

## ЦИРКОН МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИСТОЧНИКА МАТЕРИНСКИХ РАСПЛАВОВ

Н.А. Громалова\*

В данном обзоре обобщена информация о кристалломорфологических особенностях циркона из магматических пород, его внутреннем строении, химизме кристаллической матрицы, составе включений, распределении редкоземельных элементов. Эти данные позволяют выявить дискриминантные признаки циркона, кристаллизовавшегося из магматических расплавов в различных геодинамических обстановках, разделить коровые и мантийные источники расплавов. Комплексное изучение перечисленных особенностей цирконов может быть использовано для определения РТ-условий формирования магматических пород. Концентрация отдельных элементов в цирконе значительно варьирует даже в выборках из одной и той же породы, поэтому для достоверной оценки их распределения необходимо опираться на комплекс аналитических методик. Это позволяет определить диапазон вариаций и оценить динамику распределения отдельных элементов в цирконах различного генезиса.

**Ключевые слова:** циркон, кристалломорфология, зональность, катодолюминесценция, распределение редкоземельных элементов.

**Ссылка для цитирования:** Громалова Н.А. Циркон магматических пород как индикатор условий кристаллизации и источника материнских расплавов // Жизнь Земли. Т. 44, № 2. С. 150–166. DOI:10.29003/m3024.0514-7468.2022\_44\_2/150-166.

Поступила 28.04.2022 / Принята к публикации 11.05.2022

## IGNEOUS ZIRCON AS AN INDICATOR OF CRYSTALLIZATION ENVIRONMENT AND PARENT MELT SOURCES

N.A. Gromalova, PhD

Lomonosov Moscow State University (Earth Science Museum)

This review summarizes the information on the crystallomorphological features of zircon from magmatic rocks, its internal structure, the chemistry of the crystalline matrices, the composition of inclusions, and the distribution of rare-earth elements. These data allow us to reveal the discriminant features of zircon that crystallized from magmatic melts in various geodynamic settings and to distinguish crustal and mantle sources of melts. An integrated study of the above zircons may be used to determine the PT conditions of magmatic rock formation. The concentration of separate elements in zircon is significantly even in samples from the same rock. Therefore, for a reliable estimate of their distribution separate should be based on a set of analytical methods. This allows us to determine the range of variations and assess the dynamics of the distribution of individual elements in zircons of different genesis.

**Keywords:** zircon, crystal morphology, zoning, cathodoluminescence, distribution of rare earth elements.

**For citation:** Gromalova, N.A., "Igneous zircon as an indicator of crystallization environment and parent melt sources," *Zhizn Zemli [Life of the Earth]*, 2022, **44** (2), 150–166 (in Russ., abstract in Engl.). DOI:10.29003/m3024.0514-7468.2022\_44\_2/150-166.

\* Громалова Наталья Александровна – к.г.-м.н., с.н.с. Музея землеведения МГУ им. М.В. Ломоносова, gromalnat@mail.ru.

**Введение.** Диагностика и надёжное датирование древнейших образований является одной из актуальных проблем современной геохронологии. Циркон во многих случаях является единственным минералом, пригодным для датирования высокотемпературных геологических процессов. Его уникальные свойства – устойчивость при выветривании, способность к рекристаллизации и регенерации, разнообразие облика, габитуса и внутреннего строения, изотопно-геохимические неоднородности, фиксирующие генезис и этапы эволюции содержащих его пород, давно известны, подробно описаны и широко используются для реконструкции геологических процессов. Цель предлагаемой работы – в сжатом виде дать характеристику современных представлений об особенностях циркона магматических пород, которые позволяют судить о его генезисе и получать надёжные геохронологические данные.

Для правильной интерпретации уран-свинцового возраста циркона необходимо выявить его кристалломорфологические особенности, а также особенности внутреннего строения и химического состава. Эти параметры различны у циркона магматических, метаморфических и осадочных пород.

Обзор литературы показывает, что за последние десятилетия накоплен огромный объём данных по морфологии, внутреннему строению и составу циркона. Эти данные отражают зависимость перечисленных свойств минерала от природы магмообразующих источников и от условий его кристаллизации. В частности, особенности внешнего и внутреннего строения позволяют отличать магматический циркон от метаморфического, диагностировать ассоциации базитов в зависимости от их принадлежности к океанической или континентальной коре.

#### **Кристалломорфология, кристаллическая структура и внутреннее строение.**

Циркон – минерал подгруппы островных силикатов –  $ZrSiO_4$ , кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа  $I4_1/amd$ . Атомы Si занимают позиции в тетраэдрах  $SiO_4$ , атомы Zr – в додекаэдрах  $ZrO_8$ , атомы кислорода имеют тройную координацию O (Zr, Zr, Si). Значения постоянных решётки a, с варьируют в природных образцах с различным содержанием примесей и различной степенью метамиктности в достаточно широких пределах – 6,598–6,618 и 5,974–6,019 Å, соответственно. Циркон всегда содержит примеси редкоземельных (РЗЭ) и радиоактивных (U, Th) элементов. В кристаллах с высоким содержанием радиоактивных элементов частицы, образующиеся в результате их распада, разрушают структуру циркона, в результате чего он становится метамиктным.

Особенности кристалломорфологических свойств и внутренней анатомии позволяют диагностировать циркон из различных парагенезисов, а также идентифицировать возраст цирконсодержащих пород и определить природу его источника (мантийный/коровый).

Характерными признаками мантийного происхождения циркона является деформация его кристаллов, более плотная структура циркона как следствие высокобарических условий его кристаллизации [11].

К морфологическим индикаторам циркона относятся его облик и габитус. В средних и кислых магматических породах циркон кристаллизуется одним из первых. Он идиоморфен, образует призматические кристаллы с удлинением 2–3; предполагаемая температура кристаллизации составляет 600–800 °С [3]. Циркон встречается в виде хорошо выраженных кристаллов, вид которых меняется в зависимости от температурных условий и особенностей химического состава магмы при его формировании. Так, габитус варьирует от длиннопризматического (в гранитных пегматитах и гранитах) до

дипирамидального (в щелочных и метасоматических породах). Формы циркона представляют собой комбинацию тетрагональных призм и пирамид.

Размеры зёрен циркона в гранитоидах достигают 200–700 мкм, в породах другого состава эти параметры заметно меньше. Наиболее крупные зёрна цирконов отмечены в гранитных пегматитах, наименьшие – в афанитовых вулканитах [6]. Самые крупные размеры (до 10 000 мкм) характерны для мантийного циркона из кимберлитов [5]. В этих породах преобладающей характеристикой циркона является ангедральная, а иногда и субгедральная морфология [17, 28]. Этот циркон образует субидiomорфные прозрачные, реже полупрозрачные кристаллы без включений субизометричного, овального и короткопризматического облика, имеющие высокое двупреломление. Габитус кристаллов определяется комбинацией сильно сглаженных призм и дипирамид, причём общий облик кристаллов ближе к изометричному, чем к призматическому [13]. Часто могут наблюдаться абразивные следы на поверхности, свидетельствующие об их переотложении.

В магматических породах основного состава большая часть циркония изоморфно входит в структуру породообразующих минералов, и лишь при его избытке на заключительных этапах кристаллизации при  $T \sim 1000$  °С циркон образует ксеноморфные скелетообразные выделения.

Облик кристаллов циркона может указывать на роль флюидов при его образовании. Например, если цирконовый или переходный к гиацинтовому облик характеризуют магматический тип циркона, то при существенной роли флюидов кристаллы приобретают циртолитовый облик [4]. Вариации величины удлинения кристаллов свидетельствуют о комагматичности пород, а также отражают изменение состава магмы в сторону увеличения кремнезёмистости и щёлочности. Наряду с четко выраженным типовым габитусом, кристаллы часто имеют искажённые формы, что выражается в асимметричном развитии граней, обусловленном активным ростом одних граней и угнетённым – других. Нередко вершины асимметричных кристаллов притуплены, плоскости граней часто деформированы и изогнуты.

Типичный магматический циркон корового происхождения – это циркон различного цвета, размера (варьирует в длину от 20 до 250 мкм) от субгедрального до эвгедрального габитуса, как правило, призматического облика, имеющий разную степень сохранности (рис. 1) [13]. Развитие формы и размер зёрен зависят от того, когда в истории кристаллизации порода насыщалась цирконием. Маленькие, часто игольчатые кристаллы сформировались вследствие локального насыщения на границе фаз ранней кристаллизации, тогда как рано насыщенный цирконием расплав приводил к образованию крупных эвгедральных кристаллов с соотношением длины к ширине 1:2–1:4. Поздно кристаллизовавшийся циркон в плутонических породах имеет тенденцию быть ангедральным, т. к. кристаллы циркона выросли в промежуточной стадии ранее сформированных кристаллов других минералов.

Для магматического циркона мантийного происхождения часто характерны следы коррозии. Слабая эрозия граней свидетельствует о частичном растворении минерала. Быстро кристаллизовавшийся циркон в вулканических породах характеризуется большим отношением ширины к длине, образуя формы от призматических до игольчатых. Вулканогенный, а иногда и плутонический циркон могут содержать следы расплава. Форма включений может быть такой же удлинённой, как и сам кристалл [28].

На основании дискриминационной диаграммы Ж.П. Пюпена [35] можно типизировать циркон мантийного и корового происхождения по особенностям огранки

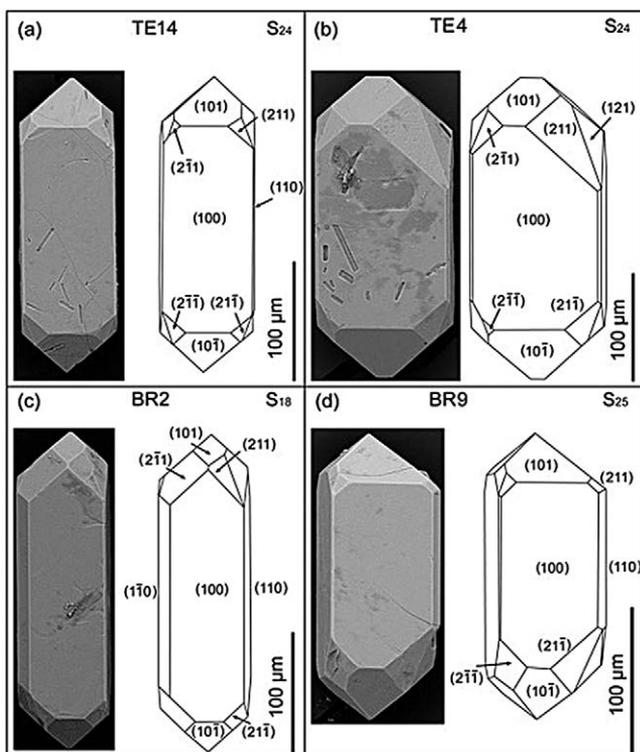


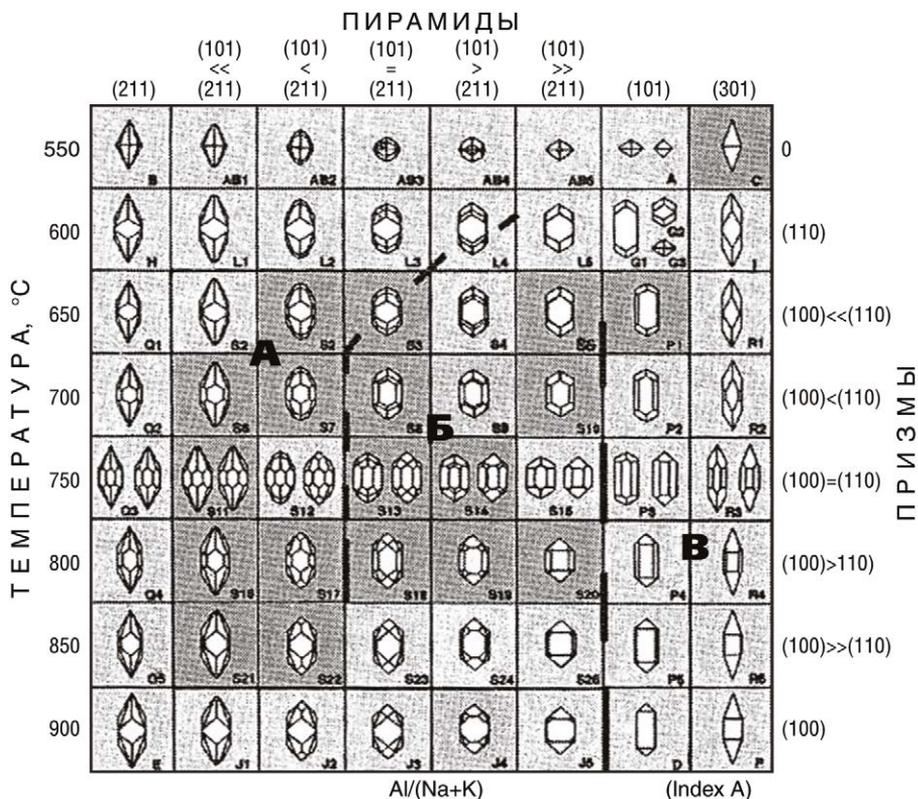
Рис. 1. СЭМ – изображение кристаллов циркона из корового источника I типа гранитоидов [32].

Fig. 1. SEM image of zircon crystals from a crustal source of type I granitoids [32].

кристалла простыми формами. Цирконовый габитус более характерен для мантийного циркона, в то время как гиацинтовый, с усложнёнными формами – ближе к коровому (рис. 2). Разработанный подход обосновывается тем, что наличие и развитие призм  $\{100\}$  и  $\{110\}$  на кристаллах циркона контролируется преимущественно температурным режимом кристаллизации, а появление и преобладание дипирамид  $\{311\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{331\}$  связано с особенностями химизма в процессе раскристаллизации расплава и формировании минерального агрегата [35].

Одной из особенностей, типичной для магматического циркона, является наличие хорошо выраженной ростовой (осциляторной) зональности. Эта особенность хорошо видна на изображениях в режиме катодной люминесценции [9, 10, 31]. Характерной особенностью гранитоидов является зональность, чаще всего повторяющая контуры кристаллов (рис. 3).

Зональность отражает изменение в составе Zr и Si, а также изменения в Hf, P, Y и Th до порядка величины для некоторых из этих элементов (например, [32] и многие другие исследования). Состав зон имеет тенденцию к изменению между двумя конечными членами, один из которых содержит малое количество трейс-элементов, приближаясь по составу к чистому циркону, а другой – циркониевый компонент, сильно обогащённый трейс-элементами до нескольких весовых процентов элемента примеси. Тип развития зональности также широко варьируется. В некоторых случаях наблюда-

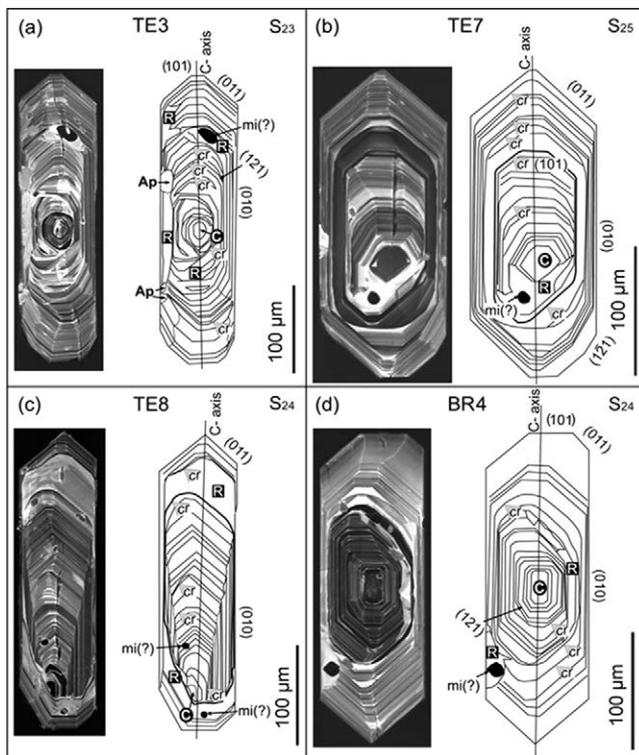


**Рис. 2.** Типология кристаллов циркона в гранитоидах в зависимости от температур их кристаллизации и индекса апгайтности расплавов [21, 35]. Температура контролирует развитие пирамидальных, а апгайтность – призматических граней. Индекс апгайтности пород  $A = Al/(Na+K)$ . Индексами А, Б, В показаны популяции цирконов трёх генетических групп гранитов: А – S-граниты корового происхождения (орогенные граниты, глинозёмистые лейкограниты, монцограниты, гранодиориты и др.); Б – А-граниты – гибридные или коромантийного происхождения; В – I-граниты мантийного происхождения (щелочные и граниты толеитовой серии). Ряд авторов к А-гранитам относят все анорогенные гранитоиды повышенной щёлочности и лейкократовости [7].

**Fig. 2.** Typology of zircon crystals in granitoids depending on their crystallization temperature and the apgaitic index of melts [21, 35]. The development of pyramidal faces is controlled by temperature, while apgaiticity is controlled by the development of prismatic faces. The apgaitic index of rocks is  $A = Al/(Na+K)$ . Indexes A, B, C show zircon populations of three genetic groups of granites: A – S-granites of crustal origin (orogenic granites, aluminous leucogranites, monzogranites, granodiorites, etc.); B – A-granites – hybrid or crust-mantle origin; C – I – granites of mantle origin (alkaline and granites of the tholeiitic series). All anorogenic granitoids of increased alkalinity and leucocratic are classified as A-granites [7].

ется почти бимодальная последовательность богатых и бедных трейс-элементами полос практически без промежуточных составов, тогда как в других случаях зоны имеют более широкий диапазон составов или различия состава несущественны. В некоторых случаях зональность отсутствует.

Другим типом является секториальная зональность, типичная для вулканогенного циркона, но также присутствующая и в некоторых плутонических цирконах. Секториальность также является одним из преобладающих типов зональности магматического циркона.



**Рис. 3.** Катодолуминесцентное изображение кристаллов циркона из корового источника I типа гранитоидов [32].

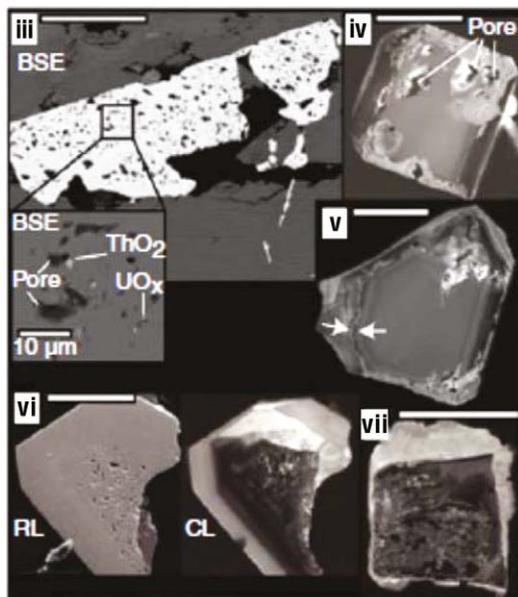
**Fig. 3.** CL image of zircon crystals from a crustal source of type I granitoids [32].

Таким образом, спецификой внутренней зональности магматического циркона из пород корового происхождения является зональное строение, обусловленное чередованием зон с различной чёткостью, а иногда и диффузные (размытые) контуры секториальности. В отличие от циркона из кислых пород зональность циркона из пород основного состава может иметь расплывчатый характер, либо отсутствовать совсем [12]. Мантийные цирконы часто слабозональны, для них характерен «размытый» (дымчатый) характер катодолуминесценции. Возможно, слабое развитие зональности в некоторых зёрнах связано с длительным пребыванием кристалла в условиях высоких температур в мантии, что могло привести к частичной или полной гомогенизации любой первоначальной зональности. Признаками глубинного «мантийного» происхождения циркона следует считать деформацию его кристаллов, более плотная структура циркона отражает высокобарические условия его кристаллизации [9]. Мантийные цирконы из пород, испытавших импактные воздействия, имеют разнообразную, но очень характерную зональность «ударного» двойникования и гранулярную внутреннюю структуру.

Термин «кимберлитовый циркон» используется [22] для цирконов, которые распространены в кимберлитах, карбонатитах, щелочных базальтах и других магматических породах глубинного происхождения. Значительно реже они обнаруживаются как компонент сиенитовых ксенолитов, принесённых такими магмами. Во внутренней текстуре имеется широкий диапазон изменений: от чёткой сложной зональности до пре-

имущественно однородной, слабой [22]. Причина таких вариаций неясна. Возможно, слабое развитие зональности в некоторых зёрнах связано с их длительным пребыванием в условиях высоких температур в мантии, что могло привести к частичной или полной гомогенизации любой первоначальной зональности. Ещё одно частое наблюдение: колебательная зональность в кимберлитовых цирконах часто усекается ангрэдальной границей зерна, указывая на то, что, несмотря на их большой размер, они были в существенной степени повторно захвачены из зёрен первоначально более крупных размеров. Выраженная мозаичная зональность интерпретируется как связанная с давлением, действующим на циркон на большой глубине [37], хотя очень вероятно, что она вызвана быстрым уменьшением давления перед извержением. Часто наблюдается присутствие реакционных кайм между цирконом и другими силикатами, приводящее к образованию промежуточного бадделеита и, в отдельных случаях, также цирконолита [24]. Эти реакции десилицификации связываются с эпизодами метасоматоза в мантии, но могли также развиваться в течение контакта на поздней стадии взаимодействия кристаллов циркона с поднимающейся магмой, обеднённой кремнезёмом [22].

Фестончатая, извилистая зональность, связанная с процессом растворения-переосаждения, часто отмечается в цирконе из пород океанической коры (офиолитовые комплексы [36], океанические габбро [30]). Вероятно, это связано как с определённым составом циркона (высокие содержания Th, Y, тяжёлых РЗЭ), так и с гидротермальной деятельностью [38]. Подобные структуры перекристаллизации, вызванные процессом растворения-переосаждения с образованием пор и микровключений, обогащённых U, Th и Y, отмечены в цирконах современной океанической коры, где его перекристаллизация связывается с воздействием водно-солевых флюидов, содержащих хлор [23] (рис. 4).



**Рис. 4.** Катодолюминесцентное изображение циркона, шкала составляет 100 мкм. Перекристаллизация связывается с воздействием водно-солевых флюидов, содержащих хлор [23].

**Fig. 4.** CL image of zircon, scale is 100  $\mu\text{m}$ . Recrystallization is associated with the formation of water-salt fluids containing chlorine [23].

**Флюидные и минеральные включения.** Кристаллы циркона часто содержат включения газовой-жидких и твёрдых минеральных фаз. Они являются важным индикатором состава среды, в которой образуются. Взаимодействие между цирконом и минералами, которые он включает или в которые включён сам, могут дать ключ для понимания условий кристаллизации или ассоциаций парагенезиса.

Критерием генезиса магматических цирконов является наличие в них расплавных включений, исследование которых позволяет определить состав и эволюцию исходных расплавов. Циркон из пород трапповых формаций содержит флюидные и расплавные включения силикатного стекла. При взаимодействии с флюидом прореагировавшие области циркона обычно имеют более низкое содержание примесей, могут содержать поры микронных размеров и включения урановых, ториевых и иттриевых фаз, первоначально присутствующих в виде твёрдых растворов.

Интерпретация включений в зёрнах, в значительной степени метамиктовых и изменённых, является трудной задачей, поскольку такие включения могут быть либо реальными ксенокристаллами, либо выделившимися из расплава фазами, либо фазами, внедрёнными после образования циркона. Это имеет место в случае с зерном циркона, который содержит вторичный монацит, кристаллизованный вдоль трещины в кристалле, или с цирконом, который содержит такую распространённую фазу, как галенит, внедрённый в кристалл значительно позднее его первоначальной кристаллизации. Включения бадделеита в цирконе предположительно отражают разрушение циркона до бадделеита и кремнезёма [22].

**Редкие элементы.** Большое внимание уделяется изучению особенностей распределения редких элементов в кристаллической структуре циркона как индикаторов условий образования вмещающих пород. Состав циркона в отношении содержания некоторых редких элементов непостоянен и зависит как от характера материнских расплавов, так и от времени выделения минерала. Вхождение таких индикаторных элементов в кристаллическую решётку циркона возможно в результате изо- и гетеровалентного изоморфизма. Присутствие редких элементов в цирконе, связанное с явлениями изоморфизма, обусловило выделение целого ряда его разновидностей: малакон (уран-ториево-редкоземельный), циртолит (торий-уран-редкоземельный), альвит (гафниево-берилловый), наэгит (ниобий-тантал-ториевый), ямагутилит (уран-ториевый), сямалит (фосфорный) [11]. Ряд исследователей считает, что в силу особенностей положения иона циркония в структуре циркона вероятность нахождения в нём U, Th, TR, Nb, Ta, Y в виде изоморфной примеси весьма незначительна. Большая часть этих элементов находится в составе микровключений собственных минералов, изоструктурных с цирконом.

Поскольку концентрация отдельных элементов в цирконе значительно варьирует даже в выборках из образцов одной и той же породы [28], то для достоверной оценки их распределения необходимо опираться на комплекс аналитических методик. Это позволяет достоверно определить диапазон вариаций и оценить динамику распределения отдельных элементов в цирконах различного генезиса.

Широкий набор данных по P3Э, Y, P, Hf для циркона из большого диапазона коровых и мантийных пород приведён в работе [27]. Спектры распределения P3Э в цирконе из пород, имеющих родственное сходство с мантией, отличаются от таковых для цирконов из коровых пород и имеют гораздо более плоскую форму кривой распределения. Циркон гранитоидов и нефелин-сиенитовых пегматитов характеризуется высоким содержанием фосфора (n00-n000ppm), в то время как для мантийного циркона значения фосфора понижены (20–100 ppm) [20]. Содержание P3Э в цирконе являет-

ся хорошим индикатором генезиса вмещающей породы. Мантийный циркон сильно обеднён РЗЭ (до 50 ppm) и Y (до 10 ppm) по сравнению с коровыми породами, где его содержание максимально и составляет до 1000 ppm [19]. Отношение Hf/Y в мантийном цирконе максимально и составляет от 50, в то время как циркон коровых пород характеризуется значениями порядка 1–15 для гранитоидов и 0,8–4 для нефелин-сиенитовых пегматитов.

В работе [20] был исследован обширный ряд трейс-элементов в цирконе из пород различных типов, преимущественно кимберлитов, лампроитов и карбонатитов (рис. 5). В спектрах распределения РЗЭ хорошо проявлена положительная аномалия Ce, свойственная цирконам из глубинных парагенезисов, и очень слабо выражена положительная аномалия Eu. Наличие аномалии, обусловленной  $Ce^{4+}$ , рассматривается в [19] как показатель образования циркона в среде с низкой фугитивностью кислорода [18].

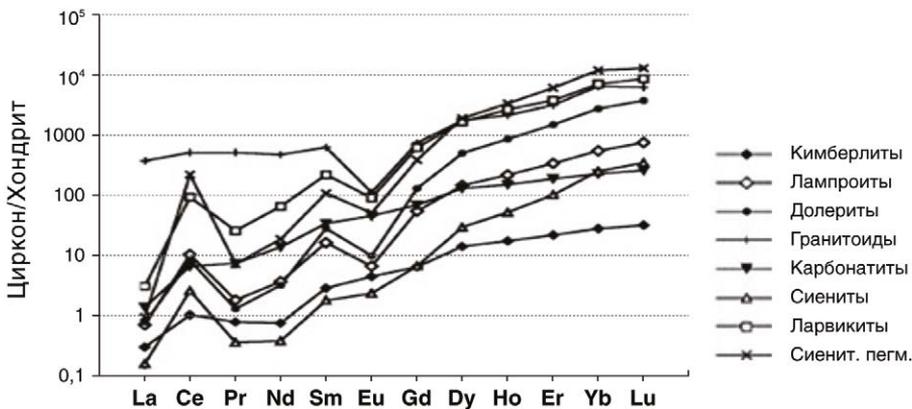


Рис. 5. Нормализованное на хондрит усредненное распределение редкоземельных элементов в цирконе из пород различных типов (кимберлиты, лампроиты, долериты, гранитоиды, карбонатиты, сиениты, ларвикиты) [20].

Fig. 5. Chondrite-normalized averaged REE distribution in zircon from various types of rock (kimberlites, lamproites, dolerites, granitoids, carbonatites, syenites, larvikites) [20].

Геохимические спектры распределения РЗЭ в цирконе могут являться индикаторами условий образования. Спектры магматического, метаморфического и гидротермального циркона имеют свои характерные особенности [14, 15]. Магматические цирконы из пород, кристаллизация которых происходит в равновесных условиях (породы гранитоидного состава, диориты, габброиды), характеризуются незначительными вариациями РЗЭ, образуя типичные «фракционированные» спектры распределения с плавным ростом нормированных концентраций РЗЭ с увеличением атомного номера. Магматический циркон характеризуется четко выраженной положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалией. Спектр дифференцирован от лёгких РЗЭ к тяжёлым. Состав обеднён в отношении элементов-примесей, тяжёлых РЗЭ, особенно тех из них, которые несовместимы для циркона.

Кристаллическая структура таких цирконов препятствует вхождению элементов-примесей в количествах, превышающих возможности изоморфного замещения, что определяет сходство геохимических особенностей магматических цирконов из различных типов пород. Для цирконов щелочных пород, кристаллизующихся из высокотемпе-

ратурных флюидоносительных расплавов, установлена возможность вхождения редких элементов в структуру с отклонением от кристаллохимических закономерностей. Для них характерен более значительный разброс содержаний РЗЭ и других редких элементов, редуцированная Ce-аномалия, слабая и часто отсутствующая Eu-аномалия, иногда менее дифференцированный спектр распределения РЗЭ, а также снижение отношения  $(Y/Gd)_N$ , повышенное Th/U отношение и др. Примеры подобного распределения РЗЭ и редких элементов демонстрируют также цирконы, объединённые понятием «гидротермальные цирконы». К ним относятся как низкотемпературные собственно гидротермальные цирконы, так и высокотемпературные «позднемагматические» цирконы, кристаллизующиеся из остаточного флюидонасыщенного расплава [16]. Циркон из кимберлитов, ксенолитов [26, 32] и карбонатитов [29, 24] обогащён тяжёлыми РЗЭ без существенной Eu-аномалии, наблюдаются относительно пологие кривые тяжёлых РЗЭ. Цирконы из мафических пород имеют повышенные значения Sc (>80 ppm), значительно фракционированные модели РЗЭ, нормированные по хондриту, и высокие значения Th/U (>1). В цирконах из мафических вулканических пород отмечены самые низкие содержания гафния из известных (4100–5200 ppm).

Пористый циркон обогащён элементами-примесями относительно магматического и, в отличие от магматического циркона с величиной среднего отношения  $(Yb/Gd)_N$ , равным 23, характеризуется высоким средним значением  $(Yb/Gd)_N$ , равным 98. Нормальный магматический циркон характеризуется обеднением лёгких РЗЭ и средним значением  $(Sm/La)_N = 456$  [28], отвечая типичному отношению  $(Sm/La)_N = 60–550$  для континентальных обстановок. Среднее содержание  $(Sm/La)_N$  отношения в пористом цирконе отвечает 10, отражая обогащение La. Такие отношения характерны также для гидротермального циркона [26]. Таким образом, пористый циркон характеризуется повышенными значениями U, лёгких РЗЭ, Fe, Ti, Ca, Al, Cl, anomalно высокими  $(Yb/Gd)_N$  и низкими  $(Sm/La)_N$  отношениями.

Спектры РЗЭ для магматического циркона океанической (рис. 6) и континентальной коры очень близки [25, 27, 28], характеризуются плавным обогащением тяжёлых РЗЭ относительно лёгких, положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями. При

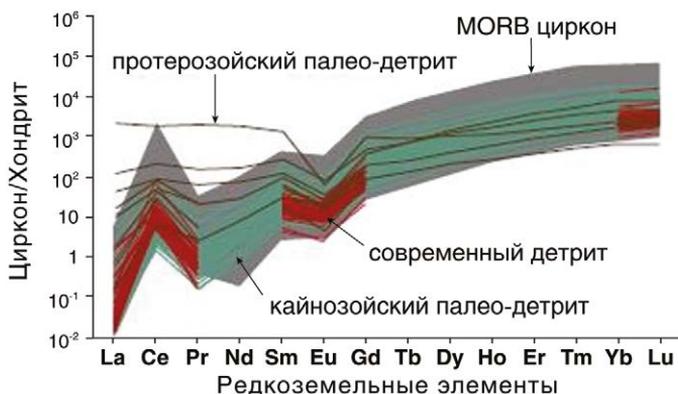


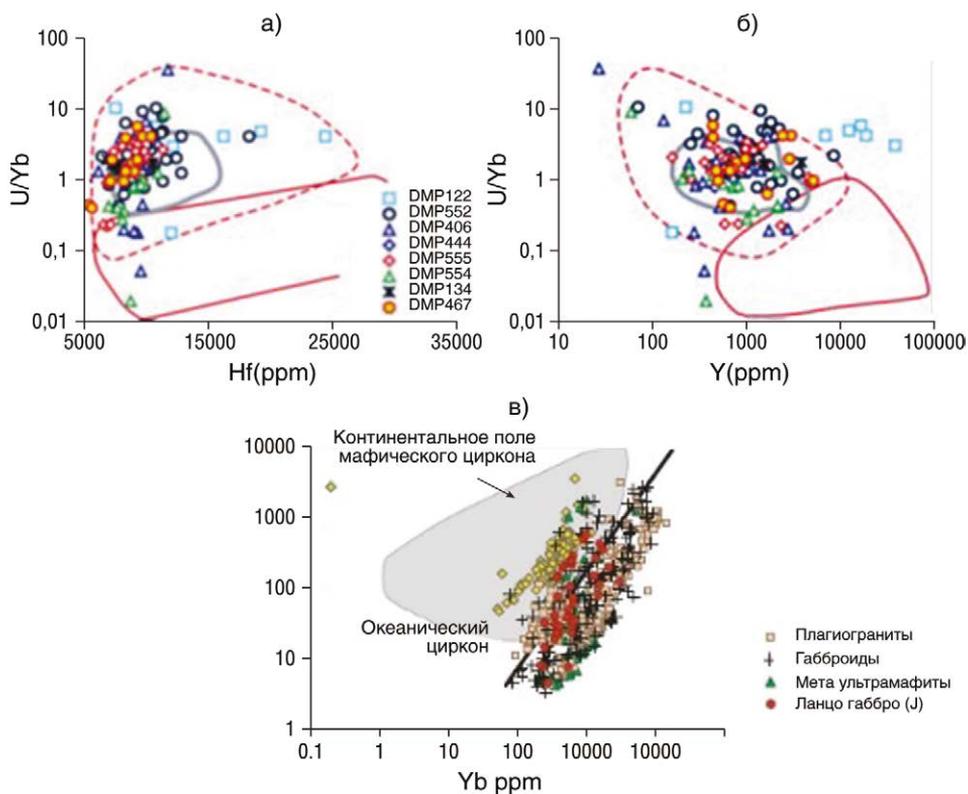
Рис. 6. Нормализованный на хондрит спектр РЗЭ для магматического циркона океанической коры и детритового циркона [33].

Fig. 6. Chondrite-normalized REE distribution for magmatic zircon of the oceanic crust and detrital zircon [33].

этом известно, что в континентальных гранитоидных цирконах спектр РЗЭ, как правило, обедняется от ранних цирконов к поздним [34], что нехарактерно для цирконов из океанических плагиогранитов.

В исследовании [23] был предложен ряд дискриминационных диаграмм, на которых вынесены поля континентальных и океанических обстановок образования цирконов. Согласно дискриминационной диаграмме (рис. 7), основанной на большом объёме аналитических данных, с большой долей вероятности удаётся разделять циркон континентального и океанического происхождения по составу U, Yb, Hf и Y.

**Отношения  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  и  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ .** На основании большого объёма статистических данных, приведённых в [2], очевиден характер фракционирования церия в цирконе: резко повышенные отношения, отвечающие оптимальной окисленности по кислороду, существенно сдвинуты до уровня, близкого к коровым образованиям или к верхним зонам мантийной литосферы. Напротив, минимальные отношения указывают на ничтожную долю  $Ce^{4+}$  в цирконах, что определённо свидетельствует о резко восстановительной обстановке их образования. Подобная трактовка соответствует современным модельным петрологическим схемам вертикальной зональности литосферы [2, 8].



**Рис. 7.** Дискриминационные диаграммы циркона из океанической и континентальной коры, оранжевая сплошная линия означает поле океанического циркона, прерывистая линия – поле континентального циркона [23, 33].

**Fig. 7.** Discriminative diagrams of zircon from the oceanic and continental crust. Solid orange line – the field of oceanic zircon, dashed line – continental zircon [23, 33].

В этой связи представляет интерес отношение  $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$  в цирконах, которое отражает степень восстановленности природной мантийной или коровой системы, что, по существу, соответствует также летучести кислорода и может использоваться для петрологических построений. В подавляющей массе мантийных пород отношения  $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$  в цирконах характеризуются следующим диапазоном изменений: в кимберлитах от 7,13 до 0,15, в лампроитах от 0,96 до 0,03 и в базальтах от 1,00 до 0,07. При этом максимальные отношения регистрируются в цирконах из наиболее глубинных частей литосферы, если ориентироваться на синхронные с ними минимальные значения для  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ . Если исходить из общей петрологической схемы вертикальной зональности летучести кислорода, то минимальные значения по  $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$  должны отмечаться в самых верхних частях литосферы, а максимальные внизу, где должен господствовать  $\text{Eu}^{+2}$ . Этот эффект действительно обнаружен в ряде цирконов из кимберлитов [2].

**Отношение Th/U.** Торий-урановое отношение является чувствительным индикатором среды кристаллизации циркона. На основании анализа литературных данных установлено, что отношение Th/U в цирконе позволяет разделять магматический и метаморфический циркон.

Магматический циркон обладает повышенными значениями Th, U и отношением Th/U по сравнению с метаморфическим. Отношение Th/U магматического циркона контролируется Th и U в магматическом расплаве и их распределением между цирконом и расплавом. Для корового вещества отношение Th/U в среднем составляет около 4,0 и, как следствие, для магматического циркона составляет  $> 0,5$ . Несмотря на то, что некоторые расплавы характеризуются своеобразным составом и торий-урановое отношение в таких цирконах может быть аномальным или нехарактерным (например, Th/U составляет 0,73 в цирконах из эклогитов максютовского комплекса, Th/U  $> 1000$  в цирконах из карбонатных пород), тем не менее принято считать, что метаморфический циркон характеризуется отношением Th/U  $< 0,1-0,3$ , а по некоторым данным  $< 0,07$  [36].

Циркон из мантийных ксенолитов имеет в целом более высокое отношение Th/U, чем циркон из коровых гранитов (рис. 8).

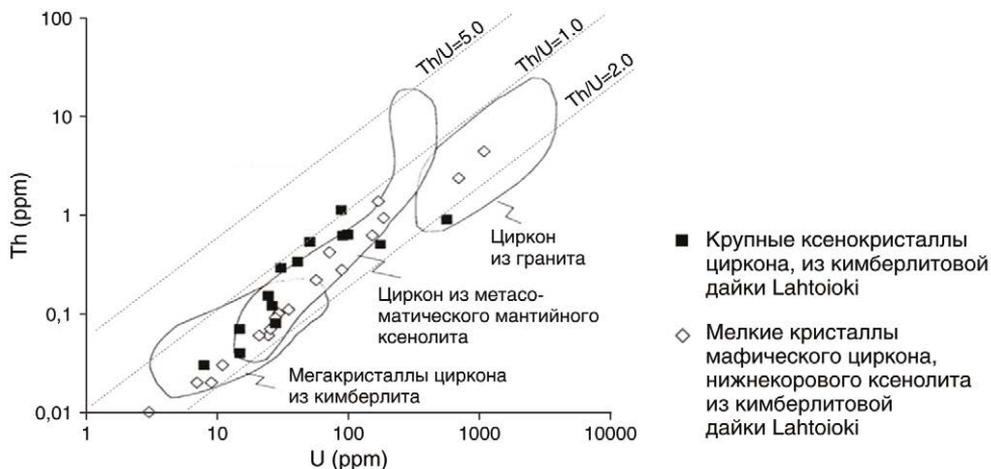


Рис. 8. Торий-урановое отношение в цирконах из кимберлитовых трубок Lahtioki, Восточная Финляндия (1,8–2,7 млрд лет) [34].

Fig. 8. The thorium-uranium ratio in zircons from the Lahtioki kimberlite pipes, Eastern Finland (1,8–2,7 Ga) [34].

**Обсуждение результатов и заключение.** Проведённый обзор позволил обобщить важную информацию об особенностях кристалломорфологии, внутреннего строения, включений, химического состава, распределения редкоземельных элементов в цирконе из магматических пород. Таким образом, особенности внешнего и внутреннего строения циркона, а также его геохимические и изотопно-геохимические особенности позволяют выявлять коровые или мантийные источники содержащих его пород и на этой основе проводить оценку вклада этих источников.

Для мантийного циркона преобладающим габитусом, как правило, является цирконовый, в то время как для корового циркона, как правило, преобладает гиацинтовый габитус с усложнёнными формами. Для мантийного циркона океанических пород характерна фестончатая, конволютная, пористая зональность. Для циркона, испытавшего импактные воздействия, характерна зональность «ударного» двойникования и гранулярная внутренняя структура. Для корового циркона преобладающим типом зональности является осцилляторная или секториальная. Характерными признаками «мантийного» происхождения циркона является деформация кристаллов, более плотная структура циркона как следствие высокобарических условий кристаллизации. Спектры распределения РЗЭ в цирконе из пород, имеющих родственное сходство с мантией, отличаются от таковых для цирконов из коровых пород: первые имеют гораздо более плоские спектры распределения, обеднённые лёгкими РЗЭ относительно последних. Коровый циркон часто характеризуется высоким содержанием РЗЭ (250–5000 ppm, в среднем – 1000–1280 ppm), как правило, обогащён лёгкими РЗЭ относительно мантийного циркона. Отношение Hf/Y низкое и характеризуется значениями порядка 1–15 (гранитоиды), 0,8–4,0 (нефелин-сиенитовые пегматиты). Для кимберлитов характерны низкие содержания гафния и РЗЭ. Цирконы из пород океанической литосферы характеризуются повышенными значениями Y (часто до 4000 ppm), U, лёгких РЗЭ, Fe, Ti, Ca, Al, Cl, аномально высокими  $(Yb/Gd)_N$  (часто > 25) и низкими  $(Sm/La)_N$  отношениями по сравнению с цирконом из коровых пород.

**Благодарности и источники финансирования.** Результаты исследований, представленные в статье, получены в ходе реализации научных программ по госзаданию АААА-А16-116042010088-5 «Эволюция геодинамических обстановок и глобальные природные процессы»

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П. Морфология и морфогенез индикаторных минералов кимберлитов. Новосибирск, 2001. 276 с.
2. Балашиов Ю.А., Скублов С.Г. Контрастность геохимии магматических и вторичных цирконов в гранитоидах фанерозоя-хадея // Мат-лы науч. сессии, посвящённой Дню российской науки. Геологический институт КНЦ РАН, Кольское отделение РМО, 8 февраля 2010 г. Апатиты: Изд-во K&M, 2010. С. 5–16.
3. Бибилова Е.В. U-Pb геохронология ранних этапов развития древних щитов. М.: Наука, 1989. 180 с.
4. Бродская Р.Л., Марина Е.Ю., Шнай Г.К., Самшита И.А. Реставрация условий и кинетики становления гранитов редкометалльных формаций по кристалломорфологии акцессорного циркона // ЗВМО. 1986. № 1, С. 50–62.
5. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
6. Ермаков В.А. Неповторяющаяся история Земли // Общие и региональные проблемы тектоники и геодинамики. Т. 1. М.: ГЕОС, 2008. С. 287–293.
7. Ермаков В.А. Некоторые замечания о природе циркона и её значение для понимания геологических процессов // Бюлл. МОИП. Отд. Геологии. 2010. Т. 85, вып. 2. С. 51–63.

8. Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Беа Ф., Монтеро П. О геохимии цирконов из габбро и ассоциированных с ними плагиогранитоидов Урала // Прикладная геохимия. 2005. Т. 1, № 7. С. 116–136.
9. Кременецкий А.А., Громалова Н.А., Белоусова Е.А., Веремьева Л.И. Изотопно-геохимические особенности новообразованных кайм цирконов – критерий идентификации источников питания Ti-Zr-россыпей // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53, № 6. С. 516–537.
10. Кременецкий А.А., Громалова Н.А. Природа древних цирконов из пород Срединно-Атлантического хребта и поднятия Менделеева в Северном Ледовитом океане // Фундаментальные исследования. 2013. № 10, ч. 3. С. 594–600.
11. Ляхович В.В. «Цирконовый метод»: достоинства и недостатки // Вестник Воронеж. ун-та. Сер. Геология. 2000. Вып. 9. С. 38–50.
12. Петров Г.А. Корреляция ордовикско-девонских событий на Уральской и Скандинавской окраинах Балтики: геологические и палеомагнитные данные // Литосфера. 2006. № 4. С. 23–39.
13. Портнов А.М. Изотопная геохимия. Учебное пособие. М.: Российский государственный геологоразведочный университет, 2010. 33 с.
14. Симакин С.Г. Геохимия цирконов: состояние проблемы и новые возможности // Материалы V-й Межд. школы по наукам о Земле ISES. 2009.
15. Скублов С.Г., Лобач-Жученко С.Б., Гусева Н.С., Гембицкая И.М., Толмачёва Е.В. Распределение редкоземельных и редких элементов в цирконах из миаскитовых лампроитов Панозёрского комплекса Центральной Карелии // Геохимия. 2009. № 9. С. 958–971.
16. Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Беа Ф., Монтеро П. Геохимия циркона из магматических и метаморфических пород Урала // Литосфера. 2012. № 4. С. 13–29.
17. Хмельков А.М. Основные минералы кимберлитов и их эволюция в процессе ореолообразования (на примере Якутской алмазонасной провинции). Новосибирск: АРТА, 2008. 252 с.
18. Цымбал С.Н., Кременецкий А.А., Соболев В.Б., Цымбал Ю.С. Минералы циркония из кимберлитов Новоласпинских трубки и дайки (юго-восток Украинского щита) // Минерал. журн. 2011. Т. 33, № 1. С. 41–62.
19. Belousova E.A., Griffin W.L. and O'Reilly S.Y. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modeling: examples from Eastern Australian granitoids // J. Petrology. 2006. V. 47, № 2. P. 329–353.
20. Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type // Contrib. Mineral. Petrol. 2002. V. 143. P. 602–622.
21. Belousova E.A., Griffin W.L., Pearson N.J. Trace element composition and cathodoluminescence properties of southern African kimberlitic zircons // Mineral Mag. 1998. V. 62. P. 355–366.
22. Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. Atlas of zircon textures // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. P. 469–500.
23. Grimes C., John B.E., Cheadle M.J., Mazdab F.K., Wooden J.L. Swapp S., Schwartz J.J. On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere // Contrib. Mineral. Petrol. 2009. V. 158. P. 757–783.
24. Heaman L.M., LeCheminant A.N. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) // Chem Geol. 1993. V. 110. P. 95–126
25. Hinton R.W., Upton B.G.J. The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths // Geochim Cosmochim Acta. 1991. V. 55. P. 3287–3302.
26. Hoskin P.W.O., Kinny P.D., Wyborn D. Chemistry of hydrothermal zircon: Investigating timing and nature of water-rock interaction // Water-rock Interaction. Balkema, Rotterdam (The Netherlands), 1998. P. 545–548.
27. Hoskin P.W.O., Kinny P.D., Wyborn D., Chappel B.W. Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas: an integrated approach // J. Petrol. 2000. V. 41. P. 1365–1396.
28. Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // Reviews in Mineralogy and Geochemistry Mineral. Soc. Am. Geochem. Soc. Washington, 2003. V. 53. P. 27–62.

29. Hermann J. Allantite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust // *Chem. Geol.* 2002. V. 192. P. 289–306.
30. Kaczmarek M.-A., Müntener O., Rubatto D. Trace element chemistry and U-Pb dating of zircons from oceanic gabbros and their relationship with whole rock composition (Lanzo, Italian Alps) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2008. V. 155. P. 295–312.
31. Kremenetsky A.A., Gromalova N.A. The age of basalts and gabbro-dolerite of the Mendeleev Rise (the Arctic Ocean) from data on zircon U-Pb dating // *Acta mineralogical-Petrographica, Abstract Series, 5th International Geological Conference (2014, 24–27, April, Budapest)*. V. 8. P. 68.
32. Köksal S, Gursu S, Tekin U, Göncüoğlu M.C. New data on the evolution of the Neotethyan oceanic branches in Turkey: Late Jurassic ridge spreading in the Intra-Pontide branch // *Ofioliti*. 2008. V. 33, № 2. P. 153–164.
33. Liu Y., Shangao Z., Changguigao K.Z., Dongbing W. Continental and Oceanic Crust Recycling-induced Melt Peridotite Interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb Dating, Hf Isotopes and Trace Elements in Zircons from Mantle Xenoliths // *J. of Petrology Advance Access*. 2009. V. 2. P. 20.
34. Peltonen P, Manntari M. Archean zircons from the mantle: The Jormua ophiolite revisited // *Geology*. 2001. V. 33, № 7.
35. Pupin J.P. Zircon and granite petrology // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 1980. 73. 207–220.
36. Rubatto D., Gebauer D., Fanning M. Jurassic formation and Eocene subduction of the Zermatt-Saas-Fee ophiolites: Implications for the geodynamic evolution of the Central and Western Alps // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 132. P. 269–287.
37. Schärer U., Corfu F., Demaiffe D. U-Pb and Lu-Hf isotopes in baddeleyite and zircon megacrysts from the Mbuji-Mayi kimberlite: Constraints on the subcontinental mantle // *Chem. Geol.* 1997. V. 143. P. 1–16.
38. Spandler C., Hermann J., Arculus R., Mavrogenes J. Geochemical heterogeneity and element mobility in deeply subducted oceanic crust: insights from high-pressure mafic rocks from New Caledonia // *Chem. Geol.* 2004. V. 206. P. 21–42.
39. Whitehouse M.J., Kamber B.S. On the overabundance of light earth elements in terrestrial zircons and its implication for Earth's earliest mantle differentiation // *Earth and Planet. Sci. Letters*. 2002. V. 204. P. 333–346.
40. Wood B.J., Walter M.J., Wade J. Accretion of the Earth and segregation on its core // *Chem. Geol.* 2006. V. 441. P. 10.
41. Yu S.C., Tung S.F., Lee J.S., Bai W.J., Yang J.S., Fang Q.S., Zhang Z.M., Kuo C.T. Mantle zircon from Tibet // *Western Pacific Earth Sci.* 2001. № 1. P. 47–57.

#### REFERENCES

1. Afanasiev, V.P., Zinchuk, N.N., Pokhilenko, N.P., *Morphology and morphogenesis of kimberlite indicator minerals* (Novosibirsk, 2001) (in Russian).
2. Balashov, Yu.A., Skublov, S.G., “Contrast geochemistry of igneous and secondary zircons in Phanerozoic-Hadean granitoids”, *Proc. of the scientific session dedicated to the Day of Russian Science* (Geological Institute of the KSC RAS, Kola Branch of Apatity: K&M Publishing House, 2010) (in Russian).
3. Bibikova, E.V., *U-Pb geochronology of the early stages of the development of ancient shields* (Moscow: Nauka, 1989) (in Russian).
4. Brodskaya, R.L., Marina, E.Yu., Shnay, G.K., Samshita, I.A., “Restoration of the conditions and kinetics of the formation of granites of rare metal formations according to the crystal morphology of accessory zircon”, *ZVMO* 1, 50–62 (1986) (in Russian).
5. Dawson, J., *Kimberlites and xenoliths* (Moscow: Mir, 1983) (in Russian).
6. Ermakov, V.A., “Non-repeating history of the Earth”, *General and regional problems of tectonics and geodynamics* 1 (Moscow: GEOS, 2008) (in Russian).
7. Ermakov, V.A., “Some remarks on the nature of zircon and its significance for understanding geological processes”, *Bul. islands of nature explorers. Dep. Geology* 85 (2), 51–63 (2010) (in Russian).

8. Krasnobaev, A.A., Fershtater, G.B., Bea, F., Montero, P., "On the geochemistry of zircons from gabbro and associated Ural plagiogranitoids", *Applied Geochemistry* **1**, no 7, 116–136 (2005) (in Russian).
9. Kremenetsky, A.A., Gromalova, N.A., Belousova, E.A., Veremeeva, L.I., "Isotope-geochemical features of newly formed zircon rims as a criterion for identifying source sources of Ti-Zr placers", *Geology of ore deposits* **53**, no 6, 516–537 (2011) (in Russian).
10. Kremenetsky, A.A., Gromalova, N.A., "The nature of ancient zircons from the rocks of the Mid-Atlantic Ridge and the Mendeleev Rise in the Arctic Ocean", *Fundamental Research* **10**, no 3, 594–600 (2013) (in Russian).
11. Lyakhovich, V.V., "Zircon method": advantages and disadvantages", *Vestnik University of Voronezh. Geology* **9**, 38–50 (2000) (in Russian).
12. Petrov, G.A., "Correlation of Ordovician-Devonian events in the Ural and Scandinavian margins of the Baltic: geological and paleomagnetic data", *Lithosphere* **4**, 23–39 (2006) (in Russian).
13. Portnov, A.M., *Isotope geochemistry. Tutorial. Russian State Geological Exploration University* (Moscow, 2010) (in Russian).
14. Simakin, S.G., "Geochemistry of zircons: the state of the problem and new opportunities", *Proc. of the Vth Inter. School of Earth Sciences ISES* (2009) (in Russian).
15. Skublov, S.G., Lobach-Zhuchenko, S.B., Guseva, N.S., Gembitskaya, I.M., Tolmacheva, E.V., "Distribution of rare-earth and rare elements in zircons from miaskite lamproites of the Panozero Complex of Central Karelia", *Geochemistry* **9**, 958–971 (2009) (in Russian).
16. Fershtater, G.B., Krasnobaev, A.A., Bea, F., Montero, P., "Geochemistry of zircon from igneous and metamorphic rocks of the Urals", *Lithosphere* **4**, 3–29 (2012) (in Russian).
17. Khmelkov, A.M., *The main minerals of kimberlites and their evolution of the process halo formation (on the example of the Yakutsk diamondiferous province)* (Novosibirsk: ARTA, 2008) (in Russian).
18. Tsymbal, S.N., Kremenetsky, A.A., Sobolev, V.B., "Zirconium minerals from kimberlites of the Novolaspinsk pipes and dikes (southeast of the Ukrainian shield)", *Mineral. J.* **33**, no 1, 41–62 (2011) (in Russian).
19. Belousova, E.A., Griffin, W.L. and O'Reilly, S.Y., "Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modeling: examples from Eastern Australian granitoids", *Petrology*, **47**, no 2, 329–53 (2006).
20. Belousova, E.A., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Fisher, N.I., "Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type", *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**, 602–622 (2002).
21. Belousova, E.A., Griffin, W.L., Pearson, N.J., "Trace element composition and cathodoluminescence properties of southern African kimberlitic zircons", *Mineral Mag.* **62**, 355–366 (1998).
22. Corfu, F., Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., Kinny, P., "Atlas of zircon textures", *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **53**, 469–500 (2003).
23. Grimes, C.B., John, B.E., Cheadle, M.J., Mazdab, F.K., Wooden, J.L. Swapp, S., Schwartz, J.J., "On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere", *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**, 757–783 (2009).
24. Heaman, L.M., LeCheminant, A.N., "Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>)", *Chem. Geol.* **110**, 95–126 (1993).
25. Hinton, R.W., Upton, B.G.J., "The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths", *Geochim Cosmochim Acta* **55**, 3287–302 (1991).
26. Hoskin, P.W.O., Kinny, P.D., Wyborn, D., "Chemistry of hydrothermal zircon: Investigating timing and nature of water-rock interaction", *Water-rock Interaction* (Arehart GB, Hulston JR Rotterdam, The Netherlands, 1998).
27. Hoskin, P.W.O., Kinny, P.D., Wyborn, D., Chappel, B.W., "Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas: an integrated approach", *J. Petrol.* **41**, 1365–1396 (2000).

28. Hoskin, P.W.O., Schaltegger, U., “The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis”, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry Mineral. Soc. Am. Geochem. Soc.* **53** (Washington, 2003).
29. Hermann, J., “Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust”, *Chem. Geol.* **192**, 289–306 (2002).
30. Kaczmarek, M.-A., Müntener, O., Rubatto, D., “Trace element chemistry and U-Pb dating of zircons from oceanic gabbros and their relationship with whole rock composition (Lanzo, Italian Alps)”, *Contrib Mineral Petrol.* **155**, 295–312 (2008).
31. Kremenetsky, A.A., Gromalova, N.A., “The age of basalts and gabbro-dolerite of the Mendeleev Rise (the Arctic Ocean) from data on zircon U-Pb dating”, *Acta mineralogical-Petrographica, Abstract Series, 5<sup>th</sup> Inter. Geol. Conf.* (Budapest, 24–27, April, 2014) 8, 68.
32. Köksal, S., Gursu, S., Tekin, U., Göncüoğlu, M.C., “New data on the evolution of the Neotethyan oceanic branches in Turkey: Late Jurassic ridge spreading in the Intra-Pontide branch”, *Ofioliti* **33**, no 2, 153–164 (2008).
33. Liu, Y., Shangao, Z., Changguigao, K.Z., Dongbing, W., “Continental and Oceanic Crust Recycling-induced Melt Peridotite Interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb Dating, Hf Isotopes and Trace Elements in Zircons from Mantle Xenoliths”, *J. of Petrology Advance Access* **2**, 20 (December 19, 2009).
34. Peltonen, P., Manntari, M., “Archean zircons from the mantle: The Jormua ophiolite revisited”, *Geology* **33**, no 7, 20 (2001).
35. Pupin, J.P., “Zircon and granite petrology. Contrib. Mineral”, *Petrol.* **73**, 207–220 (1980).
36. Rubatto, D., Gebauer, D., Fanning, M., “Jurassic formation and Eocene subduction of the Zermatt-Saas-Fee ophiolites: Implications for the geodynamic evolution of the Central and Western Alps”, *Contrib Mineral Petrol.* **132**, 269–287 (1998).
37. Schärer, U., Corfu, F., DemaiFFE, D., “U-Pb and Lu-Hf isotopes in baddeleyite and zircon megacrysts from the Mbuji-Mayi kimberlite: Constraints on the subcontinental mantle”, *Chem. Geol.* **143**, 1–16 (1997).
38. Spandler, C., Hermann, J., Arculus, R., Mavrogenes, J., “Geochemical heterogeneity and element mobility in deeply subducted oceanic crust: insights from high-pressure mafic rocks from New Caledonia”, *Chem. Geol.* **206**, 21–42 (2004).
39. Whitehouse, M.J., Kamber, B.S., “On the overabundance of light earth elements in terrestrial zircons and its implication for Earth’s earliest mantle differentiation”, *Earth and Planet. Sci. Letters* **204**, 333–346 (2002).
40. Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., “Accretion of the Earth and segregation on its core”, *Chem. Geol.* **441**, 10 (2006).
41. Yu, S.C., Tung, S.F., Lee, J.S., Bai, W.J., Yang, J.S., Fang, Q.S., Zhang, Z.M., Kuo, C.T., “Mantle zircon from Tibet”, *Western Pacific Earth Sci.* **1**, 47–57 (2001).