ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 498, № 1, с. 37–41

УДК 549.08:550.4.02

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ U–Pb (CA–ID–TIMS) ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ ВЫСОКОУРАНОВОГО МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНА

© 2021 г. А. А. Иванова^{1,} *, Е. Б. Сальникова¹, член-корреспондент РАН А. Б. Котов¹, Л. Ф. Сырицо², Ю. В. Плоткина¹

> Поступило 13.01.2021 г. После доработки 03.02.2021 г. Принято к публикации 03.02.2021 г.

Продемонстрирована принципиальная возможность применения высокоуранового метамиктизированного циркона с высокой дозой авторадиационного облучения для U–Pb-геохронологических исследований (ID–TIMS). Использование оптимальных параметров "химической абразии", сопровождающейся предварительным высокотемпературным отжигом, позволило получить оценки возраста Li–F-гранитов Тургинского массива (Восточное Забайкалье) (146 ± 4 млн лет и 141 ± 1 млн лет).

Ключевые слова: циркон, U–Pb-геохронологические исследования, CA–ID–TIMS, Восточное Забайкалье, Тургинский массив

DOI: 10.31857/S2686739721050066

Как известно, дискордантные значения U-Рb-возраста циркона обусловливаются главным образом миграцией изотопов Pb и U из его кристаллической решетки. Для уменьшения дискордантности во многих случаях используется методика предварительной кислотной обработки ("химическая абразия") [1, 2], которая часто сопровождается предварительным высокотемпературным отжигом (CA-ID-TIMS) [3]. Как правило, предварительной обработке подвергается циркон с хорошей или средней степенью сохранности кристаллической структуры. Метамиктизированные зерна циркона, имеющие высокую степень радиационных повреждений, обычно считаются непригодными для использования такого подхода [3-5]. В настоящем сообщении представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на выбор оптимальных условий предварительной обработки (температура отжига и параметры кислотной обработки) зерен циркона с высокой степенью радиационных повреждений (>6 \times 10¹⁸ α -расп/г, что по [6] соответствует содержанию аморфной

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия

Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия ² Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург, Россия фазы >80%) для получения достоверной геохронологической информации.

В качестве объекта исслелований был выбран циркон из редкометалльных гранитов Тургинского массива кукульбейского комплекса (Восточное Забайкалье). Массив имеет двухфазное строение. Первая фаза представлена гранитами с Li-сидерофиллитом, а вторая — амазонитовыми гранитами. Циркон из гранитов первой фазы представлен преимущественно идиоморфными призматическими кристаллами. Зерна циркона прозрачные, полупрозрачные и непрозрачные темно-коричневого цвета. Огранение кристаллов определяется комбинацией пирамиды {111} и призмы {110} (рис. 1, I–II). Размеры кристаллов изменяются в широких пределах - от 100-300 мкм до 1 мм (К_{улл} = 1.7-3.0). Они характеризуются осцилляторной зональностью (рис. 1, VI). В зернах часто присутствуют метамиктизированные ядра (рис. 1, V–VI), обогащенные ураном (до 3-5 мас. % UO₂) и торием (до 1-2 мас. % ThO₂), и твердофазные включения, в том числе U- и Th-содержащие [7]. Рассчитанная доза авторадиационного облучения циркона [8] составляет $6.0 \times 10^{18} - 1.1 \times 10^{19} \alpha$ -расп/г.

Циркон из амазонитовых гранитов представлен непрозрачными и полупрозрачными зернами с вариациями цвета от белого до коричневого. Идиоморфные кристаллы огранены призмой {100} и дипирамидой {111} (рис. 1, III–IV). Размер кристаллов циркона составляет 50–200 мкм ($K_{van} = 2.0-3.0$). Катодолюминесцентное иссле-

^{*}E-mail: anna_al_ivanova@mail.ru



Рис. 1. Микрофотографии кристаллов циркона из гранитов с Li-сидерофиллитом (I–II, V–VI) и амазонитовых гранитов (III–IV, VII–VIII) Тургинского массива редкометалльных гранитов, выполненные на сканирующем электронном микроскопе "HITACHI" ТМ 3000 (Ресурсный центр микроскопии и микроанализа, Научный парк СПбГУ) в режиме вторичных электронов (I–IV) и на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN (ИГГД РАН) в режиме катодолюминесценции (V–VIII); VI, VIII – кристаллы, подвергшиеся высокотемпературному отжигу.

дование (рис. 1, VIII) и анализ рамановских спектров подтверждают высокую степень метамиктности зерен циркона. Средние содержания ThO₂ в цирконе составляют 1–2 мас. % ThO₂, а UO₂ – 2–7 мас. % UO₂ [7]. Рассчитанная доза авторадиационного облучения циркона [8] составляет 7.0×10^{18} – $2.3 \times 10^{19} \alpha$ -расп/г.

Отобранные для U-Рb-геохронологических исследований навески наиболее прозрачных кристаллов циркона (40-300 зерен) подвергались высокотемпературному отжигу в муфельной печи "SNOL E5CC" в керамических или кварцевых тиглях при температуре 850°С и 900°С в течение 48 ч. Последующая кислотная обработка HF + + НОО3 проводилась в течение 2-6 ч при температуре 180, 220 и 230°С. После предварительной обработки циркон был проанализирован по стандартной методике [9]. Изотопные анализы выполнены на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON TI в статическом режиме при помощи счетчика ионов. Для изотопных исследований использовали изотопный индикатор ²⁰²Pb-²³⁵U. Точность определения U/Pb-отношений и содержаний U и Pb составила 0.5%. Холостое загрязнение не превышало 15 пг Pb и 1 пг U. Обработку экспериментальных данных проводили при помощи программ "PbDAT", "ISOPLOT" [10, 11]. При расчете возрастов использованы общепринятые значения констант распада урана [12]. Поправки на обычный Pb введены в соответствии с

модельными величинами [13]. Все ошибки приведены на уровне 2σ.

Видимые изменения циркона, подвергнутого высокотемпературному отжигу, проявились в незначительном увеличении прозрачности зерен и изменении интенсивности окраски включений, за счет чего кристаллы приобретали яркий рыжий оттенок. Кроме того, наблюдались увеличение количества и размера трещин и уменьшение доли флюидных включений. Для кристаллов, подвергшихся высокотемпературному отжигу, характерно значительное повышение интенсивности катодолюминесценции (рис. 1, VI, VIII), что свидетельствует о восстановлении кристалличности отдельных зон. В целях наиболее эффективного удаления метамиктной фазы проводилась серия экспериментов, в рамках которых изменялись параметры предварительной кислотной обработки (температура и длительность экспозиции). В результате в пробах обоих типов гранитов сохранялся лишь мелкокристаллический (5-20 мкм) неразрушенный остаток циркона. При этом циркон из амазонитовых гранитов, обработанный в течение 2 ч при температуре 220°С, растворился практически полностью. В ходе экспериментов были определены оптимальные условия предварительной кислотной обработки, обеспечивающие, с одной стороны, сохранность минимального количества анализируемого материала, а с другой стороны, практически полное удаление метамиктной фазы. Такими условиями для циркона

Возраст, млн лет	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb		163 土 4	156 ± 8	153 ± 2	157 ± 10		188 ± 2	200 ± 11	154 ± 1
	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U		137 ± 1	140 ± 1	143 ± 1	141 ± 1	_	144 ± 1	145 ± 1	142 ± 1
	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U		139 ± 1	141 ± 1	143 ± 1	140 土 1		146 ± 1	148 ± 1	143 ± 1
Rho			0.62	0.52	0.89	0.46	-	0.85	0.50	0.89
Изотопные отношения	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	W	0.0215 ± 1	0.0219 ± 1	0.0224 ± 1	0.0220 ± 1	раниты	0.0226 ± 1	0.0227 ± 1	0.0223 ± 1
	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	рофиллито	0.1463 ± 3	0.1485 ± 6	0.1518 ± 2	0.1494 ± 7		0.1553 ± 2	0.1568 ± 8	0.1509 ± 2
	$^{208}{ m Pb}/^{206}{ m Pb}^{ m a}$	ты с Li-сиде	0.0632 ± 1	0.0737 ± 1	0.0671 ± 1	0.0714 ± 1	зонитовые г]	0.0176 ± 1	0.0155 ± 1	0.0140 ± 1
	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb ^a	67/сб, грани	0.0493 ± 1	0.0492 ± 2	0.0491 ± 1	0.0492 ± 2	проба Ту-832, ама	0.0498 ± 1	0.0501 ± 2	0.0491 ± 1
	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	проба Ту-04	382	622	1589	135		1368	180	3546
Pb _c /Pb _t			0.13	0.09	0.03	0.32		0.04	0.29	0.01
U/Pb			42.3	47.2	45.2	32.3		46.5	34.2	48.6
Размерная фракция (мкм) и характеристика циркона			100—300, 45 крист., призм., ВО = 850°С, кисл. обр. = 2.0 при 220°С	100—300, 300 крист., призм., ВО = 850°С, кисл. обр. = 2.0 при 220°С	100—300, 140 крист., призм., ВО = 850°С, кисл. обр. = 2.0 при 230°С	100—300, 100 крист., призм., ВО = 900°С, кисл. обр. = 2.0 при 230°С	_	<75, 230 крист., призм., BO = 850°С, кисл. обр. = 4.0 при 180°С	<75, 40 крист., длпризм., BO = 900°С, кисл. обр. = 4.0 при 180°С	<75, 180 крист., призм., BO = 850°С, кисл. обр. = 4.0 при 180°С
п\п qэмоН		1		7	ς Ω	4	-		7	ε ε

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 498 **№** 1 2021

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ U-Pb (CA-ID-TIMS)

39

личины ошибок (20) соответствуют последним значащим цифрам.



Рис. 2. Диаграммы с конкордией для циркона из гранитов с Li-сидерофиллитом (а) и циркона из амазонитовых гранитов (б) Тургинского массива редкометалльных гранитов. Номера точек на диаграмме соответствуют порядковым номерам в табл. 1.

из гранитов с Li-сидерофиллитом являются температура кислотной обработки 230°С и экспозиция 2 ч, а для циркона из амазонитовых гранитов температура кислотной обработки 180°С с экспозицией 4 ч. Циркон, обработанный при таких условиях, характеризуется низкой долей обыкновенного Pb (табл. 1) и незначительной возрастной дискордантностью (рис. 2). Как видно из табл. 1, доля обыкновенного свинца в цирконе, отжигавшемся при температуре 900°С, существенно выше. По-видимому, увеличение температуры отжига приводит к восстановлению кристалличности нарушенных зон в большей степени и, очевидно, требует более длительной и, возможно, более высокотемпературной кислотной обработки для эффективного удаления метамиктной фазы. Следовательно, оптимальным для анализируемого циркона предполагается отжиг при температуре 850°С.

В результате проведенных исследований с использованием оптимизированной методики были получены следующие оценки возраста формирования гранитоидов Тургинского массива (табл. 1, рис. 2). Для гранитов первой фазы верхнее пересечение дискордии с конкордией соответствует возрасту 146 ± 4 млн лет (СКВО = 0.074, нижнее пересечение отвечает нулю) (рис. 2а), а для амазонитовых гранитов второй фазы нижнее пересечение дискордии с конкордией соответствует возрасту 141 ± 1 млн лет (СКВО = 0.014, верхнее пересечение отвечает 1575 ± 470 млн лет) (рис. 26). В пределах погрешностей полученные оценки возрастов формирования редкоме-

талльных гранитов кукульбейского комплекса (U–Pb-метод по циркону, Rb–Sr-метод) [14–16].

Таким образом, при условии тщательного отбора кристаллов циркона для U–Pb-геохронологических исследований (ID–TIMS), исследований и подбора оптимальных параметров "химической абразии", сопровождающейся предварительным высокотемпературным отжигом, появляется возможность использования метамиктизированного циркона с высокой дозой авторадиационного облучения (>6 × 10¹⁸ α -расп/г) для получения достоверных оценок возраста.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-05-00957 и № 20-05-00437).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Макеев А.Ф.* Радиационно-химические превращения цирконов. Л.: Наука, 1981. 64 с.
- 2. *Mattinson J.M.* A Study of Complex Discordance in Zircons Using Step-wise Dissolution Techniques // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 116. P. 117–129.
- Mattinson J.M. Zircon U–Pb Chemical Abrasion "CA-TIMS" Method: Combined Annealing and Multi-step Partial Dissolution Analysis for Improved and Accuracy of Zircon Ages // Chem. Geology, 2005. V. 220. P. 47–66.
- Huyskens M.H., Zink S., Amelin Y. Evaluation of Temperature-time Conditions for the Chemical Abrasion Treatment of Single Zircons for U–Pb Geochronology // Chemical Geology. 2016. V. 438. P. 25–35.

- Widmann P., Davies J.H.F.L., Schaltegger U. Calibrating Chemical abrasion: Its Effects on Zircon Crystal Structure, Chemical Composition and U–Pb Age // Chemical Geology. 2019. V. 511. P. 1–10.
- Zhang M., Salje E.K. Infrared Spectroscopic Analysis of Zircon: Radiation Damage and the Metamict State // Journal of Physics: Condensed Matter. 2001. 13. 3057.
- Иванова А.А., Сырицо Л.Ф., Баданина Е.В., Сагитова А.М. Циркон полиформационного Тургинского массива с амазонитовыми гранитами (Восточное Забайкалье) и его петрогенетическое значение // ЗРМО. 2018. Ч. 147. № 6. С. 1–21.
- Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B. Metamictisation of Natural Zircon: Accumulation Versus Thermal Annealing of Radioactivity-induced Damage // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. 141. P. 125–144.
- 9. *Krogh T.E.* A Low-contamination Method for Hydrothermal Decomposition of Zircon and Extraction of U and Pb for Isotopic Age Determination // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V. 37. P. 485–494.
- Ludwig K.R. Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. 2003. V. 4.

- 11. Ludwig K.R. PbDat for MS-DOS, version 1.21 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88–542. 1991. 35 p.
- Steiger R.H., Jager E. Subcomission of Geochronology: Convention of the Use of Decay Constants in Geo- and Cosmochronology // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. V. 36. № 2. P. 359–362.
- 13. *Stacey J.S., Kramers I.D.* Approximation of Terrestrial Lead Isotope Evolution by a Two-stage Model // Earth Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. № 2. P. 207–221.
- 14. Абушкевич В.С., Сырицо Л.Ф. Изотопно-геохимическая модель формирования Li-F-гранитов Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье. СПб.: Наука, 2007. 148 с.
- Костицын Ю.А., Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю. Rb-Sr изотопные свидетельства генетической общности биотитовых и Li-F гранитов на примере месторождений Спокойнинское, Орловское и Этыкинское (Восточное Забайкалье) // Геохимия. 2004. № 9. С. 940–948.
- 16. Сырицо Л.Ф., Иванова А.А., Баданина Е.В., Волкова Е.В. Амазонитовые Li-F граниты REE–Zr–Nb– Th–U специализации: геохимия, минералогия, изотопная геохронология Тургинского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2021. Т. 29. № 1. С. 64–89.

U-Pb (CA-ID-TIMS) GEOCHRONOLOGICAL STUDIES OF HIGH-URANIUM METAMICT ZIRCONS

A. A. Ivanova^{*a*,#}, E. B. Salnikova^{*a*}, Corresponding Member of the RAS A. B. Kotov^{*a*}, L. F. Syritso^{*b*}, and Yu. V. Plotkina^{*a*}

^a Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation ^b Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation [#]E-mail: anna_al_ivanova@mail.ru

The principal possibility of using high-uranium metamict zircon with a high self-irradiation α -dose for U–Pb geochronological studies (ID–TIMS) is demonstrated. The application of optimal parameters of "chemical abrasion", accompanied by preliminary high-temperature annealing, allowed us to estimate the age of Li–F granites of the Turga massif (Eastern Transbaikalia) (146 ± 4 Ma and 141 ± 1 Ma).

Keywords: zircon, U-Pb geochronology, CA-ID-TIMS, Eastern Transbaikalia, Turga massif