

Цирконология и возраст Fe-Ti эцлогитов Беломорской провинции

А. Н. Конилов^{1, 2, 3}, В. С. Шешуков¹, В. И. Пожиленко, к. г.-м. н.⁴,
К. В. Ван, к. т. н.², Г. В. Бондаренко, к. ф.-м. н.², Т. И. Голованова⁵,
Б. В. Ермолаев¹, А. С. Дубенский¹, К. В. Понкратов⁶, Н. Е. Шкляр⁷

УДК 552.3; 552.4

Изучены Fe-Ti эцлогиты в проявлении горы Куропачья. Геохимия главных и рассеянных элементов показывает их сходство с эцлогитами Салмы Беломорской провинции в целом и имеют геохимические признаки толеитов СОХ. В связи с этим предлагается механизм океанской субдукции и ультравысокобарического метаморфизма при формировании пород. Для определения возраста Fe-Ti эцлогитов с помощью LA-ICP-MS проведено исследование Th-U-Pb изотопной системы в цирконах. Для планирования датирования и интерпретации полученных возрастов цирконы исследовали с помощью современных методов – оптическая и электронная микроскопия, микрозондовый анализ, трехмерная лазерная микроскопия, черно-белая (SEM-CL) и цветная (EPMA-CL (tc)) катодоллюминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния. Цирконы имеют зональное строение – ядра с высокими и оболочки с очень низкими содержаниями урана и тория. В ядрах архейского возраста сохраняется осцилляторная магматическая зональность и отсутствуют микроскопические признаки метамиктизации. В оболочках протерозойского возраста наблюдается катодоллюминесцентная неоднородность, причины которой – кристаллохимические факторы во время единого этапа кристаллизации и механические напряжения.

Ключевые слова: эцлогиты Салмы, беломорская провинция, гора Куропачья, геохимия, архей, изотопный возраст, циркон, LA-ICP-MS, истинная катодоллюминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния

Fe-Ti eclogites near Ptarmigan mount was studied. The Geochemistry of the main and rare elements shows their similarity to the Salma eclogites of Belomorian province as a whole and have geochemical features with MOR tholeites. In this regard, the mechanism of ocean crust subduction and ultrahigh-pressure metamorphism in the rocks formation was early proposed. To determine of the age, the Th-U-Pb isotope system in zircons was studied using LA-ICP-MS. To plan the dating and interpret the obtained ages, zircons were studied using modern methods: optical and electron microscopy, microprobe analysis, 3D laser microscopy, black-and-white (SEM-CL) and color (EPMA-CL (tc)) cathodoluminescence, and Raman spectroscopy. Zircons have a zonal structure – cores with high and shells with very low U and Th contents. The cores of Archean age retain oscillatory magmatic zoning

¹ Геологический институт РАН.

² Институт экспериментальной минералогии РАН.

³ chalma@bk.ru.

⁴ Геологический институт Кольского научного центра РАН.

⁵ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН.

⁶ ООО «Ренишоу».

⁷ ООО «Мелитэк».

and lack microscopic signs of metamictization. In the Proterozoic shells, cathodoluminescent heterogeneity is observed, which is caused by crystal – chemical factors during a single event of crystallization and mechanical stresses.

Keywords: belomorian eclogite, ptarmigan mount, geochemistry, Archean, isotope age, zircon, LA-ICP-MS, true-color cathodoluminescence, Raman spectroscopy

Статья получена 20.09.2020

Принята к публикации 09.10.2020

Введение

В последние 15 лет на северо-востоке Балтийского щита были обнаружены тела коровых эклогитов. Их изучение в ряде ключевых проявлений позволили предположить существование Беломорской эклогитовой провинции (БЭП) архейского возраста. В строении БЭП участвуют две эклогитовые ассоциации: Салма (Мурманская область), сформированная в результате субдукции мафитовых пород океанской литосферы, и Гридино (берег Белого моря, Карелия), образованная эклогитизированными мафитовыми дайками [1]. Петрологические признаки [1, 2], термодинамическое моделирование [3] и находки в породной ассоциации эклогитов Салмы муассанита [4, 5] и алмазов [5] указывают на то, что архейская субдукция достигала значительных глубин (>60 км) и соответствовала условиям УНР-метаморфизма (Ultrahigh-pressure metamorphism).

Необычайные условия формирования Беломорской эклогитовой провинции, не имеющие аналогов в мире (подобие валовых химических составов ассоциации эклогитов Салмы толеитам медленно-спрединговых срединно-океанических хребтов, признаки проградной ветви эволюции, возраст пород и др.), имеют большое значение для понимания архейской эволюции Земли и геодинамики и поэтому привлекают большое внимание исследователей различных организаций, в том числе зарубежных. Результаты оригинальных независимых исследований [6, 7 и др.] и сопоставление эклогитов Салмы с эклогитами других регионов [8, 9] подтверждают наши выводы об их природе и условиях формирования, но расходятся относительно времени субдукции – то есть времени УНР-метаморфизма. Целью работы было установление эволюции во времени условий формирования эклогитов в районе горы Куропачьей от момента формирования их протолита до завершающих этапов метаморфических преобразований, а также установление геохимической общности этих пород с ассоциацией эклогитов Салмы в совокупности.

Объекты и методы исследования

Изучены два тела эклогитов и Fe-Ti эклогитов в районе горы Куропачьей вблизи федеральной автодороги Санкт-Петербург – Мурманск с координатами N 67°33'54", E 32°29'22" у километровой отметки 1210 км. Изометричное 200 м в поперечнике и протяженное 100×400 м тела эклогитов располагаются среди гнейсов беломорской серии («серых гнейсов»

ГЛОССАРИЙ

Декрепитация – разрыв камеры газовой-жидкой включения в минерале, обычно после его захвата при росте и значительном понижении давления и повышении температуры.

Дискordia – здесь линия, аппроксимирующая изотопные отношения выделенной генерации (популяции) цирконов в изотопной системе Pb / U. В точках пересечения с конкордией определяет два возраста.

Конкордия – местоположение одновозрастных изотопных отношений в изотопной системе Pb / U.

Осцилляторная зональность – область кристалла в шлифе, в которой при катодолуминесценции наблюдаются чередующиеся полосы разной яркости или цвета.

Спрединг – раздвигание поперек рифтовой долины в срединно-океанических хребтах (СОХ).

Субдукция – тектонический процесс горизонтальных движений, при котором одна из литосферных плит пододвигается под другую и погружается в мантию Земли.

Толеит – здесь применяется в широком смысле, как магматические породы ложа Мирового океана, – базальты, комплекс параллельных даек и габброиды третьего слоя океанической коры.

LA-ICP-MS – метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерным проботвором.

CA-ID-TIMS – конвенционный метод масс-спектрометрии с термической ионизацией, изотопным разбавлением и послышной химической абразией.

трондьемит-тоналит-гранодиоритового состава) архейского возраста. В эндоконтакте эцлогиты полностью преобразованы в гранатовые и плагиоклазовые амфиболиты.

Все образцы Fe-Ti-эцлогитов для петрологических исследований, геохимические и геохронологические пробы были отобраны с помощью бензореа Hushuаnа с алмазным диском без водяного охлаждения. Опробирование проводили в наименее измененных участках тел, которые, как правило, представляют собой «бараньи лбы».

В двух образцах эцлогитов в лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511481) измерено содержание макроэлементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (волнодисперсионный XRF спектрометр Bruker S4 Pioneer). Для разделения двух- и трехвалентного железа использовали классическую мокрую химию. Для этих же проб содержания микроэлементов определены методом индукционно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ICP-MS) с помощью мультиколлекторного масс-спектрометра Element2 (Thermo Scientific Inc.). Погрешность результатов анализа не превышает нормативов по ОСТ 41-08-212-04. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов.

В лаборатории минералогического и трекового анализа ГИН РАН (Москва) из геохронологической пробы массой ~5 кг (образец Kury 8/18) были выделены цирконы. Кристаллы поместили в шайбу из эпоксидной смолы диаметром 25 мм; при полировке шайб цирконы выводились к поверхности приблизительно на половине их толщины, то есть обнажали их внутреннее содержание.

После предварительных петрографических исследований цирконов под поляризационным микроскопом в проходящем и отраженном свете проведены их микрозондовые анализы. Изображения (имиджи) в отраженных (BSE) и вторичных (SE) электронах получены на сканирующих электронных микроскопах (1) Tescan VEGA II xmu и (2) CamScan MV 2300 (ИЭМ РАН, Черноголовка). Составы цирконов и минералов-узников определяли с помощью энергодисперсионных детекторов (EDS) INCA x-sight (1) и INCA Penta FET x3 (2) под управлением программ обработки спектров INCA 700 для обоих детекторов. При локальных анализах диаметр зонда составлял ~1 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметр зоны возбуждения порядка 10 мкм, реальное время набора спектра 70 с. Одновременно анализировали 10–12 элементов. Процедура количественного

анализа соответствует определениям «безэталонный анализ с удаленными образцами сравнения» по [10], а также standards-based k-ratio / matrix corrections protocol согласно [11].

Измерительный конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus LEXT OLS5000 (Япония)

Прибор представляет собой комбинацию моторизованного лазерного сканирующего микроскопа и исследовательского оптического микроскопа. Предназначен для наблюдения и анализа поверхностей прозрачных и непрозрачных материалов и микроструктур с максимальным разрешением 120 нм в плоскости XY и 6 нм по оси Z. При работе в лазерном конфокальном режиме благодаря встроенному оптическому зуму (зум реализован изменением угла наклона луча при сканировании) достигается увеличение 54^x–17280^x. Специализированные для работы с лазером 405-нм объективы с большой и сверхбольшой рабочей дистанцией позволяют исследовать образцы сложной формы с глубиной вогнутых поверхностей до 25 мм и наклонных поверхностей с углом до 85°. Снабжен антивибрационной системой, комплектуется механическим или моторизованным ультразвуковым столом.

Для 3D-сканирования источниками света LEXT системы являются: 1) лазерный диод с длиной волны 405 нм; 2) для стандартных оптических исследований используется светодиодный источник холодного белого света с CMOS-детектором с разрешением 4K. Методы наблюдения: BF (светлое поле), POL (поляризованный свет, поляризатор и анализатор встроены в систему), DIC (дифференциально-интерференционный контраст). Обеспечиваются автоматическая фокусировка, центровка (парфокальность), освещенность. Оптический зум – 1^x–8^x (шаг 0,1^x). Объективы: 2,5; 5; 10; 20; 50 и 100^x. Поле зрения в режиме сканирования: максимум – 2,56 × 2,56 мм, минимум – 18 × 18 мкм.

Программное обеспечение LEXT включает в себя широкий диапазон метрологических функций для анализа поверхностей и 2D / 3D-структур. Различные модули обработки данных позволяют проводить геометрические измерения (площади, объема, шероховатости), коэффициента преломления прозрачных покрытий; строить разрезы, вращать и рассматривать изображение с разных ракурсов полусферы; производить панорамную сшивку 500 фреймов.

В работе получены трехмерные изображения цирконов с кратерами лазерной абляции и определены их геометрические характеристики.

Детектор истинной цветной катодолюминесценции

Для получения цветных CL-изображений (паттернов) цирконов использовали рентгеноспектральный микроанализатор Cameca MS-46 в ИГЕМ РАН (Москва), оптическая система которого была модернизирована и адаптирована под CCD-цифровую камеру высокого разрешения Videoscan 285. Во избежание путаницы аппаратный комплекс – электронно-зондовый микроанализатор с цифровой камерой в оптической системе для обнаружения и регистрации истинной катодолюминесценции – мы предлагаем обозначать, как EPMA-CL (tc) [12]. Преимущество этой катодолюминесцентной установки по отношению к приборам OM-CL и SEM-CL состоит в возможности использования двух волновых спектрометров для идентификации фаз и непосредственного наблюдения на дисплее цвета катодолюминесценции в точке падения электронного зонда.

SEM-CL детектор катодолюминесценции

Для сравнения паттернов истинной цветной катодолюминесценции EPMA-CL (tc) и обычно применяющейся в геохронологической практике SEM-CL с фотоэлектронным умножителем для регистрации интенсивности света использовали CL-детектор на базе SEM VEGA 3 (Tescan) Геологического института РАН (Москва). Рабочий диапазон длин волн регистрируемого света данного катодолюминесцентного детектора составляет 350÷650 нм (в основном видимый и ближний УФ). Возможность получения изображений с произвольным необходимым увеличением здесь является преимуществом по отношению к прибору EPMA-CL (tc). Сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 также оборудован детекторами отраженных (BSE) и вторичных (SE) электронов и энергодисперсионным спектрометром (EDS Ultim Max).

Конфокальная рамановская микроспектрометрия

В работе использовали два прибора спектроскопии комбинационного рассеяния.

Микроскоп модели inVia Qontor (Renishaw, Великобритания) с новейшей технологией удержания объекта в фокусе LiveTrack, которая позволяет исследовать образцы, имеющие неровные, криволинейные или шероховатые поверхности. Диапазон длин волн возбуждения – 229÷1064 нм. В настоящем исследовании цирконов из Fe-Ti-эклогитов применяли лазеры, работающие в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах, 532 и 785 нм соответственно и стандартные объективы компании Renishaw с увеличением от 10× до 100×. Микроскоп inVia Qontor обладает всеми

функциями предшествующей модели микроспектрометра inVia Reflex, характеристики которого изложены ранее [12].

Спектрометр Senterra (Bruker Optik GmbH, Германия) на базе оптического микроскопа серии Olympus BX (объективы с увеличением от 4× до 100×). В спектрометре предусмотрена процедура непрерывной калибровки по шкале длин волн с помощью неоновой лампы с постоянными спектральными характеристиками. Автоматическая калибровка системы обеспечивает точность по длине волны не хуже 0,1 см⁻¹. В спектрометре также имеется запатентованное устройство устранения флуоресценции на лазере с длиной волны 785 нм, который и был использован в нашей работе.

Методика геохронологических исследований

Уран-свинцовое изотопное датирование цирконов выполнено в лаборатории химико-аналитических исследований Геологического института РАН (Москва) методом LA-ICP-MS [13]. Для локального отбора U-Th-Pb изотопной пробы использовалась система лазерной абляции NWR-213 (Electro Scientific), совмещенная с магнито-секторным масс-спектрометром высокого разрешения с ионизацией в индуктивно связанной плазме Element2 (Thermo Scientific). В табл. 1 приведены основные операционные параметры, применяемые в анализе.

Непосредственно перед измерением шайбу с цирконами промывали в ультразвуковой ванне в 5%-ном растворе HNO₃, затем споласкивали в дистиллированной воде и сушили на воздухе. Испаренное лазером вещество переносил поток гелия с последующим подмешиванием к нему аргона. Для снижения уровня газового фона и повышения стабильности аналитического сигнала применяли тонкую ультрафильтрацию и перемешивание газовых потоков.

Калибровку проводили по внешнему стандарту с использованием циркона GJ-1 [14] с аттестованным по изотопному отношению ²⁰⁶Pb/²³⁸U возрастом 601,9±0,4 млн лет [15]. Стандарт предоставлен Национальным центром геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOC Университета Маккуори (Сидней, Австралия). Качество анализа оценивали путем одновременного измерения неизвестных образцов и контрольных стандартов циркона 91500 [16] и Plešovice [17]. Аттестованный по методу CA-ID-TIMS возраст контрольных стандартов для изотопного отношения ²⁰⁶Pb/²³⁸U составляет 1063,5±0,4 и 337,2±0,1 млн лет соответственно [15]. В ходе исследования получены средневзвешенные конкордантные возраста контрольных стандартов 91500 и Plešovice (2σ) 1059±11 и 332,0±4,4 млн лет соответственно, что достаточно

Таблица 1. Операционные параметры настроек оборудования для U-Pb изотопного датирования цирконов методом LA-ICP-MS

Оборудование	Параметр	Значение
Магнито-секторный масс-спектрометр высокого разрешения Element2 (SF-ICP-MS)		
	Мощность RF-генератора	1100 Вт
	Аргон газифицированный, чистота 99,998%:	
	охлаждающий поток,	16 л/мин
	вспомогательный поток	0,9–1,5 л/мин
	пробоподводящий поток	0,85–0,925 л/мин
	Материал конусов	Ni
	Разрешение	Низкое
	Тип сканирования	E-scan
	Мертвое время детектора	20 нс
	Метод измерения:	
	Измеряемые массы	206, 207, 208, 232, 238
	Режим детектирования	Аналоговый / Счетный
	Окно сканирования массы	8%
	Время задержки магнита, мс	12 (206), 16 (207), 8 (208; 232; 238)
	Время измерения, мс	3 (206), 4 (207), 2 (208; 232; 238)
	Количество сканов (runs) на одно измерение (pass)	800
	Тип интегрирования сигнала	Среднеарифметический
	Количество сигналов в пике	50
Система лазерной абляции NWR-213 (LA)		
	Лазер	Nd-YAG
	Абляционная камера	2Vol Cell
	Точность позиционирования	±1,5 мкм
	Длина волны	213 нм
	Частота импульсов	5 Гц
	Диаметр пучка	25 мкм
	Плотность энергии	6–8 Дж/см ²
	Время абляции	30 с
	Гелий, чистота 99,9995%:	
	пробоотбирающий поток	0,9 л/мин
	Время измерения фона	15 с
	Среднее время продувки	60 с
	Режим измерения	Абляция в точке
	Настройка	Линейное сканирование, 5 мкм/с

хорошо согласуется с конвенционными значениями.

Подготовка к изотопному датированию состояла из двух-часовой продувки абляционной камеры и газовой магистрали чистым гелием с расходом 1 л/мин и 30-минутного прогрева лазерного блока при закрытой заслонке, перекрывающей луч. Измеренная нестабильность энергии излучения лазера после прогрева не превышала 4% RSD.

При включенном лазере и открытой заслонке производили линейное сканирование внешнего стандарта (GJ-1). Одновременно выполнялась настройка масс-спектрометра, состоящая в достижении максимальной чувствительности измерения (по сигналу U⁺) и минимального уровня оксидов (по отношению UO⁺/U⁺) путем варьирования влияющих операционных параметров (скорости потоков газа, мощности генератора, положения горелки масс-спектрометра и т. д.).

Длительность анализа в каждой точке составляла 105 с и включала три этапа: 1) измерение фона (сигнала от Ag/He-газовой смеси и электронные шумы) при работающем лазере, но закрытой заслонке – 15 с; 2) измерение аналитического сигнала от испаренной пробы при работающем лазере и открытой заслонке – 30 с; 3) продувку системы чистым гелием при отключенном лазере – 60 с. Анализ неизвестных цирконов производился блоками методом «взятия в вилку» [14]. Каждый блок начинался четырехкратным измерением внешнего стандарта (GJ-1), затем однократным измерением каждого из двух контрольных стандартов (91500 и Plešovice), далее измерения 10-ти точек неизвестных проб и завершающего четырехкратного измерения внешнего стандарта. Аналитическая сессия

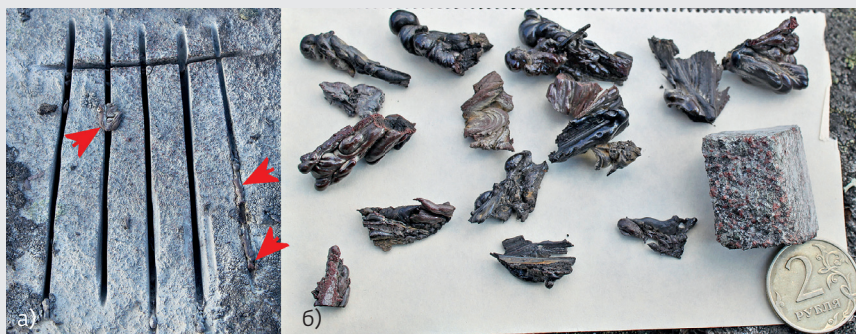
включала в себя набор из нескольких последовательных блоков.

Измеряли изотопы ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th и ^{238}U , а концентрацию (интенсивность сигнала) изотопа ^{235}U рассчитывали по концентрации изотопа ^{238}U делением на фундаментальную константу – 137,88. Обработку данных U-Th-Pb-изотопного анализа проводили при помощи программного пакета Glitter [18]. Программа производит фильтрацию и интегрирование аналитического сигнала, вычитание фона, коррекцию инструментального дрейфа, оценку дискриминации и фракционирования изотопов, расчет изотопных отношений и возрастов ($^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$), а также их ошибок с помощью внешнего стандарта. Оценку возможного присутствия обыкновенного примесного свинца в исследуемых цирконах проводили с помощью программы ComPbCorr [19], однако использование этой программы применительно к ряду стандартов циркона носит ограниченный характер из-за отсутствия аттестованных данных по изотопному отношению $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Для построения U-Pb-диаграмм с конкордией применяли программу Isoplot [20].

Результаты исследования

В работе представлены новые геохимические данные, а минеральный состав и петрология экологитов в районе горы Куропачьей были опубликованы ранее [21]. В строении БЭП участвуют две экологитовые ассоциации: Салма (Мурманская область) и Гридино (берег Белого моря, Карелия). Для ассоциации Салма своеобразным эталоном является обнажение в придорожной выемке у дамбы на месте пролива Узкая Салма (дорожный пикет 1192 км). Здесь переслаиваются главные составляющие этой ассоциации – пиклогиты, экологиты, Fe-Ti-экологиты и адakitы [1, 22]. Результаты геохимических исследований Fe-Ti-экологитов в районе горы Куропачьей приведены в сравнении с реперными в табл. 2. По результатам новых и проведенных ранее анализов [21] Fe-Ti-экологиты Куропачьей имеют достаточно выдержанный состав и занимают промежуточное положение по главным химическим элементам между Fe-Ti-экологитами и симплектитовыми экологитами Салмы. Все сопоставляемые образцы обеих разновидностей пород находятся в едином поле составов всех

В методической части статьи сделан акцент на детали отбора проб для исследований не только для демонстрации тщательности проведения этой стадии полевых работ. Было обнаружено неожиданное явление – плавление сухой массивной горной породы по линии реза под работающим алмазным диском. На макрофотографии застывшего расплава (а) стрелками отмечены: внизу справа два потока искусственной «лавы», в центре – выброс фрагмента расплава. Поверхность фрагментов гладкая, обладающая стекляннным блеском (б), на изломе невооруженным глазом видна пористая текстура. Поверхности срезов Fe-Ti-экологитов ровные, какие-либо полости не обнаруживаются. Фатальных изменений рабочей кромки самого диска также не наблюдается. При опробовании соседних участков в этом же теле экологитов плавление породы не происходило. Первое предположение, которое возможно сделать – в породе присутствует большое количество (сверх)твердого вещества, что препятствует



Фотографии расплавов, образовавшихся при отборе пробы из Fe-Ti-экологита с помощью бензореза с алмазным диском без водяного охлаждения: а – по линии реза (красные стрелки справа), выброшенный фрагмент (красная стрелка в центре); б – фрагменты расплава и образец экологита

ее механическому разрушению по линии реза. Поэтому удается получить небольшую глубину выпиливания, не более двух сантиметров. В других опробованных нами породах региона – экологитах, пиклогитах, амфиболитах, гнейсах, а также в магматических породах даек и расслоенных интрузиях комплекса лерцолит-габброноритов, глубина пропиливания ограничивается лишь диаметром диска и достигает ~7–8 см.

геохимических классов элементов – с большим ионным радиусом (LILE), многозарядные (HFSE), редкоземельные (на примере иттрия) и др., что подчеркивает единство их генезиса. Концентрации хрома и ванадия, отмеченные в табл. 2 курсивом, вероятно, определены неверно. В предыдущей работе [21] отмечалось, что оба тела основных пород в районе горы Куропачьей обладают геохимическими индикаторами океанического происхождения их протолитов.

Выделенные из наименее измененного Fe-Ti-эклогита цирконы (Zrn) имеют слабо удлиненную (коэффициент удлинения 2) таблитчатую и изометричную морфологию, а также их обломки (рис. 1). В проходящем поляризованном свете они прозрачные (рис. 1а) и слабо окрашены в розовых тонах (рис. 1б). Оба типа имеют кристаллическую огранку. Размеры кристаллов 50–200 мкм (рис. 1в), что обусловлено технологическим процессом экстракции, в шлифах из этой породы встречаются также цирконы меньшего размера.

В шайбе с монофракцией Zrn, приготовленной для изотопного U-Pb-датирования, проведен комплекс исследований: оптическая микроскопия, микрозондовый анализ и электронная микроскопия циркона и минеральных включений, катодолюминесценция Zrn в цветном EPMA-CL (tc) и черно-белом SEM-CL вариантах, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) циркона и включений. Это необходимо как при выборе точек лазерной абляции, так и для интерпретации геохронологических результатов.

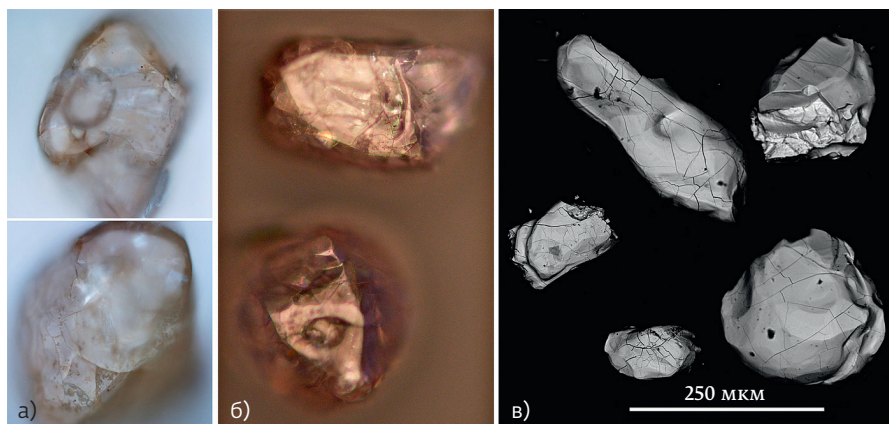


Рис. 1. Микрофотографии цирконов в проходящем поляризованном (а) и в отраженном (б) свете; BSE-имидж цирконов (в)

При исследованиях на оптическом и растровом электронном микроскопах установлено, что цирконы имеют зональное строение. Оболочки зерен свободны от включений и трещиноватые. Часто микротрещины отходят от ядерной части, не пересекая ее, и доходят до границы кристаллов (рис. 2). Ядра некоторых зерен Zrn (не всех) феноменально насыщены «первичными газово-жидкими» включениями, отдельные вакуоли имеют необычайно крупные размеры до 20 мкм (рис. 3). На рисунке представлены изображения зерна: BSE-имидж (рис. 3а), паттерн катодолюминесценции (рис. 3б), микрофотография в отраженном свете (рис. 3в). Они свидетельствуют, что включение не вскрыто и находится в толще кристалла. Серия микрофотографий (рис. 3г, д, е) сделаны в проходящем поляризованном свете с последовательным перемещением фокуса вглубь кристалла от поверхности (столик микроскопа в том же положении, как микрофотография в отраженном свете) до резкого проявления дна вакуоли. Просто удивительно, что внутри «пузыря» такого размера нет абсолютно ничего!

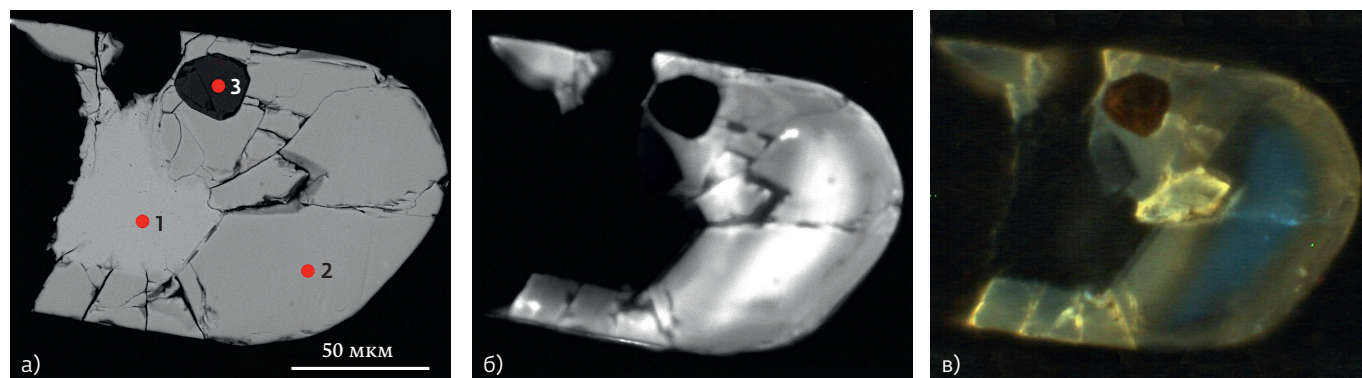


Рис. 2. Полированное зерно 1-01 в шайбе: а – BSE-имидж; б – SEM-CL паттерн; в – EPMA-CL (tc) паттерн

Таблица 2. Валовый состав эклогитов района горы Куропачьей в сравнении с литературными данными

Порода	Fe-Ti-эклогит					Эклогит
Образец	Kury7/6	Kury8/18	Kury7/1	Kury7/5	S-204/2b	S-198/107
Источник	Данная работа		[21]	[21]	[22]	[22]
Возраст, млрд лет					2,82	2,70
Основные элементы, вес. %						
SiO ₂	45,03	46,31	50,97	46,83	45,62	49,98
TiO ₂	0,88	0,81	1,26	0,69	2,22	0,76
Al ₂ O ₃	12,72	12,42	12,61	12,09	13,92	15,06
Fe ₂ O ₃	8,07	7,44	15,52*	15,28*	20,81*	12,24*
FeO	8,30	8,37				
MnO	0,24	0,23	0,22	0,20	0,24	0,19
MgO	9,82	9,64	6,50	10,77	5,45	8,54
CaO	10,51	10,31	9,73	11,51	9,93	10,92
Na ₂ O	1,77	2,01	2,42	1,94	1,86	1,88
K ₂ O	0,23	0,22	0,08	0,16	0,03	0,31
P ₂ O ₅	0,03	0,05	0,08	0,05	0,05	0,07
ппп	1,48	1,25	0,47	0,30	0,22	0,13
Сумма	99,08	99,06	99,86	99,81	100,00	100,08
Рассеянные элементы (ppm)						
Метод	ICP-MS	ICP-MS	XRF	XRF	ICP-MS	ICP-MS
LILE						
Rb	7,5	3,6	4,5	5,6	0,74	3,53
Ba	15,5	17,7	<50	<50	5	25,7
Sr	69,3	60,9	61	87	41	50,6
HFSE						
Th	0,13	0,65	<2,0	<2,0	0,13	0,08
U	0,05	0,50	<2,0	<2,0	0,07	0,04
Nb	2,1	3,2	2,8	<2,0	3,75	2,46
Zr	42,0	57,5	64	32	77,1	43,4
Сидерофильные						
Co	54,5	48,4	63	94	84	47,3
Ni	160,6	93,6	137	328	26	–
Халькофильные						
Cu	10,5	165,1	232	268	–	–
Ga	14,7	15,9	18	15	–	–
Литофильные						
Cr	319,5	185,7	124	395	6,5	478
V	190,9	252,0	310	218	1170	216
Y	13,2	20,5	27	17	28,9	16,6

* Все железо в виде Fe₂O₃.

ппп – потери при прокаливании.

Образец S-198/107 – обнажение Широкая Салма, образец S-204/2b – обнажения Узкая Салма, остальные – район горы Куропачьей.

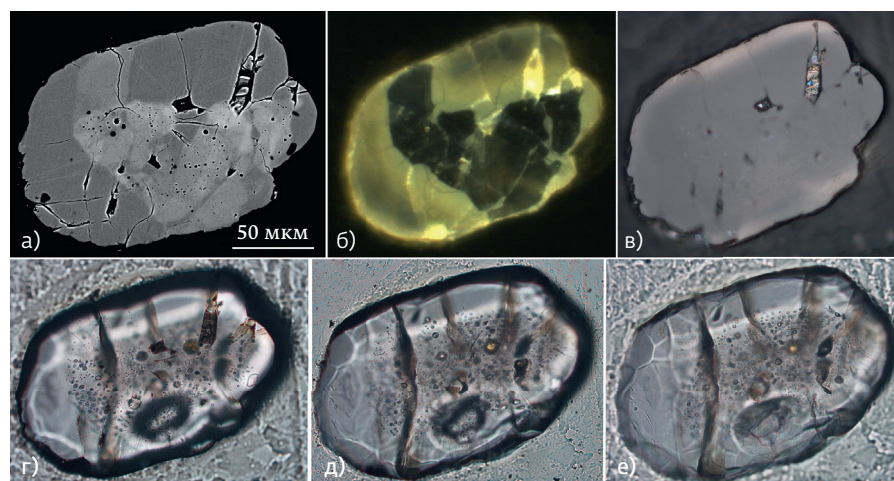


Рис. 3. Полированное зерно 1-21 в шайбе с включениями: а – BSE-имидж; б – EPMA-CL (tc) паттерн; в – микрофотография в отраженном свете; г-е – микрофотографии в проходящем свете с перемещением фокуса микроскопа вглубь кристалла. Никели параллельны

Во втором типе центральных частей (ядер) цирконов «газово-жидкие» включения редки, иногда можно наблюдать их цепочки (рис. 4), которые, очевидно, представляют собой залеченные трещины (первично-вторичные «газово-жидкие» включения). Парадоксально, но КР-спектроскопией состав ожидаемого флюида во всех формах включений определить не удастся (поэтому термин «газово-жидкие» взят в кавычки). Но также не обнаруживаются явные признаки их декрепитации.

По данным электронно-зондового микроанализа в цирконах разных генераций максимальные содержания примесей составляют – HfO_2 до 1,93 масс. %, UO_2 – 0,12 масс. %, ThO_2 до 0,33%. Сумма всех оксидов по анализам в 83 точках составляет $99,3 \pm 0,5\%$. Для примера в табл. 3 приведены EDS-анализы ядра и оболочки циркона и включения рутила в зерне 1-01, представленного на рис. 2. Измеренные концентрации HfO_2 обычные для цирконов, вхождение неструктурных примесей не обнаруживается. При микрозондовых исследованиях монофракции цирконов в шайбе кроме «газово-жидких» и включения рутила (рис. 2, табл. 3) в ядерной части Zrn обнаружены и проанализированы включения эпидота и амфиболов, глиноземистость последних варьирует в пределах $6,4 \div 14,1$ масс. % Al_2O_3 .

На BSE-имиджах (рис. 1в, 2а, 3а, 4а) явно видно соотношение ядер кристаллов Zrn с их оболочкой. Ядра более светлые, это отражает более высокое содержание тяжелых элементов – радиоактивных тория и урана. В некоторых Zrn границы между ядром и оболочкой линейные или почти линейные (рис. 2а, 4а). По-видимому, обрастание происходило иначе, нежели путем растворения-переосаждения (coupled dissolution-precipitation). В других отчетливо проявляется растворение (рис. 3а).

Однако, систему «ядро – оболочка» в изученных цирконах нельзя назвать примитивно-простой. Несмотря на то, что исследования под оптическим и электронным микроскопами

показывают гомогенность внешней оболочки циркона (рис. 2а), но паттерны катодолюминесценции EPMA-CL (tc) и SEM-CL демонстрируют ее сложную структуру. В монохромном варианте SEM-CL в оболочке проявляются участки более яркого свечения, окруженные областью серого света (рис. 2б). В полихромном варианте EPMA-CL (tc) этим областям паттерна соответствуют участки ярко-желтого свечения и менее яркого синего цвета (рис. 2в) в окружении желто-зеленого оттенка. В обоих вариантах в ядре циркона катодолюминесценция не возбуждается. Этот эффект хорошо известен из литературы и также характерен для всех цирконов из эклогитов Салмы [1, 23 и др.]. В варианте EPMA-CL (tc) включение рутила имеет красное свечение, а в варианте SEM-CL свечение

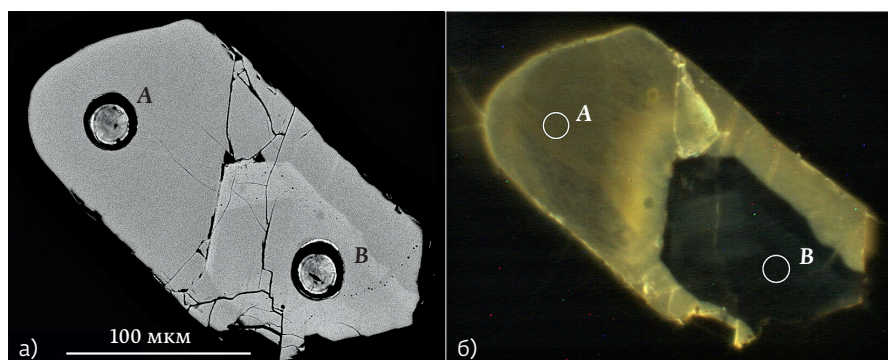


Рис. 4. Полированное зерно 1-14 в шайбе: а – BSE-имидж с кратерами лазерной абляции; б – EPMA-CL (tc) паттерн

Таблица 3. Представительные микронзондовые анализы циркона и включения рутила

№ анализа	1	2	3
P ₂ O ₅	0	0,13	0,17
SiO ₂	32,54	31,45	0
TiO ₂	0	0	100,48
Cr ₂ O ₃	0	0	0,51
CaO	0	0	0,05
FeO*	0	0	0,01
ZrO ₂	66,05	66,45	0
HfO ₂	0,99	1,93	0
ThO ₂	0,32	0	0
Total	99,90	99,96	101,22
Кристаллохимическая формула			
P	0	0,004	0,002
Si	1,000	0,974	0
Ti	0	0	0,993
Cr	0	0	0,005
Ca	0	0	0,001
Fe	0	0	0
Zr	0,990	1,004	0
Hf	0,009	0,017	0
Th	0,002	0	
Sum	2,000	1,999	0,999
O	4,000	4,000	2,000

* Все железо в виде FeO. Анализ 1 – ядро циркона; анализ 2 – оболочка; анализ 3 – включение рутила.

не регистрируется. Это связано с ограниченным диапазоном спектральной чувствительности детектора 350–650 нм, в то время как диапазон видимого света 380–780 нм. В зерне 1-14 BSE-имидж и паттерн цветной катодолюминесценции ядра Zr имеют признаки осцилляторной зональности (рис. 4), которая обычно присутствует в цирконах, кристаллизующихся из расплавов.

С помощью LA-ICP-MS были измерены изотопные отношения в 34 точках в 17 зернах. В двух кристаллах на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе Olympus LEXT OLS5000 определена геометрия кратеров лазерной абляции. Для зерна 1-14 на рис. 4 представлены BSE-имидж со следами абляции (рис. 4а) и паттерн цветной катодолюминесценции до ее проведения (рис. 4б). Результаты сканирования поверхности представлены на рис. 5. Аналогично для следующего

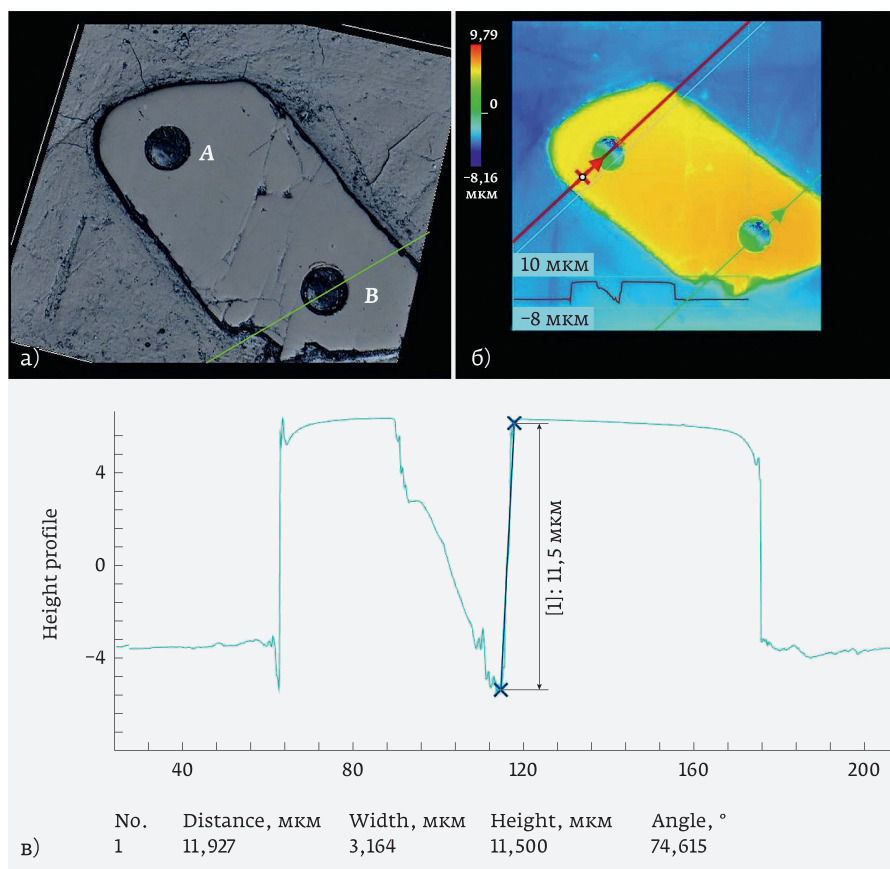


Рис. 5. Полированное зерно 1-14: а – 3D-изображение поверхности зерна с кратерами лазерной абляции; б – рельеф зерна в цветовой градации; в – профиль вдоль зеленой линии на рис. 5а, б через кратер В

зерна 1-15 на рис. 6 представлены BSE-имидж со следами абляции (рис. 6а), паттерн черно-белой катодолюминесценции, также со следами абляции (рис. 6б), и паттерн цветной катодолюминесценции до ее проведения (рис. 6в). Результаты сканирования поверхности представлены на рис. 7. Методически первоначальный этап измерений изотопных отношений LA-ICP-MS предусматривает создание проекта, когда операторы-аналитики находят все задаваемые пользователем точки и определяют их координаты. Затем измерения в образце проводятся в автоматическом режиме. Как следует из приведенных рисунков, привод в заданные точки осуществляется с высокой точностью. Измеренные диаметры на устье кратеров составили 27,6 мкм (ядро в точке В, рис. 5), 26,0 мкм (ядро в точке D, рис. 7) и 27,0 мкм (оболочка в точке В, рис. 7). Эти объективные характеристики очень хорошо соответствуют паспортному значению диаметра лазерного луча 25 мкм (табл. 1). По результатам сканирования поверхности двух отдельных зерен профили рельефа на рис. 5 и 7 построены близко параллельно.

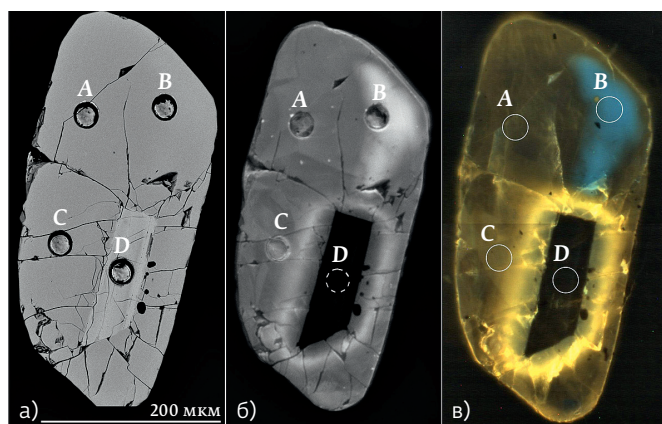


Рис. 6. Полированное зерно 1-15: а – BSE-имидж после лазерной абляции; б – SEM-CL паттерн после лазерной абляции; в – EPMA-CL (tc) паттерн до лазерной абляции

Профили через кратеры показывают, что за протокольное время абляции 30 с глубины кратеров достигают 11,5–12,9 мкм, то есть средняя скорость прожига составляет ~1 мкм за 2,5 с. Стенки кратеров не строго вертикальные с плоским дном, так как наблюдается закономерное выклинивание, угол падения и азимут которого приблизительно одинаковые для всех кратеров вне зависимости от состава циркона в ядре или оболочке. Природа выклинивания не понятна: для ее выяснения требуются кинетические эксперименты с переменным временем абляции и измерением геометрических параметров кратеров. Исследование геометрии кратеров может иметь и геохронологическое значение. С большой вероятностью можно предположить, что вертикальная скорость абляции цирконов с нарушенной метамиктной кристаллической структурой будет более высокой в сравнении с идеальными кристаллами.

В соответствии с международным протоколом датирования LA-ICP-MS [15], изложенного в методическом разделе, в течение первых 15 с на масс-спектрометре измеряется фон (сигнал от Ar/He-газовой смеси и электронные шумы), затем 30 с измеряется аналитический

сигнал от испаренного под воздействием луча лазера вещества. Аппаратура и программный комплекс позволяют получать и анализировать временные развертки аналитических сигналов; в выбранных для примера зернах циркона 1-14 и 1-15 они представлены на рис. 8 и 9 соответственно.

В зерне 1-14 изотопные измерения были сделаны в однородной (BSE и EPMA-CL (tc)) оболочке, точка А, и в ядре с осцилляторной зональностью, точка В (рис. 4). В оболочке интенсивность сигнала ^{232}Th и ^{238}U находятся в районе 3-х логарифмических единиц, $^{238}\text{U} > ^{232}\text{Th}$ (рис. 8а), в ядре – ^{232}Th и ^{238}U в районе 5,5 единиц и соотношение $^{238}\text{U} < ^{232}\text{Th}$ (рис. 8б). Временные спектры имеют форму плато, но в начальный момент абляции оболочки в первые 2–3 с интенсивности сигналов от изотопов свинца заметно возрастают (отмечено звездочкой на рис. 8а).

В зерне 1-15 три изотопных измерения были сделаны в оболочке, точки А, В, С (точка В находится на участке с синей катодолюминесценцией), и одно в ядре, точка D (рис. 6). Интенсивности сигналов в разных участках оболочки демонстрируют ее концентрационную изотопную неоднородность (рис. 9).

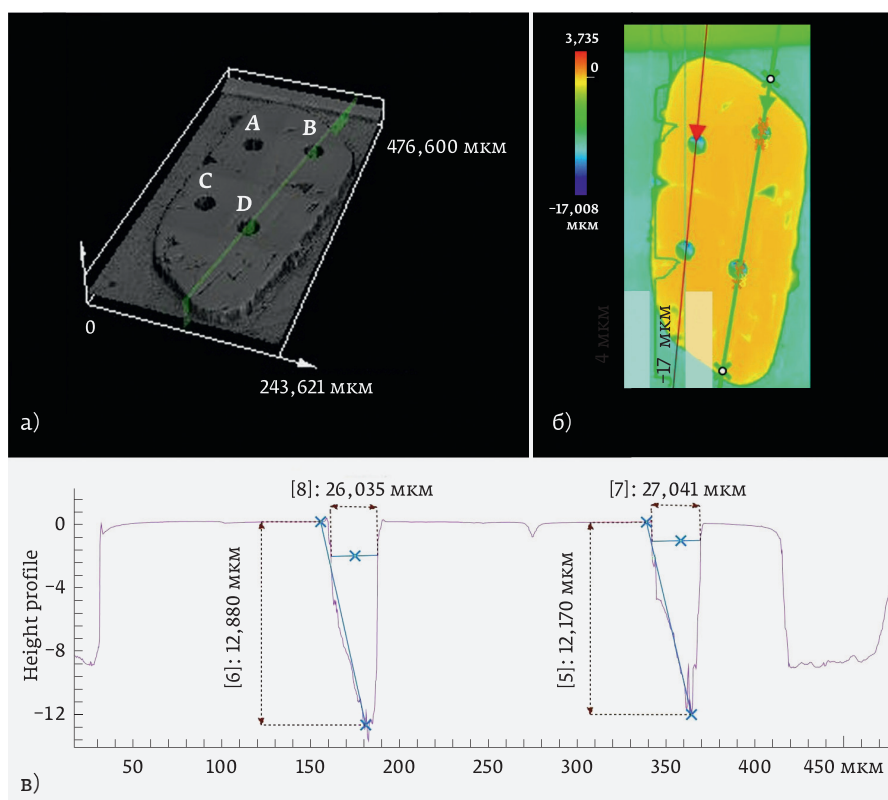


Рис. 7. Полированное зерно 1-15: а – 3D-изображение поверхности зерна с кратерами лазерной абляции; б – рельеф зерна в цветовой градации; в – профиль вдоль зеленой линии на рисунках 7а, б через кратеры D и B

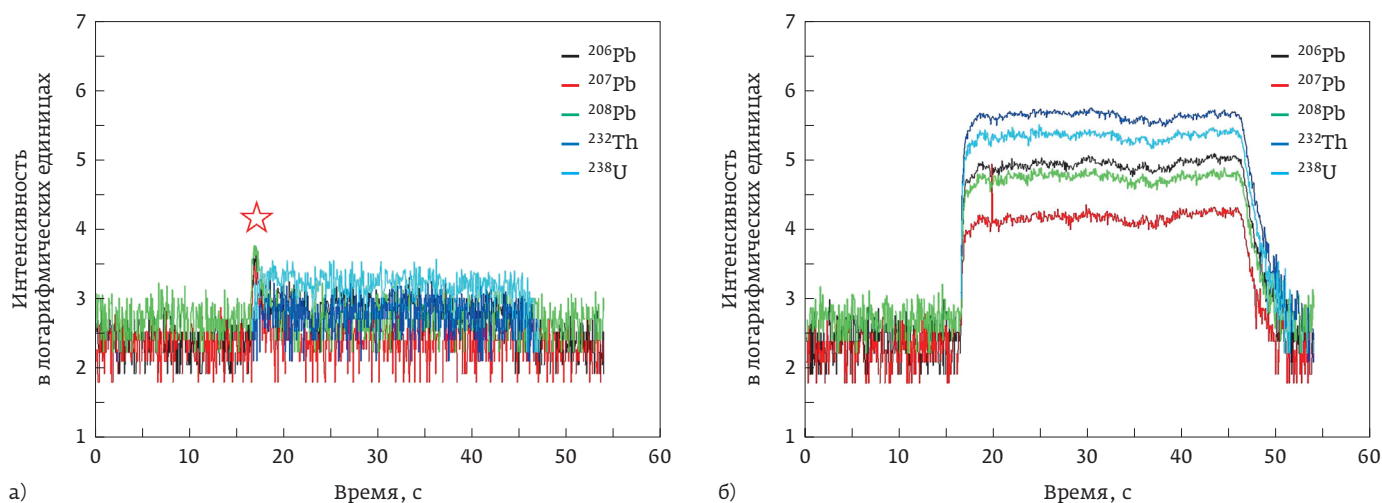


Рис. 8. Временные спектры LA-ICP-MS в зерне 1-14: а – оболочка кратер А лазерной абляции на рис. 4, звездочкой отмечен «шип» интенсивности сигнала изотопов свинца, интенсивность сигнала изотопов тория и урана находится на уровне плато; б – ядро кратер В

Наименьшая интенсивность получена в точке В, заданной в области с синим свечением, здесь интенсивности практически не отличаются от фоновой. Как и в предыдущем случае в начальный момент абляции формируется «шип» (отмечено звездочкой на рис. 9б). В точках А и С интенсивность сигнала ^{232}Th и ^{238}U находятся в районе 3,0–3,5 логарифмических единиц, $^{238}\text{U} > ^{232}\text{Th}$ (рис. 9а, в). В ядре Zrn в точке D интенсивности от изотопов ^{232}Th и ^{238}U достигают величин около 6,0 логарифмических единиц, на полпорядка выше, чем в ядре зерна 1-14, и аналогично зерну 1-14 здесь также $^{238}\text{U} < ^{232}\text{Th}$ (рис. 9г). Временные спектры имеют форму плато. За все время исполнения проекта на образце и эталонах фоновый шум изотопов свинца оставался стабильным в диапазоне 2–3 логарифмических единиц. При измерениях на цирконах в редких случаях отмечались некорректные несистемные выбросы. Например, на временном спектре изотопа ^{207}Pb в точке В в цирконе 1-14 видно, что усиление сигнала не сопровождалось синхронным выбросом других изотопов (рис. 8б).

Низкое содержание радиоактивных и радиогенных элементов/изотопов в оболочках цирконов препятствует достижению приемлемой точности определения времени их формирования. На диаграмме с конкордией в координатах $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ точки от оболочек дискордантны и занимают широкое поле. Поэтому в статье приводятся геохронологические результаты только для ядер цирконов. Выделены две группы ядер: без включений с признаками осцилляторной зональности (условно магматические) и насыщенные включениями (условно

пористые гидротермальные). Оценки возраста для них приведены на диаграмме с конкордией (рис. 10). Дискордия для первой группы «магматических» цирконов имеет пересечения с конкордией с возрастaми 2863 ± 26 млн лет (верхнее) и 1667 ± 190 млн лет (нижнее) (рис. 10а). Для группы «гидротермальных» Zrn возрастa пересечений конкордии составили 2857 ± 41 млн лет и 2069 ± 150 млн лет для верхнего и нижнего пересечений соответственно (рис. 10б). Очевидно, что нижние пересечения обеих дискордий не имеют геохронологического смысла. Практическое совпадение возрастa верхних конкордантных пересечений неожиданно. Этот факт может означать, что временной интервал от момента становления габброида в третьем слое медленно-спредингового хребта океана Салма [1] до вывода их к поверхности, где возможна их гидротермальная переработка в условиях метаморфизма морского дна (sea floor metamorphism), был чрезвычайно коротким в геологическом измерении. В табл. 2 приведен возраст пористых цирконов из Fe-Ti эклогита из обнажения Узкая Салма 2,82 млрд лет, который интерпретировался именно как время гидротермальной переработки протолита [22]. В пределах погрешности наши новые датировки и опубликованные ранее совпадают.

При исследовании цирконов в шайбе методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием «зеленого» лазера ($\lambda = 532$ нм) установлено, что краевые зоны цирконов и ядра зерен (как магматического, так и гидротермального типов) обладают систематически различным характером КР-спектров. На рис. 11 для примера представлены

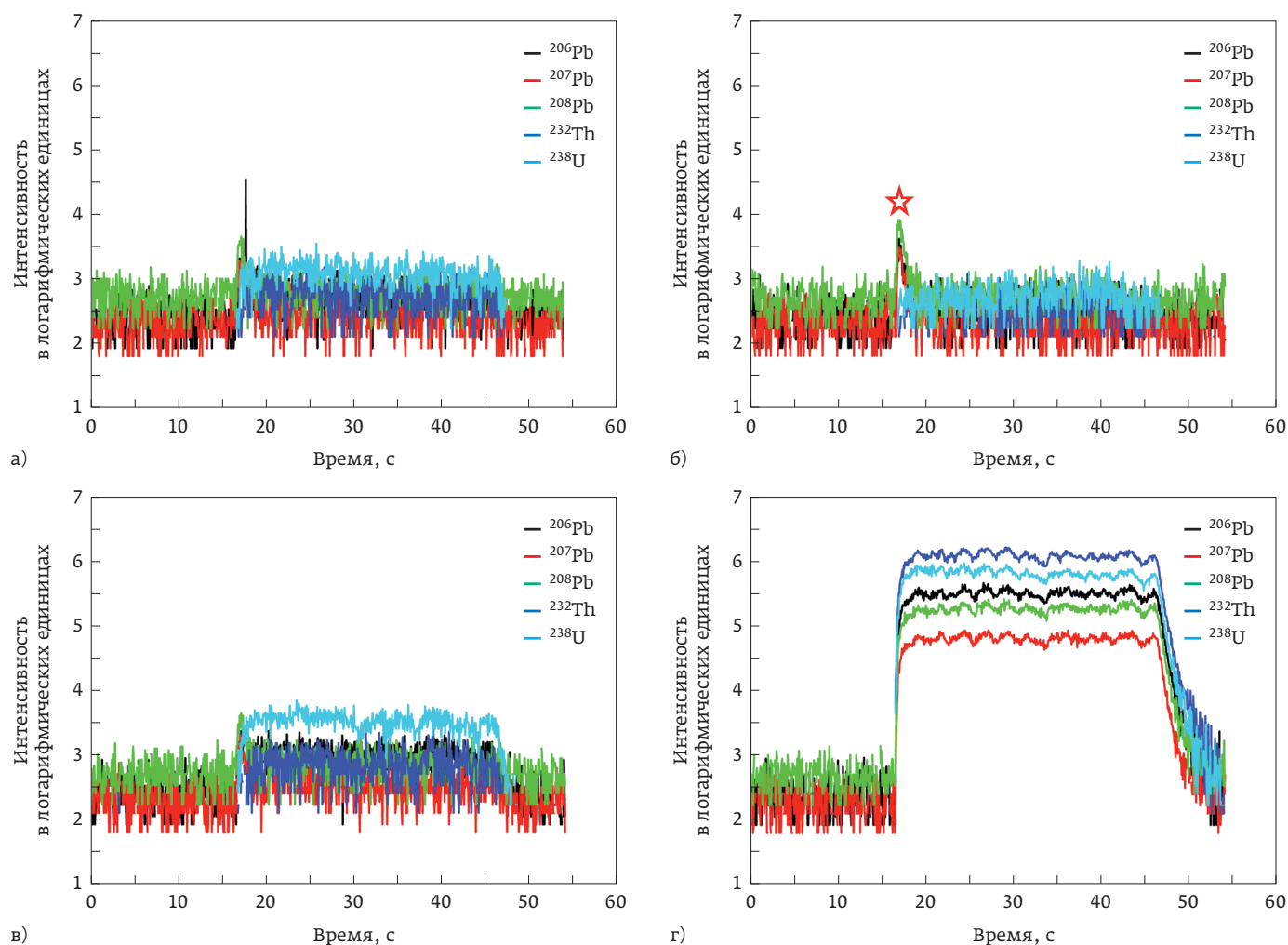


Рис. 9. Временные спектры LA-ICP-MS в зерне 1-15: а – оболочка кратер А лазерной абляции на рисунке 6; б – оболочка кратер В, звездочкой отмечен «шип» интенсивности сигнала изотопов свинца, интенсивность сигнала изотопов тория и урана находится на уровне плато; в – оболочка кратер С; г – ядро кратер D

исходные необработанные спектры комбинационного рассеяния (raw-спектры), полученные в ядре и оболочке зерна 1-15. В оболочках проявляются хорошо выраженные колебания, свойственные циркону, с почти линейной формой фона. В диапазоне частот $1200-1800\text{ см}^{-1}$ на raw-спектры накладывается интенсивная флуоресценция (рис. 11а, б). Центральные части зерен имеют значительно более низкую интенсивность линий Zr, и вследствие фотолюминесценции все диагностические линии циркона могут даже отсутствовать в диапазоне $200-1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 11б). Из специальной литературы хорошо известно [24, 25, и др.], что флуоресценцию можно устранить, применяя лазеры с частотами в ближней инфракрасной области. Мы использовали «красный» лазер с длиной волны 785 нм. Измерения проводили на одном и том же КР-спектрометре inVia Qontor без смещения

точек (вблизи кратеров абляции) при переключении лазеров. Raw-спектры «красного» лазера также представлены на рис. 11а, б. Видно, что спектры от оболочки отличаются уровнем фона, но положение линий комбинационного рассеяния циркона для обоих лазеров одинаковы (рис. 11а). На КР-спектрах от ядра как с «зеленым», так и «красным» лазером линии циркона отсутствуют (рис. 11б). Подобное явление обычно связывают с метамиктизацией – частичным нарушением кристаллической структуры при радиоактивном распаде урана и тория в древних цирконах [26] или облучением в экспериментах [27]. В природных цирконах метамиктное замещение сопровождается гидратацией, вхождением неструктурных элементов (Fe, Ca и других), выпадением сыпи Th- и U-содержащих минеральных фаз субмикронных размеров, что приводит к качественным изменениям

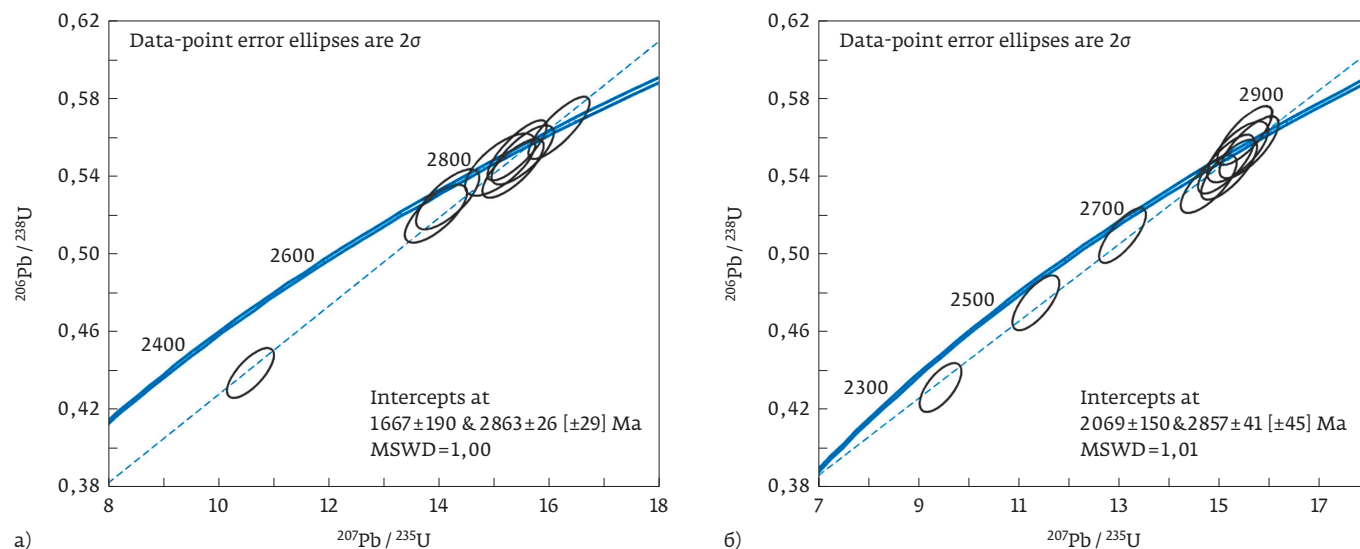


Рис. 10. Диаграммы с конкордией: а – для «магматических» цирконов; б – для «гидротермальных пористых» цирконов с включениями

в BSE-имиджах – более низкой яркости по сравнению с цирконами с ненарушенной кристаллической структурой. На КР-спектрах метамиктных цирконов наблюдаются уширение линий, их смещение и слияние линий ν_1 и ν_3 . С другой стороны, отсутствие линий на КР-спектрах может быть связано с паразитной флуоресценцией, подавляющей спектры комбинационного рассеяния циркона. На спектрометре Senterra со специальным устройством устранения флуоресценции для лазера $\lambda=785$ нм были получены спектры от ядер, на которых линии Zrn проявляются. Примеры представлены на рис. 12, на котором видно, что в оболочке

воспроизводятся все линии циркона без смещения и уширения (рис. 12а), а на КР-спектре от ядра проявляются слабые линии циркона на фоне интенсивной люминесценции (рис. 12б). Спектры в узком окне частот 950–1050 см^{-1} характеристических линий Zrn ν_1 и ν_3 представлены на рис. 12в. Спектральные характеристики этих линий – положение и ширина как для ядра, так и оболочки оказались одинаковыми. КР-raw-спектр от ядра до мельчайших деталей похож на raw-спектр циркона из работы [28] (рис. 12г). Спектр (лазер 785 нм) был получен от включения Zrn в рубине после нагрева до 1400 °С. Авторы пришли к выводу, что

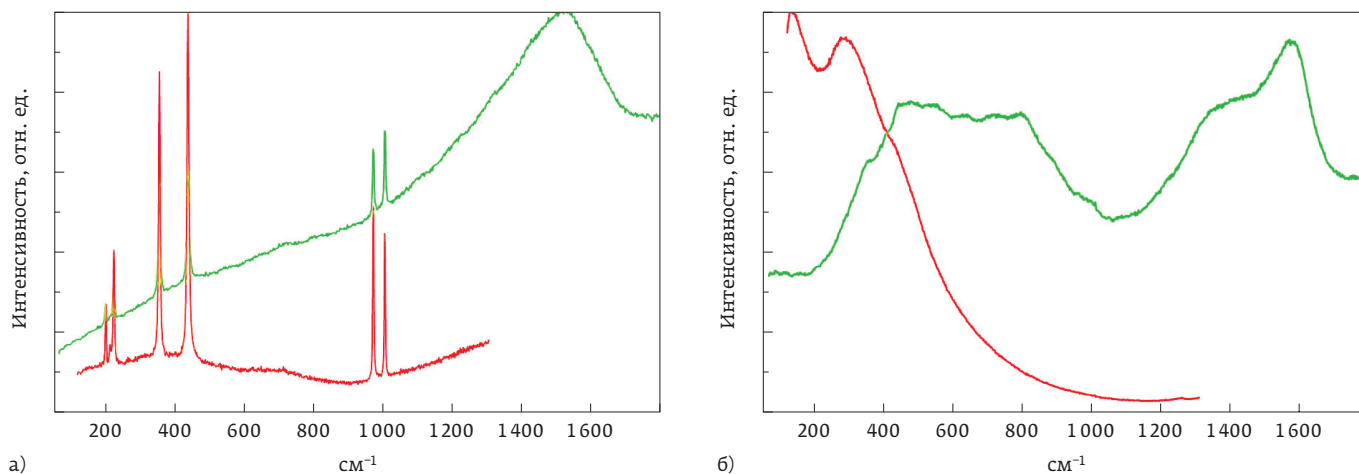


Рис. 11. Спектры комбинационного рассеяния (raw-спектры) в зерне 1–15 получены на спектрометре inVia Qontor. Зеленые линии – «зеленый» лазер ($\lambda=532$ нм), красные линии – «красный» лазер ($\lambda=785$ нм): а – от оболочки вблизи кратера В лазерной абляции на рис. 6; б – от ядра вблизи кратера D

в результате автоклавного эффекта Zrn при нагреве испытал давление выше 27 кбар, в результате чего произошла реакция с образованием стекла кварцевого состава (?), однако в публикации нет информации о том, в какой форме находится цирконий, на спектре отсутствуют линии бадделеита. В работе [29] приведены результаты похожего эксперимента – сапфир с включением циркона был нагрет до температуры 1800 °С, на цирконе образовались дендриты бадделеита.

Обсуждение результатов и выводы

В Fe-Ti-эклогитах Салмы отсутствуют минеральные реликты, которые могли бы свидетельствовать о природе протолита – являются ли такие породы основного состава продуктами метаморфизма плутонических глубинных пород, или же были преобразованы в эклогиты излившиеся вулканы. Среди петрологов существуют большие разногласия по этому поводу.

Базитовый состав пород и осцилляторная зональность в ядрах цирконов в них служат аргументом в пользу нашего предположения о высокобарическом метаморфизме габброидов третьего слоя океанической коры в зоне архейской субдукции.

Все доступные на сегодня данные по цирконологии и геохронологии эклогитов Беломорской провинции были критически проанализированы в публикации [23]: «Главные события в истории БЭП образуют последовательность: формирование океанской коры ~2,90 млрд лет; низкотемпературный гидротермальный метаморфизм зоны спрединга и океанского дна в интервале 2,90–2,82 млрд лет; метаморфизм эклогитовой фации, связанный с субдукцией океанской литосферы между 2,82 и 2,78 млрд лет...». Изложенные в нашей статье новые данные полностью соответствуют этому анализу: «магматические» цирконы из Fe-Ti-эклогитов горы Куропачьей имеют конкордантный возраст 2863 ± 26 млн лет (рис. 10а), «гидротермальные» Zrn – 2857 ± 41 млн лет (рис. 10б).

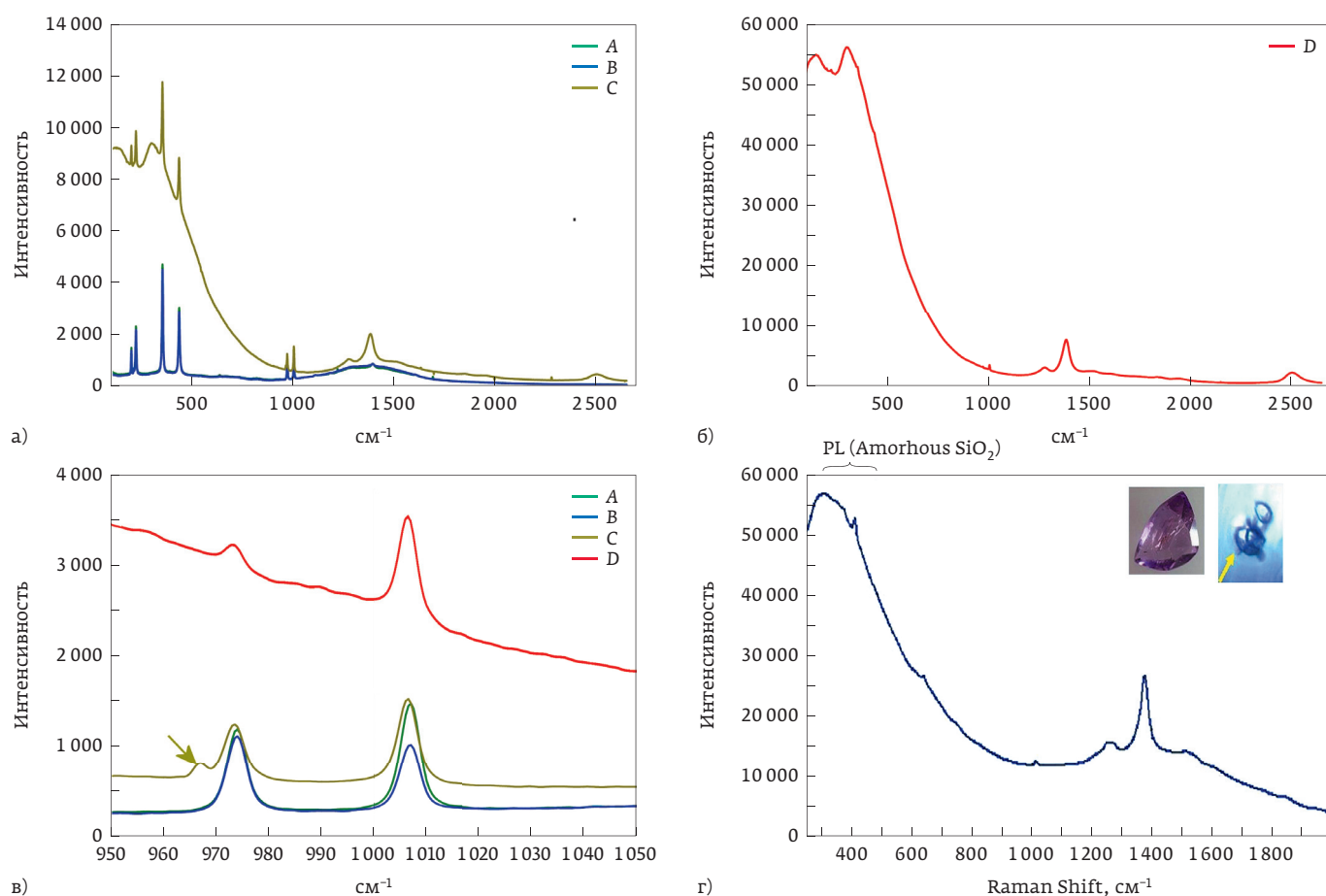


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния (raw-спектры) в зерне 1–15, спектрометр Senterra: а – от оболочки вблизи кратеров А, В, С лазерной абляции на рис. 6; б – от ядра вблизи кратера D; в – в укороченном диапазоне 950–1050 cm^{-1} , стрелкой отмечена линия, возможно соответствующая муассаниту; г – от включения циркона в рубине после нагрева до 1400 °С из [28]

В оболочках цирконов с низким содержанием радиоактивных и радиогенных элементов/изотопов отсутствуют какие-либо критерии для отнесения их к эклогитовым и в совокупности они моложе возраста 1900 млн лет, для более точной оценки времени их кристаллизации необходимо проведение дополнительных анализов.

Черные в катодолюминесценции ядра цирконов не испытывали метамиктного замещения и не являются аморфными, поскольку они прозрачные в проходящем свете, сохраняют признаки осцилляторной зональности, в них отсутствует понижение среднего атомного номера в сравнении с оболочками по данным BSE и микрозондового анализа.

Оболочки цирконов не являются полигенными. Цвета и яркость в оболочках определяются неравномерностью распределения «тушителей» катодолюминесценции (U, Th) на гранях роста и ложных центров люминесценции на кристаллических дефектах, связанных с напряжениями и деформациями. Синтетические цирконы без имплантирования элементов-люминофоров обладают синим цветом катодолюминесценции (OM-CL, [30]). Поэтому синее свечение, регистрируемое методом EPMA-CL (tc) в цирконах из Fe-Ti-эклогитов скорее всего также характеризует наиболее чистые без элементов-примесей цирконы, и это приводит к очень большой погрешности определения возраста. Использование монохромного детектора катодолюминесценции SEM-CL может привести к ошибочной постановке задачи датирования и интерпретации результатов – в близких по интенсивности света (яркости паттерна) участках зерна цвета свечения могут различаться, и они могут быть вызваны физическими явлениями совершенно различной природы. Также может сказаться ограниченная чувствительность SEM-CL детектора в красной области спектра.

Отсутствие на спектрах комбинационного рассеяния диагностических линий циркона может быть обусловлено не только его аморфным полимиктовым состоянием, но также наложением интенсивной люминесценции в области спектра с низкими волновыми числами и флуоресценции с высокими (для удобства описания мы условно разделили эти два понятия, см., например, [31]). Использование устройства для устранения флуоресценции на лазере с длиной волны в ближнем инфракрасном диапазоне $\lambda = 785$ нм позволяет увидеть спектры с диагностическими линиями Zr на фоне интенсивной люминесценции. Кроме примера на рис. 12б и спектра, заимствованного из литературы (рис. 12г), точно такие же спектры были нами получены в ядрах других цирконов в этой же пробе. Очевидно, что «фоновая»

люминесценция имеет определенную структуру [31], три линии в диапазоне 1200–1600 см^{-1} не относятся к КР-спектру какого-либо минерала, и люминесценция отражает, вероятно, остаточное напряженное состояние кристалла, испытывавшего высокое давление и быструю декомпрессию. Это предположение подтверждается тем, что методом КР-спектроскопии в цирконах были обнаружены включения минералов-индикаторов ультравысокобарного метаморфизма. На рис. 12в стрелкой отмечена линия муассanita, минерала, который был ранее обнаружен в эклогитах Салмы совместно с алмазами [5].

Таким образом в результате исследований установлено, что тела эклогитов в районе горы Куропачьей имеют такие же геохимические свойства и абсолютный возраст протолита, как и эклогитовая ассоциация Салмы Беломорской провинции в целом. Однако время ультравысокобарного метаморфизма надежно определить не удалось. Мы планируем продолжение петрохронологических исследований. К настоящему времени с помощью методов вибрационной спектроскопии уже получены данные об индикаторах UHP-метаморфизма, – минералах-узниках в цирконах. Эти результаты не вошли в статью и будут опубликованы отдельно.

Благодарности

Выражаем благодарность Ивану Александровичу Новикову (НИИ глазных болезней, Москва) за полезные консультации по интерпретации паттернов истинной катодолюминесценции.

Статья подготовлена в соответствии с планами исследований по темам Государственных заданий ГИН РАН. Авторы выражают признательность заместителю директора ГИН РАН по научной работе д.г.-м.н. Николаю Борисовичу Кузнецову, администрирующему использование установки для U-Pb изотопного LA-ICP MS датирования кристаллов/зерен циркона.

Литература / References

1. Konilov A. N., Shchipansky A. A., Mints M. V., Dokukina K. A., Kaulina T. V., Bayanova T. B., Natapov L. M., Belousova E. A., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. The Salma eclogites of the Belomorian Province, Russia: HP/UHP metamorphism through the subduction of Mesoarchean oceanic crust // *Ultrahigh-Pressure Metamorphism: 25 years after the discovery of Coesite and Diamond*. Eds. Dobrzhinetskaya L., Faryad S. W., Wallis S., Cuthbert S. Elsevier. 2011. Chapter 19. P. 635–682. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-385144-4.00018-7>.
2. Dokukina K. A., Konilov A. N. Metamorphic evolution of the Gridino mafic dyke swarm (Belomorian eclogite province, Russia) // L. Dobrzhinetskaya, S. Cuthbert, W. Faryad, S. Wallis (Eds), *Ultrahigh-pressure metamorphism. 25 years after the discovery of coesite and diamond*. Amsterdam, Elsevier. 2011. P. 579–621. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385144-4.00017-5>.

3. **Perchuk A.L., Morgunova A.A.** Variable P-T paths and HP-UHP metamorphism in a Precambrian terrane, Gridino, Russia: Petrological evidence and geodynamic implications // *Gondwana Research*. 2014. V. 25. P. 614-629. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2012.09.009>.
4. **Sidorov M.Yu., Shchipansky A.A., Voloshin A.V.** In situ discovery of moissanite in eclogitic rocks of the Kola region, Russia // XII International Conference GeoRaman-2016. June 9-15, 2016. Novosibirsk, Russia. P. 60. http://georaman2016.igm.nsc.ru/images/GeoRAMAN2016_Abstracts.pdf
5. **Sidorov M.Yu., Shchipansky A.A.** Carbon minerals in the UHP eclogites and eclogitic rocks of the Belomorian province: results of a study by the Raman spectroscopy // *Early Precambrian vs Modern Geodynamics. Extended Abstracts and Field Trips Guide Book*. Petrozavodsk. 2017. P. 224-228. <http://igkr.ru/assets/publication/EPG-2017.compressed.pdf>
6. **Imayama T., Oh Ch.-W., Baltybaev S.K., Park Ch.-S., Yi K., Jung H.** Paleoproterozoic high-pressure metamorphic history of the Salma eclogite on the Kola peninsula, Russia // *Lithosphere*. 2017. V. 9. No. 6. P. 855-873. <https://doi.org/10.1130/L657.1>.
7. **Li X., Zhang L., Wei C., Slabunov A.I., Bader T.** Quartz and orthopyroxene exsolution lamellae in clinopyroxene and the metamorphic P-T path of Belomorian eclogites // *Journal of Metamorphic Geology*. 2018. V. 36. P. 1-22. <http://dx.doi.org/10.1111/jmg.12280>.
8. **Helmstaedt H.H.** Tectonic relationships between E-type Cratonic and Ultra-High-Pressure (UHP) diamond: implications for Craton formation and stabilization // D. G. Pearson et al. (eds.), *Proceedings of 10th International Kimberlite Conference, Special Issue of the Journal of the Geological Society of India*. 2013. V. 1. P. 45-58. http://dx.doi.org/10.1007/978-81-322-1170-9_4.
9. **Shchukina E.V., Agashev A.M., Zedgenizov D.A.** Origin of Zircon-bearing Mantle eclogites entrained in the V. Grib Kimberlite (Arkhangelsk Region, NW Russia): Evidence from mineral geochemistry and the U-Pb and Lu-Hf Isotope Compositions of Zircon // *Mineralogy and Petrology*. 2018. V. 112 (Suppl. 1). P. S85-S100. <http://dx.doi.org/10.1007/s00710-018-0581-z>.
10. **Филиппов М.Н.** «Безэталонный» рентгеноспектральный анализ: реальность или миф? // *АНАЛИТИКА*. 2020. Т. 10. № 2. С. 124-130. <http://doi.org/10.22184/2227-572X.2020.10.2.124.130>.
Filippov M. N. Standardless X-ray Spectral Analysis: Reality or Myth? // *ANALYTICS*. 2020. V. 10. No. 2. P. 124-130. (in Russ.).
11. **Newbury D.E., Ritchie N.W.M.** Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS) // *J Mater Sci*. 2015. M. 50. P. 493-518. <http://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>.
12. **Конилов А., Голованова Т., Понкратов К.** Алумосиликатное стекло старше 1,9 млрд лет и его свойства. По данным исследования методами истинной катодолюминесценции и спектроскопии комбинационного рассеяния // *АНАЛИТИКА*. 2016. № 4 (29). С. 114-122. <http://www.j-analytics.ru/journal/article/5611>.
Konilov A., Golovanova T., Ponkratov K. Aluminosilicate glass over 1.9 Ga of age and its properties // *ANALYTICS*. 2016. No. 4 (29). P. 114-122 (in Russ.).
13. **Sheshukov V.S., Kuzmichev A.B., Dubenskiy A.S., Okina O.I., Degtyarev K.E., Kanygina N.A., Kuznetsov N.B., Romanjuk T.V., Lyapunov S.M.** U-Pb zircon dating by LA-SF-ICPMS at Geological Institute GIN RAS (Moscow) // 10th Int. Conference of the Analysis of Geological and Environmental Materials: Book of Abstracts, Sydney. 2018. P. 63.
14. **Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A.** The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // *Chemical Geology*. 2004. V. 211. P. 47-69. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>.
15. **Horstwood M.S.A., Kosler J., Gehrels G., Jackson S.E., McLean N.M., Paton Ch., Pearson N.J., Sircombe K., Sylvester P., Vermeesch P., Bowring J.F., Condon D.J., Schoene B.** Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U-(Th)-Pb Geochronology - Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2016. V. 40. No. 3. P. 311-332. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2016.00379.x>.
16. **Wiedenbeck M. P. A., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., von Quadt A., Roddick J. C., Spiegel W.** Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 1995. V. 19. P. 1-23. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1995.tb00147.x>
17. **Sláma J., Košler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J.** Plešovice zircon - a new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis // *Chemical Geology*. 2008. V. 249. P. 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.11.005>
18. **Van Achterbergh E., Ryan C.G., Jackson S.E., Griffin W.L.** Data reduction software for LA-ICP-MS: ap-pendix // *LA-ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and Applications*/Ed. P. J. Sylvester. Mineralogical Association of Canada Short Course Series. 2001. V. 29. P. 239-243.
19. **Anderson T.** Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report ²⁰⁴Pb // *Chemical Geology*. 2002. V. 192. P. 59-79.
20. **Ludwig K.R.** *Isoplot V. 4.15: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*. Special Publication No. 4. Berkeley Geochronology Center. 2008. 76 p.
21. **Конилов А.Н., Пожиленко В.И., Ван К.В., Голованова Т.И., Пронина Н.В., Шкляр Н.Е., Понкратов К.В.** Исследование экололитов Беломорской провинции современными аналитическими методами // *АНАЛИТИКА*. 2018. Т. 8. № 4 (41). С. 364-375. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2018.41.4.364.375>.
Konilov A. N., Pozhilenko V. I., Van K. V., Golovanova T. I., Pronina N. V., Shklyar N. E., Ponkratov K. V. Study of eclogites from the Belomorian province by using of modern analytical methods // *ANALYTICS*. 2018. V.8. No. 4 (41). P. 364-375 (in Russ.).
22. **Mints M.V., Belousova E.A., Konilov A.N., Natapov L.M., Shchipansky A.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Dokukina K.A., Kaulina T.V.** Mesozoic subduction processes: 2.87 Ga eclogites from the Kola Peninsula, Russia // *Geology*. 2010. V. 38. No. 8. 739-742. <https://doi.org/10.1130/G31219.1>.
23. **Mints M.V., Dokukina K.A.** The Belomorian Eclogite Province (Eastern Fennoscandian Shield, Russia): Meso-Neoproterozoic or late Paleoproterozoic? // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2020. Is. 11. No. 1. P. 151-200. <https://doi.org/10.5800/GT-2020-11-1-0469>.
24. **Dong Wei, Shuo Chen, Quan Liu.** Review of Fluorescence Suppression Techniques in Raman Spectroscopy // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2015. V. 50. P. 387-406. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.999936>.
25. **Jones R.R., Hooper D.C., Zhang Liwu, Wolverson D., Valev V.K.** Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers // *Nanoscale Research Letters*. 2019. V. 14, Article number: 231. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>.
26. **Zamyatin D.A., Shchapova Y.V., Votyakov S.L., Nasdala L., Lenz C.** Alteration and chemical U-Th-total Pb dating of heterogeneous high-uranium zircon from a pegmatite from the Aduiskii massif, middle Urals, Russia // *Mineralogy and Petrology*. 2017. V. 111. No. 4. P. 475-497. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0513-3>.
27. **Nasdala L., Akhmadaliev S., Artac A., Chanmuang C.N., Habler G., Lenz C.** Irradiation effects in monazite-(Ce) and zircon: Raman and photoluminescence study of Au-irradiated FIB foils // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2018. V. 45. P. 855-871 <https://doi.org/10.1007/s00269-018-0975-9>.
28. **Liu Ju-Tsung, Wu Chao-Ming, Pan G.D.S.** Raman Spectroscopic Inspection and Analysis of Zircon Inclusion in Corundum -Effect of Heat Treatment on Zircon Inclusion // *United ID Raman Lab. Technical Report*. 2019. <https://static1.squarespace.com/static/55e5983ee4b043c85db4fd4c/t/5d1e1fd511031d0001ec94a3/156225322783/Raman+Spectroscopic+Inspection+and+Analysis+of+Zircon+Inclusion+in+Corundum.pdf>
29. **Nasdala L., Schmidt C.** Applications of Raman Spectroscopy in Mineralogy and Geochemistry // *Elements*. 2020. V.16, P. 99-104. DOI: 10.2138/gselements.16.2.99
30. **Tsuchiya Y., Kayama M., Nishido H., Noumi Y.** Cathodoluminescence of synthetic zircon implanted by He⁺ ion // *Geochronometria*. 2017. V.44. P. 129-135. DOI 10.1515/geochr-2015-0054
31. **Beyssac O.** New Trends in Raman Spectroscopy: From High-Resolution Geochemistry to Planetary Exploration // *Elements*. 2020. V.16. No. 2. P. 117-122. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.2.117>

Testing&Control

27–29 октября 2020
Москва, Крокус Экспо

17-я Международная выставка
испытательного и контрольно-
измерительного оборудования



testing-control.ru



Измерительное
и метрологическое
оборудование



Оборудование
для лабораторного
контроля



Испытательное
оборудование



Оборудование
для неразрушающего
контроля и технической
диагностики



Производственный
контроль и машинное
зрение



Системы диагностики
и мониторинга

Получите бесплатный
электронный билет по промокоду
technosphaera20

Организатор



Международная
Выставочная
Компания

+7 (495) 252 11 07
control@mvk.ru