



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

**Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии**

**Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)**

**ПОРОДО-, МИНЕРАЛО- И РУДООБРАЗОВАНИЕ:
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Труды к 90-летию ИГЕМ РАН

Научное электронное издание

**Москва
2020 г.**

Цирконология Fe-Ti эцлогитов Беломорской провинции

Конилов А.Н.^{1,2}, Пожиленко В.И.³, Бондаренко Г.В.², Ван К.В.², Голованова Т.И.⁴,
Щербаков В.Д.⁵, Понкратов К.В.⁶, Сомов П.А.⁷, Шешуков В.С.²

¹ГИН РАН (Москва); ²ИЭМ РАН (Черноголовка), chalma@bk.ru; ³ГИ КНЦ РАН (Апатиты);
⁴ИГЕМ РАН (Москва); ⁵МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва); ⁶ООО "Ренишоу" (Москва);
⁷ООО «ТЕСКАН» (Москва)

В последние 15 лет на СВ Балтийского щита были обнаружены тела коровых эцлогитов. Их изучение в ряде ключевых проявлений позволили предположить существование Беломорской эцлогитовой провинции архейского возраста. В строении БЭП участвуют две эцлогитовые ассоциации: Салма (Мурманская обл.), сформированная в результате субдукции океанской литосферы, и Гридино (берег Белого моря, Карелия), образованная эцлогитизированными мафитовыми дайками (Konilov et al., 2011). Петрологические признаки (Konilov et al., 2011), термодинамическое моделирование (Perchuk, Morgunova, 2014), находки в породной ассоциации эцлогитов Салмы муассанита и алмазов (Sidorov, Shchipansky, 2017) указывают на то, что архейская субдукция достигала значительных глубин и соответствовала условиям УНР-метаморфизма. Необычайные условия формирования БЭП, не имеющие аналогов в мире (подобие валовых химических составов ассоциации эцлогитов Салмы толеитам медленно-спрединговых СОХ, признаки проградной ветви эволюции, возраст пород и др.), имеют большое значение для понимания архейской геодинамики. Результаты независимых исследований подтверждают наши выводы об условиях их формирования, но расходятся относительно времени субдукции – т.е. времени УНР-метаморфизма (Mints, Dokukina, 2020).

Протяженное 100х400 м тело Fe-Ti эцлогитов в районе г. Куропачьей вблизи федеральной трассы Кола у пикета 1210 км находится среди "серых гнейсов" беломорской серии. В эндоконтакте эцлогиты полностью преобразованы в Grt- и Pl-амфиболиты. В лаборатории минералогического и трекового анализа ГИН РАН из геохронологической пробы массой ~5 кг (образец Kury8/18) были выделены цирконы. Кристаллы были помещены в шайбу из эпоксидной смолы. Проведены петрографические исследования Zrn под поляризационным микроскопом в проходящем и отраженном свете. Изображения (имиджи) в отраженных (BSE) и вторичных (SE) электронах получены на Tescan SEM VEGA II (ИЭМ РАН). Составы породообразующих минералов, цирконов и включений в них определяли с помощью EDS INCA x-sight. Для получения цветных CL-изображений (паттернов) цирконов использовали PCMA Cameca MS-46, оптическая система которого была адаптирована под CCD-камеру высокого разрешения Videoscan 285 (Рис. 1А). Во избежание путаницы аппаратный комплекс – электронно-зондовый микроанализатор с цифровой камерой в оптической системе для регистрации истинной катодолюминесценции – мы предлагаем обозначать как EPMA-CL (tc) (Конилов и др., 2016). Для сравнения паттернов EPMA-CL (tc) и обычно применяющимся в цирконологии SEM-CL с фотоэлектронным умножителем для регистрации интенсивности света, мы использовали черно-белый CL детектор на базе SEM VEGA 3 (Tescan) в ГИН РАН и детектор color-CL с RGB оптическими фильтрами на базе SEM VEGA 3 в ООО «ТЕСКАН» (Москва). Рабочий диапазон регистрируемого света первого детектора составляет 350 ÷ 650 нм (в основном видимый и ближний УФ свет), второго 350 ÷ 850 нм.

В работе мы использовали три прибора спектроскопии комбинационного рассеяния с лазерами 532 и 785 нм: 1. Спектрометр inVia Qontor (Renishaw); 2. Senterra (Bruker Optik GmbH) с устройством автоматического удаления флуоресценции; 3. XPloRA (Horiba Scientific). Результаты представлены на рисунках 2А, Б, С (спектрометр Senterra).

Уран-свинцовое изотопное датирование цирконов выполнено в лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН (Москва) методом LA-ICP-MS: система лазерной абляции NWR-213 (Electro Scientific Ind.), масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Element2 (Thermo Scientific Inc.). Измерялись изотопы ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb,

^{232}Th и ^{238}U , а концентрация (интенсивность сигнала) изотопа ^{235}U рассчитывалась по концентрации изотопа ^{238}U делением на фундаментальную константу 137,88. С помощью LA-ICP-MS были измерены изотопные отношения в 34 точках в 17 зернах.

По данным оптической и электронной микроскопии цирконы имеют зональное строение. Оболочки свободны от включений и трещиноватые. Часто микротрещины отходят от ядерной части, не пересекая ее, и доходят до границы кристаллов. В ядрах цирконов максимальные содержания примесей составляют – HfO_2 до 1,93 масс.%, UO_2 – 0,12 масс.%, ThO_2 до 0,33%. Сумма оксидов по анализам в 83 точках составляет $99,3 \pm 0,5\%$. На BSE имидже (Рис. 1Б) явно видно соотношение ядра кристалла Zrn с оболочкой. Ядро более светлое, это отражает более высокое содержание тяжелых элементов - радиоактивных Th и урана. В некоторых Zrn (не во всех) границы между ядром и оболочкой линейные или почти линейные (Рис. 1А, Б). Это свидетельствует о том, что обрастание происходило по иному механизму, нежели механизм растворение-переосаждение. Несмотря на то, что исследования под оптическим и электронным микроскопами показывают гомогенность внешней оболочки циркона (Рис. 1Б), но паттерны EPMA-CL (tc) и SEM-CL демонстрируют ее сложную структуру (Рис. 1А). Во всех вариантах в ядре циркона катодоллюминесценция отсутствует. Вокруг ядра обнаруживается катодоллюминесцентное гало, в оболочке проявляются участки яркого синего цвета.

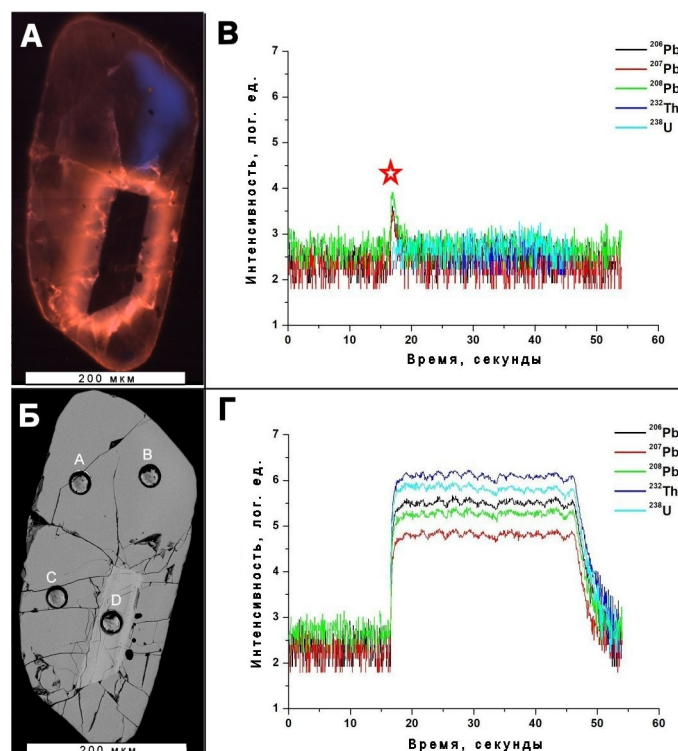


Рис.1. Циркон зерно 1-15: (А) EPMA-CL (tc) паттерн до лазерной абляции (интенсивность сигнала в зеленом интервале света понижена в два раза). (Б) BSE имидж после лазерной абляции; (В) Временной спектр LA-ICP-MS оболочки кратер В, звездочкой отмечен «шип» интенсивности сигнала изотопов свинца, интенсивность сигнала изотопов тория и урана находится на уровне плато; (Г) Временной спектр LA-ICP-MS ядра кратер D.

В соответствии с протоколом датирования LA-ICP-MS, в течении первых 15 секунд на масс-спектрометре проводится измерение фона, затем в течении 30 секунд измерение аналитического сигнала от испаренного под воздействием луча лазера вещества. Аппаратура и программный комплекс позволяют получать временные развертки аналитических сигналов (Рис. 1В, Г). Здесь три изотопных измерения были сделаны в оболочке, точки А, В, С (точка В находится на участке с синей катодоллюминесценцией), и одно в ядре, точка D (Рис. 1Б).

Интенсивности сигналов в разных участках оболочки демонстрируют ее концентрационную изотопную неоднородность. Наименьшая интенсивность получена в точке В, заданной в области с синим свечением, здесь интенсивности практически не отличаются от фоновой (Рис. 1В). В точках А и С интенсивность сигнала ^{232}Th и ^{238}U находятся в районе 3,0-3,5 логарифмических единиц, $^{238}\text{U} > ^{232}\text{Th}$. В ядре Zrn в точке D интенсивности от изотопов ^{232}Th и ^{238}U достигают величин около 6,0 логарифмических единиц и $^{238}\text{U} < ^{232}\text{Th}$ (Рис. 1Г). Временные спектры имеют форму плато.

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. Выделены две группы ядер: 1) без включений с признаками осцилляторной зональности (магматические) и 2) насыщенные включения (пористые гидротермальные). Дискordia для первой группы магматических цирконов имеет пересечения с конкордией с возрастами 2863 ± 26 (верхнее) и 1667 ± 190 млн лет (нижнее). Для группы гидротермальных Zrn возраста пересечений конкордии составили 2857 ± 41 и 2069 ± 150 млн лет. Нижние пересечения обеих дискордий не имеют геохронологического смысла. Практическое совпадение возрастов верхних конкордантных пересечений может означать, что временной интервал от момента становления габброида в третьем слое медленно-спредингового хребта океана Салма (Konilov et al., 2011), до вывода к поверхности, где возможна гидротермальная переработка в условиях метаморфизма морского дна, был чрезвычайно коротким.

При исследовании цирконов в шашке 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. В оболочках проявляются хорошо выраженные колебания, свойственные циркону. В диапазоне частот $1200-1800\text{ см}^{-1}$ на спектры накладывается интенсивная флюоресценция. В КР спектре от ядра вследствие люминесценции отсутствуют все диагностические линии в диапазоне $200-1000\text{ см}^{-1}$. Из специальной литературы известно, что флюоресценцию можно устранить, применяя лазеры с частотами в ближней инфракрасной области. В данной работе мы использовали «красные» лазеры с длиной волны 785 нм. Raw-спектры представлены на рисунке 2. Из рисунка видно, что в оболочке воспроизводятся все линии циркона без смещения и уширения (Рис. 2А), а на КР спектре от ядра проявляются слабые линии циркона на фоне интенсивной люминесценции (Рис. 2Б). Спектры в узком окне частот $950-1050\text{ см}^{-1}$ характеристических линий Zrn ν_1 и ν_3 представлены на рис. 2В. Спектральные характеристики этих линий - положение и ширина для ядра и оболочки оказались одинаковыми. КР raw-спектр от ядра до мельчайших деталей похож на raw-спектр циркона из работы (Liu et al., 2019, рисунок 2Г). Данный спектр (лазер 785 нм) был получен от включения Zrn в рубине после нагрева до 1400°C . Авторы приходят к выводу, что в результате автоклавного эффекта Zrn при нагреве испытал давление выше 27 кб, в результате чего произошла реакция с образованием стекла кварцевого состава (?).

В результате исследования установлено: 1. Черные в катодолюминесценции ядра цирконов не испытывали метамиктного замещения; 2. 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; 3. Синее свечение, регистрируемое методами EPMA-CL (tc) и SEM-CL (RGB) скорее всего характеризует наиболее чистые без элементов-примесей цирконы, что сказывается на геохронологической точности; 4. Методом КР спектроскопии в цирконах обнаружены включения минералов-индикаторов ультравысокобарного метаморфизма. На рисунке 2В стрелкой отмечена линия муассанита.

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

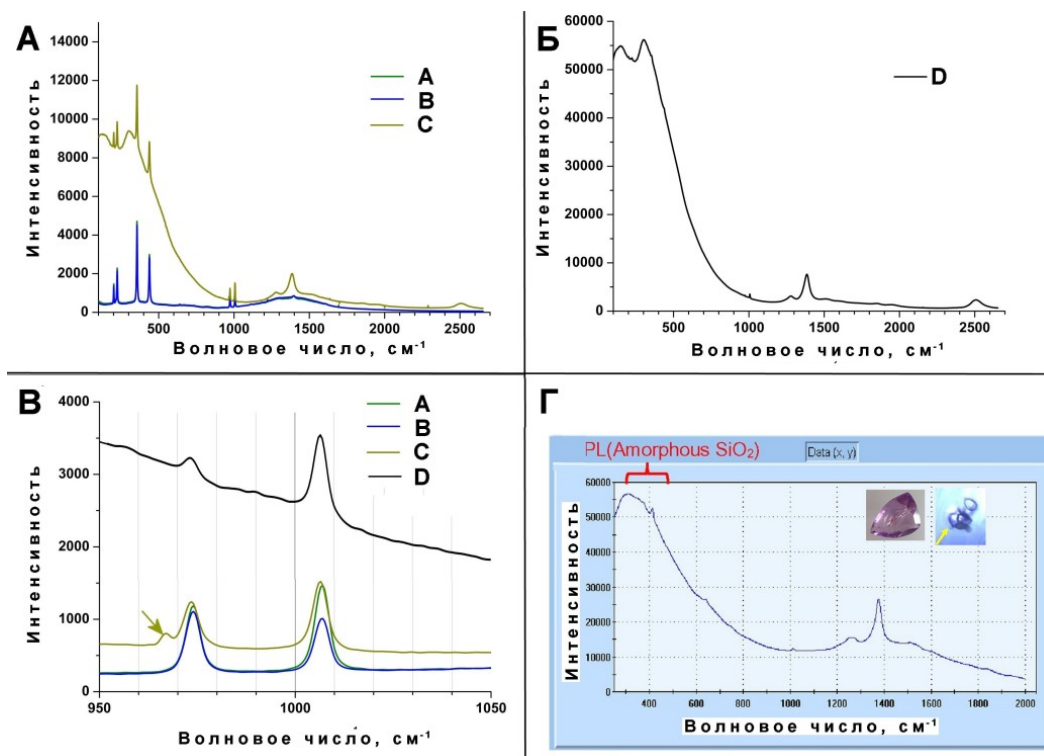


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния (raw-спектры) в зерне 1-15: (А) от оболочки вблизи кратеров А, В, С лазерной абляции на рисунке 1Б; (Б) от ядра вблизи кратера D (обратите внимание, интенсивность на максимуме в четыре выше, чем в спектре от оболочки в районе кратера С); (В) в укороченном диапазоне 950-1050 см⁻¹, стрелкой отмечена линия, возможно соответствующая муассаниту; (Г) от включения циркона в рубине после нагрева до 1400°C из публикации Liu et al. (2019).

1. Конилов А., Голованова Т., Понкратов К. Алюмосиликатное стекло старше 1,9 млрд. лет и его свойства. По данным исследования методами истинной катодолюминесценции и спектроскопии комбинационного рассеяния // Аналитика. 2016. №4. С. 114-122.

2. 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.

3. 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.

4. Mints M.V., Dokukina K.A. The Belomorian Eclogite Province (Eastern Fennoscandian Shield, Russia): Meso-Neoproterozoic or late Paleoproterozoic? // Geodynamics & Tectonophysics, 2020, T.11. №1. C.151-200.

5. 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.

6. 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.