0,008458	N. d.	N. d.	
0,009346	0,521683	0,005921	0,019565	N. d.	N. d.	
0,056080	0,460031	0,026800	0,125409	22,45	26,44	
0,202328	0,552819	0,095382	0,378338	52,72	31,61	
0,504938	0,864366	0,250905	0,926366	40,63	37,10	
0,380626	0,714881	0,183826	0,808024	N. d.	N. d.	

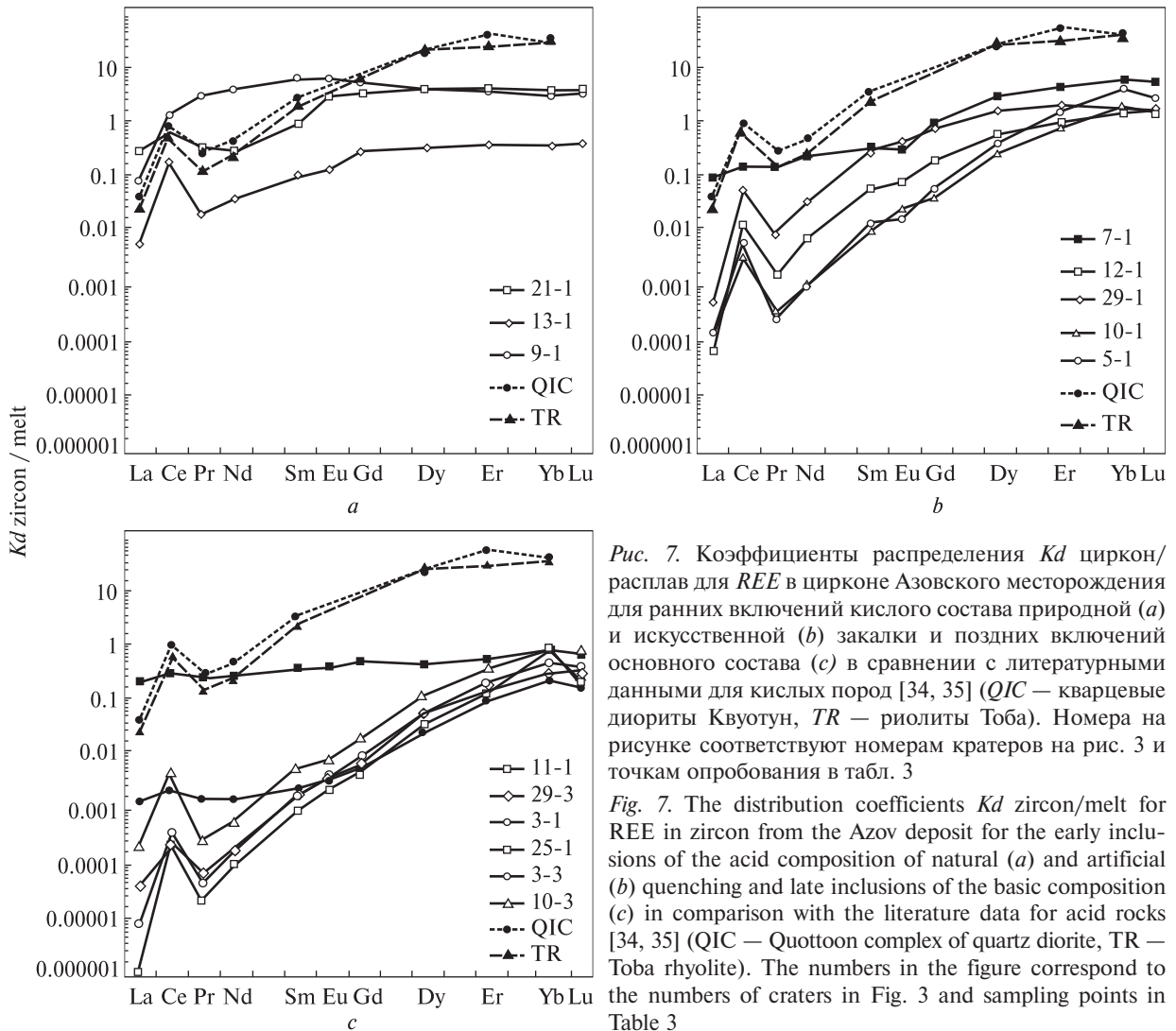


Рис. 7. Коэффициенты распределения Kd циркон/расплав для REE в цирконе Азовского месторождения для ранних включений кислого состава природной (а) и искусственной (б) закалки и поздних включений основного состава (с) в сравнении с литературными данными для кислых пород [34, 35] (QIC — кварцевые диориты Квотун, TR — риолиты Тоба). Номера на рисунке соответствуют номерам кратеров на рис. 3 и точкам опробования в табл. 3

Fig. 7. The distribution coefficients Kd zircon/melt for REE in zircon from the Azov deposit for the early inclusions of the acid composition of natural (a) and artificial (b) quenching and late inclusions of the basic composition (c) in comparison with the literature data for acid rocks [34, 35] (QIC — Quottoon complex of quartz diorite, TR — Toba rhyolite). The numbers in the figure correspond to the numbers of craters in Fig. 3 and sampling points in Table 3

включения — ниже порога обнаружения электронным микросондом. Ничтожное содержание Y в стекле свидетельствует в пользу отсутствия существенного расплавления бритолита в ультраосновном расплаве при температуре закалки. Химический состав изученного стекла соответствует основному расплаву, образовавшемуся при ликвации изначально однородной магмы, который предположительно претерпел изменения. Вероятнее всего, в процессе кристаллизации он обогащался REE и Zr; т. е. концентрация этих элементов в ликвате превышала концентрацию насыщения относительно бритолита и циркона. Предполагается и другое объяснение: установленная особенность химического состава стекла может быть вызвана способностью щелочного силикатного расплава, в присутствии водного или щелочного флюида, ликвидировать на две жидко-

сти — алюмосиликатную, доминирующую по массе, и обогащенную несовместимыми элементами с примесью силикатной составляющей [15, 33].

Геохимия расплавных включений. По содержанию петрогенных элементов и относительному положению в кристалле расплавные включения в цирконе делятся на две группы: ранние включения кислого состава и поздние включения основного состава (табл. 2).

Среди *ранних включений* кислого состава в зависимости от методики исследования целесообразно выделить две подгруппы: расплавные включения, испытавшие естественное взрывание (рис. 3, кратеры 9-1, 17-1, 21-1, 13-1) и подвергшиеся искусственной закалке (рис. 3, кратеры 7-1, 5-1, 12-1, 29-1). Первые окружены ореолами растрескивания, температура их естественного нагрева должна была превы-

шать температуру консервации. Обычно взорванные расплавные включения в цирконе Азовского месторождения представлены стеклом [3], но среди них есть и раскристаллизованные.

Состав ранних расплавных включений естественного нагрева соответствует смеси из преобладающего калиевого полевого шпата с подчиненным количеством альбита (не более 15–20 % по площади) и фемического минерала. Выяснить распределение редких и редкоземельных элементов на ионном микрозонде отдельно для каждого минерала не представляется возможным, поэтому приведенные в табл. 2 данные для этой подгруппы являются интегрированными. Содержание *REE*, по данным четырех определений, значительно варьирует — от 3 до 480 *ppm*, при этом спектры слабо дифференцированы с увеличением содержания от легких к тяжелым *REE* (рис. 4). Для трех включений установлена слабая положительная Се-аномалия и четко выраженная отрицательная Еu-аномалия, в одном включении — Се-аномалия слабая отрицательная, Еu-аномалия — положительная. Содержание редких элементов во включениях естественной закалки, по сравнению с ранними включениями кислого состава искусственной закалки, невысоко, за исключением Li и Ве. Не выделяются они также по содержанию летучих компонентов. Варьирующее в этих включениях содержание Hf, достигающее 11633 *ppm* и коррелирующее с содержанием U и Y, вероятно связано с процессом переуравновешивания вскрытых при взрывании включений. Одна из фаз во включении естественной закалки показала аномально высокое количество F и соответствующее ему количество Са. Возможно, включение содержало флюорит. Поскольку фторид кальция — более поздний минерал, циркон не мог захватить флюорит в качестве ксеногенной фазы. Вероятнее, флюорит образовался внутри включения из расплава, сильно пересыщенного фтором, что вполне естественно для месторождения [7, 10].

Ранние включения кислого состава, подвергшиеся искусственной закалке (745 °С для точки анализа 7-1, 1000 °С для 5-1 и 12-1; 1250 °С для 29-1), содержат 62,7–66,8 мас. % SiO₂ (табл. 2). В отличие от содержимого взорванных включений в них больше СаО и FeO, а Na₂O и K₂O значительно меньше (в сумме ~9–10 мас. %).

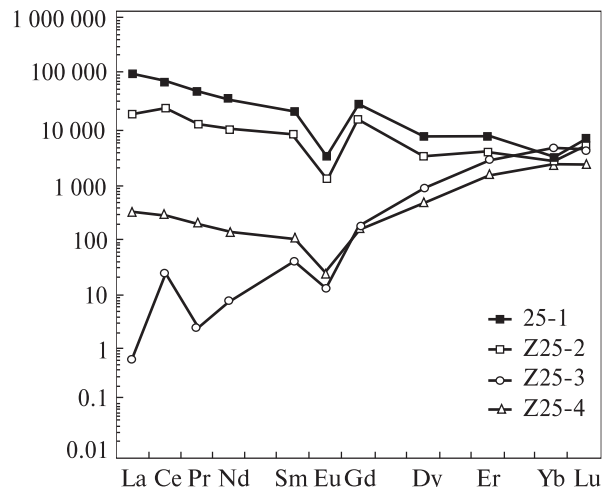


Рис. 8. Спектры распределения *REE* в цирконе Z25 (точки Z25-2, Z25-3, Z25-4) и стекле расплавного включения в нем (25-1)

Fig. 8. The REE distribution spectra in zircon Z25 (points Z25-2, Z25-3, Z25-4) and in the glass melt inclusion in it (25-1)

Спектры распределения *REE* в стекле в целом повторяют друг друга, несколько отличаюсь в области тяжелых *REE* (рис. 5). Суммарное среднее содержание *REE* составляет около 1900 *ppm*. Характерна отрицательная Еu-аномалия (Eu/Eu^* в среднем 0,21). Содержание P, Са, Ti, Sr, Nb, Ва, по сравнению с включениями естественной закалки выше, а Li и, особенно, Ве меньше. Содержание воды остается примерно на том же уровне, зато увеличивается вклад F (в среднем 5740 *ppm*) и Cl (около 900 *ppm*) в содержание летучих компонентов.

Поздние расплавные включения принципиально отличаются пониженным содержанием кремнезема (до 36 мас. %) и щелочей, повышенным — FeO, СаО, ZrO₂ и *LREE* (табл. 2). Крупное (до 40 мкм в поперечнике) позднее включение (точки 10-3 и 10-4) является стеклом естественной закалки. Оно отличается повышенным, до 52,3 мас. %, содержанием кремнезема и пониженным содержанием *REE* (в среднем 3900 *ppm*). По содержанию других элементов это включение не обнаруживает значительного отличия от стекол искусственной закалки. Максимальное содержание *REE* (в среднем 91 500 *ppm*) установлено в поздних включениях искусственной закалки. Спектры *REE* для этой подгруппы включений повторяют друг друга, они четко дифференцированы с понижением от легких к тяжелым *REE* и имеют отрицательную Еu-аномалию (Eu/Eu^* в среднем 0,17). Спектры *REE* для включения

естественной закалки (рис. 6, точки 10-3 и 10-4) повторяют конфигурацию спектров для стекол искусственной закалки, но расположены на полтора порядка хондритовых отношений ниже.

По сравнению с ранними стеклами кислого состава искусственной закалки, поздние включения основного состава отличаются резко повышенным содержанием Р, Са, Y, Th и пониженным содержанием Nb, Li, В и воды (табл. 2).

Коэффициенты распределения циркон/расплав. К настоящему времени имеются ограниченные данные по коэффициентам распределения Kd циркон/расплав для редкоземельных и редких элементов, полученные путем непосредственного исследования состава расплавных включений в цирконе [24, 34, 35], преимущественно в фенокристах эффузивных пород, поскольку первичные расплавные включения силикатного стекла встречаются в цирконе интрузивных пород крайне редко [26] и их исследование сопряжено с многочисленными трудностями. Лабораторные эксперименты по определению Kd циркон/расплав в целом показали сопоставимость полученных значений с Kd , установленными по природным парам фенокрист циркона/матрица из эффузивов. Однако полученные экспериментальные данные, скорее всего, отражают неравновесное распределение редких элементов между кристаллом и расплавом, как следствие быстрого роста циркона в процессе лабораторного эксперимента [28]. Иногда в целях петрологического моделирования экспериментально определенные Kd циркон/расплав подменяют коэффициентами распределения для редких элементов Kd циркон/порода в целом [30]. Неоднозначность использования таких коэффициентов подробно рассмотрена в обзорной работе [34].

По пятнадцати парным анализам циркон – включение были рассчитаны значения Kd циркон/расплав для REE (табл. 3) и сопоставлены с Kd для циркона из кварцевых диоритов комплекса Квуотун и риолитов Тоба [34, 35]. Значения Kd для ранних включений естественной закалки в цирконе из Азовского месторождения в наибольшей степени соответствуют уровню экспериментально определенных значений Kd для циркона из диоритов и риолитов (рис. 7, а). Однако невозпроизводимость спектров Kd для разных включений и их нарушенная герметичность при естественном взрывании не позволяют в полной мере использовать

эту группу значений Kd для оценки состава расплава, равновесного с цирконом.

Для ранних включений искусственной закалки (рис. 7, б) установлено, что значения Kd для циркона из Азовского месторождения в десятки раз ниже, чем для циркона из кислых пород в целом (табл. 3). Для поздних включений основного состава различие Kd становится еще более существенным — до более двух порядков для всего спектра REE (рис. 7, с). Повторяемость большей части спектров Kd циркон/расплав для обеих групп расплавных включений и наличие положительной Се-аномалии (рис. 7, б, с) указывает на равновесную кристаллизацию циркона из сиенитового расплава Азовского месторождения. Крайне низкие, по сравнению с литературными данными, значения Kd циркон/расплав свидетельствуют, что в процессе эволюции магматического расплава содержание REE в нем возрастало. Подтверждает это сосуществование во включениях искусственной закалки (рис. 3, обр. Z-25) стекла и бритолита, представляющего собой ксеногенную фазу. Следовательно, расплав включения был насыщен относительно компонентов ($LREE$, Zr, Y), входящих в состав бритолита. Поэтому в рассматриваемом случае содержание REE в стекле включения до 9,5 мас. % (по данным ионного микрозонда) и $LREE_2O_3$ до 19,2 мас. % (по данным электронного микрозонда) будет отвечать концентрации REE в сосуществующем с цирконом расплаве.

На графике с Kd циркон/расплав особое внимание привлекают спектры, выположенные в области легких REE , — образцы 7-1 (рис. 7, б) и 25-1 (рис. 7, с). Спектр Kd для включения 25-1 с бритолитом, рассмотренного выше, уникален тем, что расположен практически горизонтально на уровне 0,2—0,9 (табл. 3). Если свести на один график спектры распределения REE в стекле включения 25-1 и граничащем с ним цирконе Z25-2, очевидной станет повторяемость конфигурации спектров REE при некотором различии уровня содержания (рис. 8). Дополнительно был проанализирован состав циркона на значительном удалении от границ расплавного включения — в центре кристалла (рис. 1, точка Z25-3) и в краевой части (точка Z25-4). Только в центральной части кристалла спектр распределения REE имеет типичный для магматического циркона вид с увеличением содержания от легких к тяжелым REE , положительной Се- и отрицательной Eu-

аномалией. Маловероятно, что такое значительное различие в составе циркона вызвано диффузией из обогащенного этими элементами расплавленного включения после его захвата цирконом. Возможно, что аномальное, фиксируемое по кристаллизации бритолита, пересыщение *REE* расплава, сосуществующего с цирконом на поздних этапах его кристаллизации, привело к наследованию цирконом *REE* состава расплава. Этот эффект наследования *REE* описан при метасоматическом замещении одного минерала другим (например, граната амфиболом или наоборот [13]). При этом спектр распределения *REE* в минерале, который наследует "чужой" спектр, принципиально отличается от так называемого типичного спектра, который должен быть в этом минерале согласно законам кристаллохимии, и повторяет спектр распределения в минерале-предшественнике. Этот эффект не наблюдается для центральной части кристалла циркона Z25, когда в начале кристаллизации циркона сосуществующий расплав еще не был пересыщен *REE*.

Выводы. Результаты впервые проведенного изучения геохимии расплавленных включений в цирконе из Азовского Zr-*REE* месторождения приводят к таким выводам:

1. Обнаружены две группы первичных расплавленных включений, различающиеся по содержанию главных, редких и редкоземельных элементов: ранние кислого состава и поздние основного состава. При образовании основных и кислых пород месторождения важную роль могла сыграть ликвация.

2. Ранние включения кислого состава, по сравнению с поздними, содержат значительно

меньше Fe, Ca, *REE*, Y, Zr, P, Th. Минимальное содержание редких элементов установлено для ранних естественно взорванных включений, содержимое которых было расплавлено под воздействием высокотермобарических потоков CO₂-флюида. Скорость остывания расплава включения была достаточной для его кристаллизации. Включения содержат калиевый полевой шпат с подчиненным количеством альбита и фемического минерала.

3. Для обеих групп расплавленных включений определены коэффициенты распределения *Kd* циркон/расплав для редкоземельных элементов. Значения *Kd* для циркона из Азовского месторождения значительно (в десятки и сотни раз) ниже, чем имеющиеся данные для циркона из магматических кислых пород.

4. Выявлено, что при становлении Азовского месторождения на последних этапах кристаллизации циркона, когда расплав ультраосновного состава пересыщался несовместимыми элементами (*REE* — до 9,5; Zr — 7—8 мас. %), циркон наследует состав *REE* расплава: формы спектров *REE* циркона и сингенетичного к нему стекла первичного включения идентичны, отличаясь лишь их содержанием.

Авторы выражают благодарность С.Г. Симакину и Е.В. Потапову (Ярославский филиал Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН, РФ) за проведенные аналитические работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-05-00125 и 17-35-50001).

Исследование геохимии циркона осуществлено в рамках темы НИР ИГГД РАН № 0153-2019-0002.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакуменко И.Т. Расплавленные включения, их типы и термометрические методы исследования. *Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплава*. Новосибирск: Наука, 1975. С. 33—54.
2. Возняк Д.К. Мікрровключення і реконструкція умов ендогенного мінералоутворення. Київ: Наук. думка, 2007. 280 с.
3. Возняк Д.К., Мельников В.С., Павлишин В.И., Кульчицкая А.А. К условиям образования Азовского цирконий-редкоземельного месторождения (по флюидным включениям в цирконе рудной зоны). *Геологія і магматизм докембрію Українського щита* / Ред. М.П. Щербак; НАН України. Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення. Київ, 2000. С. 140—143.
4. Возняк Д.К., Соболев В.Б., Кульчицька Г.О., Бельський В.М., Галабурда Ю.А. Вміст цирконію і рідкісних земель у природно й експериментально загартованих стеклах первинних магматичних включень у цирконі рудної зони Азовського Zr-*REE* родовища (Приазовський мегаблок Українського щита). *Допов. НАН України*. 2012. № 3. С. 111—117.
5. Волкова Т.П., Стрекозов С.Н., Васильченко В.В., Багрий И.Д. Геохимические особенности Азовского редкометального месторождения. *Геол. журн.* 2001. № 4. С. 102—109.
6. Кривдик С.Г., Загнитко В.Н., Стрекозов С.Н. Редкоземельно-цирконийносные сиениты Украинского щита *Геохимия магматических пород*: Сб. ст. М., 2000. С. 83—85.

7. Мельников В.С., Возняк Д.К. Ликвация силикатного расплава на Азовском цирконий-редкоземельном месторождении (Восточное Приазовье, Украина). *Щелочной магматизм Земли*. Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ (С.-Петербург, 23–26 мая 2008 г.). СПб., 2008. С. 108–110.
8. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е., Гурский Д.С., Кульчицкая А.А., Стрекозов С.Н. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности. *Минерал. журн.* 2000. **22**, № 1. С. 42–61.
9. Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Псевдоморфное замещение бритолита Азовского цирконий-редкоземельного месторождения: роль метамиктности и метасоматоза. *Минерал. журн.* 2010. **32**, № 3. С. 11–21.
10. Мельников В.С., Козарь Н.А., Стрекозов С.Н. Генетическая модель Азовского месторождения (петрологический и геохимический аспекты). *Щелочной магматизм Земли и его рудоносность*. Материалы докл. Междунар. (СНГ) сов. (Донецк, 10–16 сент. 2007 г.). Киев, 2007. С. 177–182.
11. Панов Б.С., Панов Ю.Б. Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита. *Минерал. журн.* 2000. **22**, № 1. С. 81–86.
12. Реддер Э. Ликвация силикатных магм. *Эволюция изверженных пород*. М.: Мир, 1983. С. 24–66.
13. Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 2005. 147 с.
14. Скублов С.Г., Ли С.-Х. Аномальная геохимия циркона из Ястребецкого редкометалльного месторождения (SIMS- и TOF-исследование). *Зап. Горного института*. 2016. **222**. С. 798–802.
15. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: Ун-т кн. дом, 2017. 238 с.
16. Чупин В.П., Ветрин В.Р., Родионов Н.В., Матуков Д.И., Бережная Н.Г., Сергеев С.А., Митрофанов Ф.П., Смирнов Ю.П. Состав расплавных включений и возраст цирконов из плагиогнейсов архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины (Балтийский щит). *Докл. РАН*. 2006. **406**, № 4. С. 533–537.
17. Чупин В.П., Сорокина Г.А., Ветрин В.Р. О происхождении циркона из плагиогнейсов архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины (термобарогеохимические данные). *Вестник Мурм. ГТУ*. 2007. **10**, № 1. С. 80–87.
18. Шеремет Е.М., Мельников В.С., Стрекозов С.Н., Козарь Н.А., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Кривдик С.Г., Бородин Б.В., Волкова Т.П., Седова Е.В., Омельченко А.А., Николаев И.Ю., Николаев Ю.И., Сетая Л.Д., Агаркова Н.Г., Гречановская Е.Е., Фоций Н.В., Екатериненко В.Н. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, руды, комплексные критерии поисков, проблемы эксплуатации). Донецк: Ноулидж, 2012. 374 с.
19. Щербяков И.Б. Петрология Украинского щита. Львов: ЗУКЦ, 2005. 366 с.
20. Andreeva I.A. Genesis and mechanisms of formation of rare-metal peralkaline granites of the Khaldzan Buregtey massif, Mongolia: Evidence from melt inclusions. *Petrology*. 2016. **24**, № 5. P. 462–476.
21. Aranovich L.Ya., Prokofiev V.Yu., Pertsev A.N., Bortnikov N.S., Ageeva O.A., Bel'tenev V.E., Borisovsky S.E., Simakin S.G. Composition and origin of a K₂O-rich granite melt in the Mid-Atlantic Ridge, 13°34'N: Evidence from the analysis of melt inclusions and minerals of the gabbro-plagiogranite association. *Doklady Earth Sci.* 2015. **460**, № 2. P. 174–178.
22. Chupin S.V., Chupin V.P., Barton J.M., Barton E.S. Archean melt inclusions in zircons from quartzite and granitic orthogneiss from South Africa: magma compositions and probable sources of protoliths. *Europ. J. Mineral.* 1998. **10**. P. 1241–1251.
23. Chupin V.P., Vetrin V.R., Rodionov N.V., Matukov D.I., Berezhnaya N.G., Sergeev S.A., Mitrofanov F.P., Sмирнов Ю.П. Composition of melt inclusions and age of zircons from plagiogneisses of the Archean Complex in the Kola superdeep borehole, Baltic Shield. *Doklady Earth Sci.* 2006. **406**, № 4. P. 153–157.
24. Claiborne L.L., Miller C.F., Gualda G.A., Carley T.L., Covey A.K., Wooden J.L., Fleming M.A. Zircon as magma monitor: robust, temperature dependent partition coefficients from glass and zircon surface and rim measurements from natural systems. In: *Microstructural Geochronology: Planetary Records Down to Atom Scale. Geophysical Monograph*, 232. 2017. P. 3–33.
25. Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G. Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochemistry Intern.* 2008. **46**, № 9. P. 912–927.
26. Frezzotti M.L. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos*. 2001. **55**. P. 273–299.
27. Levashova E.V., Skublov S.G., Alekseev V.I., Li X.H., Krivdik S.G., Voznyak D.K., Kulchitskaya A.A. Zircon geochemistry and U-Pb age at rare metal deposits of syenite in the Ukrainian Shield. *Geology of Ore Deposits*. 2016. **58**, № 3. P. 239–262.
28. Luo Y., Ayers J.C. Experimental measurements of zircon/melt trace-element partition coefficients. *Geochim. et cosmochim. acta*. **73**. P. 3656–3679.
29. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 1995. **120**. P. 223–253.
30. Nardi L.V.S., Formoso M.L.L., Müller I.F., Fontana E., Jarvis K., Lamarão C. Zircon/rock partition coefficients of REEs, Y, Th, U, Nb and Ta in granitic rocks: Uses for provenance and mineral exploration purposes. *Chem. Geol.* 2013. **335**. P. 1–7.
31. Portnyagin M., Hoernle K., Plechov P., Mironov N., Khubunaya S. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H₂O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. **255**. P. 53–69.

32. Sobolev A.V. Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information. *Petrology*. 1996. **4**, № 3. P. 209—220.
33. Suk N.I. Experimental study of liquid immiscibility in the fluid-magmatic silicate systems containing Ti, Nb, Sr, REE and Zr. *Petrology*. 2012. **20**, № 2. P. 138—146.
34. Thomas J.B., Bodnar R.J., Shimizu N., Chesner C.A. Melt inclusions in zircon. *Rev. Miner. Geochem.* 2003. **53**. P. 63—87.
35. 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. et cosmochim. acta*. 2002. **66**. P. 2887—2901.
36. Voznyak D.K., Chernysh D.S., Melnikov V.S., Ostapenko S.S. Baddeleyite segregations in zircon of the Azov zirconium-rare-earth deposit (Ukrainian Shield). *Mineralogia*. 2013. **44**, № 3—4. P. 125—131.
37. Voznyak D., Kulchytska G., Vyshnevskiy O., Ostapenko S. Sing of magma liquation in minerals of the Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shield). *Alkaline rocks: petrology mineralogy, geochemistry*. Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewich, Kyiv 19—21 Sept., 2010, M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine. Kyiv, 2010. P. 67—68.
38. Voznyak D.K., Melnikov V.S., Chernysh D.S., Ostapenko S.S. Influence of CO₂-fluid flows on forming of Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shield). *III Biennial Conf. of Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI III) and XIV Intern. Conf. on Terobarogeochemistry (TBG XIV)*, Novosibirsk, 15—20 Sept. 2010. RAS, Siberian Branch, V.S. Sobolev Inst. of Geology and Mineralogy. Novosibirsk: Publ. House of SB RAS, 2010. P. 260—261.
39. Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contribs Mineral. and Petrol.* 2006. **151**. P. 413—433.

Поступила 31.01.2019

REFERENCES

1. Bakumenko, I.T. (1975), *Magmatogenic crystallization: melt inclusion data*, Nauka, Novosibirsk, RU, pp. 33-54.
2. Voznyak, D.K. (2007), *Microinclusions and reconstruction of the conditions of the endogenous mineral formation*. Nauk. dumka, Kyiv, UA, 280 p.
3. Voznyak, D.K., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I. and Kulchytska, H.O. (2000), *Geology and Magmatism of Precambrian of the Ukrainian Shield*, M.P. Semenenko IGMOF of the NAS of Ukraine, Kyiv, UA, pp. 140-143.
4. Voznyak, D.K., Sobolev, V.B., Kulchytska, H.O., Belskyi, V.M. and Galaburda, Yu.A. (2012), *Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 111-117.
5. Volkova, T.P., Strekozov, S.N., Vasil'chenko, V.V. and Bagriy, I.D. (2001), *Geol. zhurn.*, No. 4, Kyiv, UA, pp. 102-109.
6. Kryvdik, S.G., Zagnitko, V.N. and Strekozov, S.N. (2000), *Geochemistry of Magmatic Rocks: collection of articles*, Moscow, RU, pp. 83-85.
7. Melnikov, V.S. and Voznyak, D.K. (2008), *Materyaly XXV Vseros. sem. s uchastyem stran SNG St. Petersburg, May, 23-26*, St. Petersburg, RU, pp. 108-110.
8. Melnikov, V.S., Voznyak, D.K., Grechanovskaya, E.E., Gursky, D.S., Kulchytska, H.O. and Strekozov, S.N. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 22, No. 1, Kyiv, UA, pp. 42-61.
9. Melnikov, V.S. and Grechanovskaya, E.E. (2010), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 32, No. 3. Kyiv, UA, pp. 11-21.
10. Melnikov, V.S., Kozar, N.A. and Strekozov, S.N. (2007), *Materialy dokl. Mezhdunar. (stran SNG) sov., Donetsk, 10-16 sent. 2007*, Kyiv, UA, pp. 177-182.
11. Panov, B.S. and Panov, Yu.B. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 22, No. 1, Kyiv, UA, pp. 81-86.
12. Redder, Je. (1983), *The evolution of igneous rocks*, in Joder, X. (ed.), Mir, Moscow, RU, pp. 24-66.
13. Skublov, S.G. (2005), *Geochemistry of Rare-Earth Elements in the Rock-Forming Metamorphic Minerals*, Nauka, St. Petersburg: RU, 147 p.
14. Skublov, S.G. and Li, X.-H. (2016), *Zapiski Gornogo Instituta*, Vol. 222, St. Petersburg, RU, pp. 798-802.
15. Suk, N.I. (2017), *Liquid immiscibility in the alkaline magmatic systems*, Universitetskaya Kniga, Moscow, RU, 238 p.
16. Chupin, V.P., Vetrin, V.R., Rodionov, N.V., Matukov, D.I., Berezhnaya, N.G., Sergeev, S.A., Mitrofanov, F.P. and Smirnov, Yu.P. (2006), *Doklady Earth Sci.*, Vol. 406, No. 4, RU, pp. 533-537.
17. Chupin, V.P., Sorokina, G.A. and Vetrin, V.R. (2007), *Vestnik of MGTU*, Vol. 10, No. 1, Murmansk, RU, pp. 80-87.
18. Sheremet, E.M., Melnikov, V.S., Strekozov, S.N., Kozar, N.A., Voznyak, D.K., Kulchytska, H.O., Kryvdik, S.G., Borodnyia, B.V., Volkova, T.P., Sedova, E.V., Omelchenko, A.A., Nikolaev, I.Yu., Nikolaev, Yu.I., Setaya, L.D., Agarkova, N.G., Grechanovskaya, E.E., Foshchii, N.V. and Ekaterinenko, V.N. (2012), *The Azov rare-earth deposit of the Azov Sea region megablock of Ukrainian Shield (geology, mineralogy, geochemistry, genesis, ores, integrated exploration criteria, problems of exploitation)*, Noulidzh press, Donetsk, UA, 374 p.
19. Scherbakov, I.B. (2005), *Petrology of the Ukrainian Shield*, ZUKC press, Lviv, UA, 366 p.
20. Andreeva, I.A. (2016), *Petrology*, Vol. 24, No. 5, Moscow, RU, pp. 462-476.
21. Aranovich, L.Ya., Prokofiev, V.Yu., Pertsev, A.N., Bortnikov, N.S., Ageeva, O.A., Bel'tenev, V.E., Borisovsky, S.E. and Simakin, S.G. (2015), *Doklady Earth Sci.*, Vol. 460, No. 2, RU, pp. 174-178.
22. Chupin, S.V., Chupin, V.P., Barton, J.M. and Barton, E.S. (1998), *Europ. J. Mineral.*, Vol. 10, pp. 1241-1251.
23. Chupin, V.P., Vetrin, V.R., Rodionov, N.V., Matukov, D.I., Berezhnaya, N.G., Sergeev, S.A., Mitrofanov, F.P. and Smirnov, Yu.P. (2006), *Doklady Earth Sci.*, Vol. 406, No. 4, RU, pp. 153-157.

24. Claiborne, L.L., Miller, C.F., Gualda, G.A., Carley, T.L., Covey, A.K., Wooden, J.L. and Fleming, M.A. (2017), *Microstructural Geochronology: Planetary Records Down to Atom Scale. Geophysical Monograph, 232*, pp. 3-33.
25. Fedotova, A.A., Bibikova, E.V. and Simakin, S.G. (2008), *Geochemistry Intern.*, Vol. 46, No. 9, RU, pp. 912-927.
26. Frezzotti, M.L. (2001), *Lithos*, Vol. 55, pp. 273-299.
27. Levashova, E.V., Skublov, S.G., Alekseev, V.I., Li, X.H., Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K. and Kulchitskaya, A.A. (2016), *Geology of Ore Deposits*, Vol. 58, No. 3, pp. 239-262.
28. Luo, Y. and Ayers, J.C. (2009), *Geochim. et Cosmochim. acta*, Vol. 73, pp. 3656-3679.
29. McDonough, W.F. and Sun, S.-s. (1995), *Chem. Geol.*, Vol. 120, pp. 223-253.
30. Nardi, L.V.S., Formoso, M.L.L., Müller, I.F., Fontana, E., Jarvis, K. and Lamarão, C. (2013), *Chem. Geol.*, Vol. 335, pp. 1-7.
31. Portnyagin, M., Hoernle, K., Plechov, P., Mironov, N. and Khubunaya, S. (2007), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 255, pp. 53-69.
32. Sobolev, A.V. (1996), *Petrology*, Vol. 4, No. 3, Moscow, RU, pp. 209-220.
33. Suk, N.I. (2012), *Petrology*, Vol. 20, No. 2, Moscow, RU, pp. 138-146.
34. Thomas, J.B., Bodnar, R.J., Shimizu, N. and Chesner, C.A. (2003), *Rev. Miner. Geochem.*, Vol. 53, pp. 63-87.
35. Thomas, J.B., Bodnar, R.J., Shimizu, N. and Sinha, A.K. (2002), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 66, pp. 2887-2901.
36. Voznyak, D.K., Chernysh, D.S., Melnikov, V.S. and Ostapenko, S.S. (2013), *Mineralogia*, Vol. 44, No. 3-4, Miass, RU, pp. 125-131.
37. Voznyak, D., Kulchytska, H., Vyshnevskiy, O. and Ostapenko, S. (2010), *Sci. conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewich, 19-21 Sept.*, (2010), M.P. Semenenko IGMOF of NAS of Ukraine, Kyiv, UA, pp. 67-68.
38. Voznyak, D.K., Melnikov, V.S., Chernysh, D.S. and Ostapenko, S.S. (2010), *III Biennial Conf. of Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI III) and 14th Intern. Conf. on Termobarogeochimistry (TBG XIV)*, Novosibirsk, 15-20 Sept. 2010, Russian Acad. Sci., Siberian Branch, V.S. Sobolev Inst. of Geology and Mineralogy, Publ. House of SB RAS, Novosibirsk, RU, pp. 260-261.
39. Watson, E.B., Wark, D.A. and Thomas, J.B. (2006), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 151, pp. 413-433.

Received 31.01.2019

К.В. Левашова¹, Д.К. Возняк², С.Г. Скублов^{1,3},
Т.В. Кауліна⁴, Г.О. Кульчицька², О.Л. Галанкіна¹

¹ Федеральна державна бюджетна установа науки
Інститут геології та геохронології докембрію РАН
199034, м. Санкт-Петербург, РФ, наб. Макарова, 2
E-mail: skublov@yandex.ru

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: dkvoznayak@ukr.net

³ Федер. держ. бюджет. освітня установа вищої освіти
Санкт-Петербурзький гірничий університет
199106, м. Санкт-Петербург, РФ, В.О. 21 лінія, 2

⁴ Федеральна державна бюджетна установа науки
Геологічний інститут Кольського НЦ РАН
184209, м. Апатити, РФ, вул. Ферсмана, 14

ГЕОХІМІЯ РОЗПЛАВНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ЦИРКОНІ З АЗОВСЬКОГО Zr-REE РОДОВИЩА (УКРАЇНСЬКИЙ ШИТ)

Вперше проведено локальне (іонний мікрозонд) вивчення геохімії первинних розплавних включень у цирконі з Азовського Zr-REE родовища. Серед них трапляються включення розкристалізованого розплаву, що кількісно переважають, і розтріскані включення. Останні утворилися внаслідок дії на породу потоків CO₂-флюїду, що відзначалися високими значеннями PT-параметрів. За відносним часом консервації у кристалі серед розплавних включень у цирконі виділено дві групи включень, що відрізняються за вмістом головних, рідкісних і рідкісно-земельних елементів: ранні включення кислого складу й пізні основного складу. Ранні включення кислого складу містять значно меншу, порівняно з пізніми, кількість Fe, Ca, REE, Y, Zr, P, Th. Мінімальний вміст рідкісних елементів виявлено для ранніх розтрісканих включень, що втратили герметичність під впливом потоків високо-температурних CO₂-флюїдів. Склад цих включень відповідає складу калієвого польового шпату з підпорядкованою кількістю альбіту й фемічного мінералу. Збагачення пізніх розплавних включень фтором, їх пересичення REE, Zr і Y викликано процесом ліквідації, що розділив сієнітовий розплав на дві незмішувані рідини — збагачену на залізо, несумісні елементи і фтор, і збагачену на кремнезем. Для обох груп розплавних включень визначені коефіцієнти розподілу Kd циркон/розплав для REE. Значення Kd для циркону з Азовського родовища в десятки і сотні раз

нижчі, за опубліковані дані для циркону з магматичних кислих порід. Виявлено, що на останніх стадіях становлення Азовського родовища, коли сієнітовий розплав пересичується несумісними елементами (REE, Zr, Y), циркон успадковує спектр розподілення REE в розплаві: форми спектрів REE циркону і сингенетичного до нього скла первинного включення ідентичні, відрізняючись лише за їхнім вмістом.

Ключові слова: циркон, розплавні включення, Азовське родовище, рідкісноземельні елементи, Zr-REE родовища.

*E.V. Levashova*¹, *D.K. Voznyak*², *S.G. Skublov*^{1,3},
*T.V. Kaulina*⁴, *H.O. Kulchytska*², *O.L. Galankina*¹

¹ Institute of Precambrian Geology
and Geochronology RAS

2, Makarova Emb., St. Petersburg, Russia, 199034

E-mail: skublov@yandex.ru

² M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: dkvoznyak@ukr.net

³ Saint Petersburg Mining University

2, Vasilevskiy island, 21 Line, St. Petersburg, Russia, 199106

⁴ Geological Institute Kola branch RAS

14, Fersmana Str., Apatity, Russia, 184209

GEOCHEMISTRY OF MELT INCLUSIONS IN ZIRCON FROM AZOV Zr-REE DEPOSIT (UKRAINIAN SHIELD)

A local (ion microprobe) study of the geochemistry of primary melt inclusions in zircon from the Azov Zr-REE deposit was carried out for the first time. Among them there are recrystallized inclusions that are predominant and cracked inclusions of glass. The latter were formed under the influence on the rock by the flow of CO₂-fluids that characterizes by high RT-parameters. The melt inclusions in zircon can be classified into two groups relative to time of their capture by the crystal, that are different in content of the major, trace and rare earth elements. The early inclusions are acid and late inclusions are basic in composition. Early inclusions of the acid composition contain much less Fe, Ca, REE, Y, Zr, P, Th by compared with late inclusions. The minimal content of trace elements is established for early inclusions of natural quenching, which have lost their tightness under the influence of flows of high-temperature CO₂-fluids. The composition of the recrystallized inclusions corresponds to the composition of potassium feldspar with minor admixtures of albite and femic mineral. Enrichment of late melt inclusions with fluorine, their oversaturation with REE, Zr and Y reflects the processes of liquation, which led to the separation of the syenite melt into two immiscible liquids - rich in iron, incompatible elements and fluorine, and rich in silica. The zircon / melt distribution coefficients K_d for rare-earth elements are determined for both groups of melt inclusions. The K_d values for zircon from the Azov deposit are significantly (ten to hundred times) lower than published data for zircon from magmatic acid rocks. It was revealed that at the last stages of formation of the Azov deposit, when the syenite melt being oversaturated with incompatible elements (REE, Zr, Y), zircon follows the composition of the melt - REE spectra of zircon and syngenetic primary glass inclusion are similar and differs only in their content.

Keywords: zircon, melt inclusions, Azov deposit, rare earth elements, Zr-REE deposits.