

УДК 549.08:550.4.02

U-Pb (ID-TIMS) ДАТИРОВАНИЕ ВЫСОКОУРАНОВЫХ МЕТАМИКТИЗИРОВАННЫХ ЦИРКОНОВ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЕСТНЫХ ПОДХОДОВ

© 2021 г. А. А. Иванова^а, * Е. Б. Сальникова^а, А. Б. Котов^а, Ю. В. Плоткина^а,
Е. В. Толмачева^а, Л. Ф. Сырицо^б, В. Н. Бочаров^б

^аИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: anna_al_ivanova@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2021 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 10.06.2021 г.

На примере литий-фтористых гранитов Тургинского массива (Восточное Забайкалье) продемонстрирована принципиальная возможность использования высокоуранового метамиктизированного циркона с высокой степенью радиационных повреждений для U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований с помощью методик предварительного высокотемпературного отжига и предварительной кислотной обработки. Показано, что для циркона с высокой дозой авторадикационного облучения возможен подбор оптимальных условий высокотемпературного отжига и кислотной обработки, обеспечивающих, с одной стороны, практически полное удаление метамиктной фазы, с другой – получение достаточного количества материала для U-Pb (ID-TIMS) датирования.

Ключевые слова: циркон, высокотемпературный отжиг, кислотная обработка, U-Pb геохронологические исследования, Тургинский массив, Восточное Забайкалье

DOI: 10.31857/S0869590321060042

ВВЕДЕНИЕ

В результате авторадикации, обусловленной присутствием примеси урана и включений уран-содержащих минералов, обычно происходит изменение кристаллической структуры циркона и появление в кристаллах этого минерала кристаллоаморфных участков. Как известно, миграционная способность радиогенных изотопов свинца зависит от состояния кристаллической решетки и, соответственно, от степени радиационных изменений структуры циркона (Holland, Kupf, 1950; Cherniak et al., 1991). Потери радиогенного свинца и урана вызывают нарушение U/Pb изотопных отношений в цирконе и приводят к несогласованию (дискордантности) полученных для него оценок возраста. Кроме того, циркон с нарушенной структурой может содержать примесный свинец с обычным изотопным составом, что вносит дополнительные существенные погрешности и неопределенности в оценку его U-Pb возраста.

В некоторых случаях для U-Pb датирования цирконов с радиационными изменениями структуры могут быть успешно использованы методики предварительного высокотемпературного отжига (Mattinson, 2005) и предварительной кис-

лотной обработки циркона (химическая абразия) (Макеев, 1981; Mattinson, 1994). В результате высокотемпературного отжига частично восстанавливается кристалличность циркона, а с помощью кислотной обработки удаляются нарушенные участки его кристаллов, а также минеральные и флюидные включения. Как правило, для химической абразии используется циркон с хорошей или средней степенью сохранности кристаллической структуры. Однако такой методический подход пока еще не использовался для цирконов, имеющих высокую степень радиационных повреждений (с дозой авторадикации $D_\alpha > 2 \times 10^{18}$ α -расп/г, по (Замятин и др., 2019)) (Mattinson, 2005; Huyskens et al., 2016; Widmann et al., 2019).

В настоящей статье на примере изучения циркона из литий-фтористых гранитов Тургинского массива (Восточное Забайкалье) определены оптимальные условия высокотемпературного отжига и химической абразии зерен высокоуранового циркона для их U-Pb датирования (ID-TIMS). Показано, что разработанные методические подходы эффективны для датирования высокоурановых метамиктизированных цирконов с высокой дозой авторадикационного облучения (D_α).

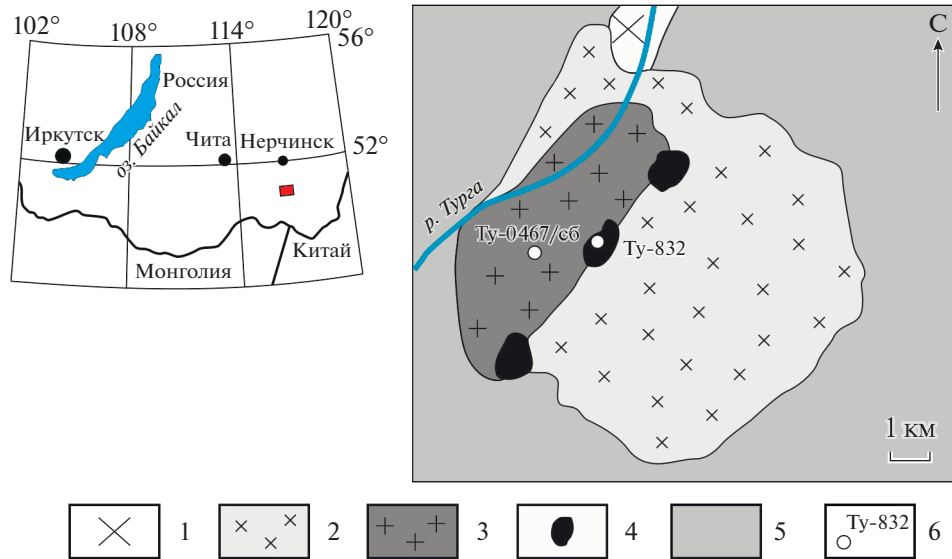


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Тургинского массива по Г.П. Зарайскому и др. (2009).

1 – ундинский гранит-гранодиоритовый комплекс (P_1); 2 – шахтаминский монцодиорит-гранодиорит-гранитовый комплекс (J_{2-3}); 3–4 – кукульбейский гранит-лейкогранитовый комплекс (J_3): 3 – Li-сидерофиллитовые граниты первой фазы Тургинского массива, 4 – амазонитовые граниты второй фазы Тургинского массива; 5 – терригенные отложения ононской и ононско-борзинской серий (J_{1-2}): аргиллиты, алевролиты, песчаники, конгломераты; 6 – места отбора проб для геохронологических исследований и их номера.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТУРГИНСКОГО МАССИВА

Тургинский массив литий-фтористых гранитов кукульбейского комплекса (рис. 1) расположен в долине р. Турга в 350 км к юго-востоку от г. Читы в Тургинско-Калангуйской рудной зоне с редкометально-золото-флюоритовой специализацией (Объяснительная ..., 2001). Он приурочен к ядру брахиантиклинальной складки, сложенной нижнеюрскими отложениями ононской и ононско-борзинской серий, представленными аргиллитами, алевролитами, песчаниками и конгломератами. С северо-запада массив контактирует с нижнеюрскими осадочными породами, палеозойскими известняками и доломитами, а также гранитоидами ундинского гранит-гранодиоритового комплекса (Трошин и др., 1983). Основную часть массива составляют Li-сидерофиллитовые граниты первой фазы. Вторая фаза массива представлена амазонитовыми гранитами, которые образуют отдельные штоки и рои даек, приуроченные к зоне его контакта с монцонитами шахтаминского комплекса. Для геохронологических исследований были отобраны представительные пробы из обеих разновидностей пород кукульбейского комплекса: средне-равномернозернистых гранитов с Li-сидерофиллитом и средне- и мелкозернистых гранитов литионит-амазонит-альбитового состава (рис. 1). Граниты Тургинского массива являются субщелочными и относятся к плюмазитовым редкометальным гранитам, однако содержат повышенные концентрации высокозарядных

элементов и характеризуются проявлением апгитовой аксессуарной минерализации (Сырицо и др., 2021).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения состава цирконов из гранитов Тургинского массива использован сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max20, AzTec Energy 350 (параметры: $U = 20$ кВ, $I = 1.7$ нА, рабочее расстояние 10 мм, диаметр пучка 5 мкм, длительность накопления 30 с) (ресурсный центр “Геомодель” Научного Парка СПбГУ). Рамановские спектры получены на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 в ресурсном центре “Геомодель”, оснащённом твердотельным лазером ($\lambda = 532.37$ нм, мощность 100 мВт) и микроскопом Olympus BX 41 с объективами 10× и 50× (диаметр анализируемого участка 2 мкм, накопление 50–100 с), погрешность определения 0.5 см⁻¹. Калибровка осуществлялась по полосе ртутной лампы с длиной волны 546.07 нм, что для используемого лазера соответствует значению рамановского сдвига 471.26 см⁻¹. Катодолюминесцентное исследование циркона проводилось в ИГГД РАН (Санкт-Петербург) на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA3 ($U = 15$ кВ, рабочее расстояние 12.5–13.0 мм). Микрофотографии кристаллов циркона в режиме вторичных электронов выполнены на сканирующем электронном микроскопе HITACHI TM 3000 (Pe-

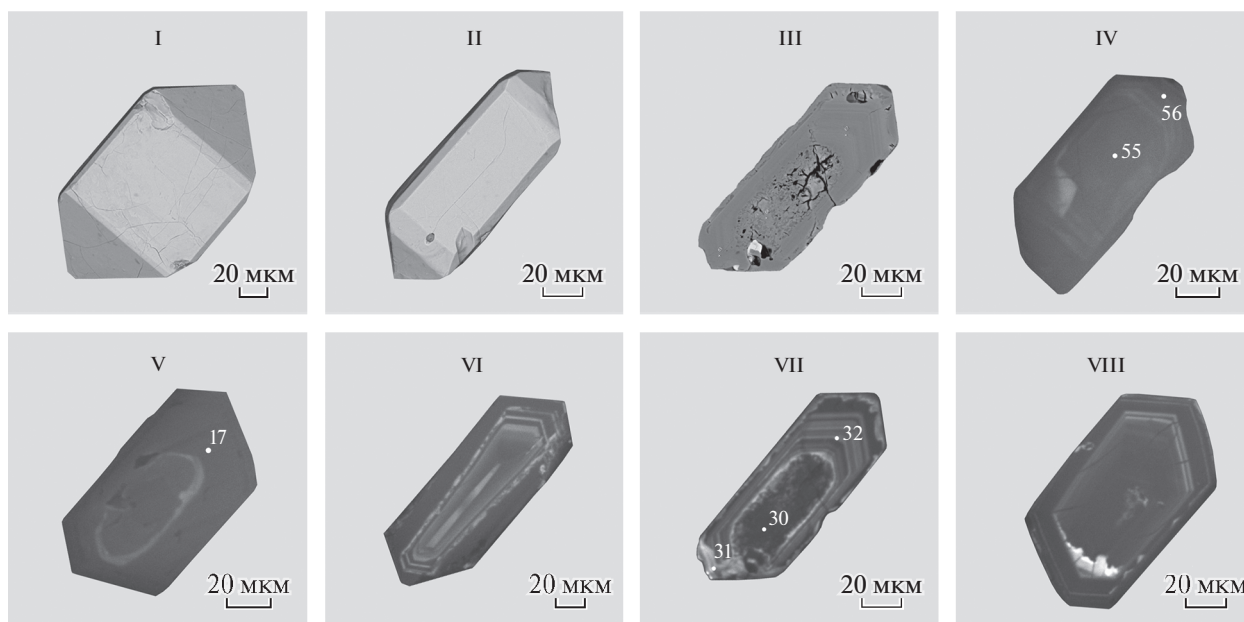


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб), выполненные в режимах вторичных электронов (I–II), обратноотраженных электронов (III) и катодолюминесценции (IV–VIII).

Кристаллы циркона после высокотемпературного отжига при 850°C (VI, VII) и 900°C (VIII). Цифрами обозначены участки кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры.

сурсный центр микроскопии и микроанализа Научного Парка СПбГУ).

Отобранные для U-Pb геохронологических исследований навески наиболее прозрачных кристаллов циркона (40–300 зерен) подвергались высокотемпературному отжигу в муфельной печи “SNOL E5CC” в керамических или кварцевых тиглях при 850 и 900°C в течение 48 ч (Mattinson, 2005) с последующей кислотной обработкой смесью 35% HF + 15% HNO₃ в пропорции 5 : 1 в течение 2–6 ч в температурном интервале 180–230°C. После предварительной обработки циркон был проанализирован по стандартной методике (Krogh, 1973). Для изотопных исследований использован изотопный индикатор ²⁰²Pb–²³⁵U. Изотопные анализы выполнены на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON TI в статическом и динамическом (при помощи счетчика ионов) режимах. Точность определения U/Pb отношений, а также и содержаний U и Pb составила 0.5%. Холостое загрязнение не превышало 15 пг Pb и 1 пг U. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием программ “PbDAT” и “ISOPLOT” (Ludwig, 1991, 2003). При расчете возрастов были использованы значения констант распада урана по (Steiger, Jager, 1976). Поправки на обычный свинец введены в соответствии с эволюционной моделью Стейси–Крамерса (Stacey, Kramers, 1975).

РЕЗУЛЬТАТЫ U-Pb ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циркон из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб) образует идиоморфные полупрозрачные и непрозрачные призматические кристаллы темно-коричневого цвета, ограничение которых определяется комбинацией пирамиды {111} и призмы {110} (рис. 2, I–II). Размеры кристаллов циркона изменяются от 100–300 мкм до 1 мм ($K_{удл} = 1.7–3.0$). Они характеризуются осцилляторной зональностью (рис. 2; IV, VI–VIII). В центральных частях кристаллов часто наблюдаются метамиктизированные участки (рис. 2, III, V, VII; а также см. ниже рис. 4, I, III, IV), обогащенные ураном (до 3–5 мас. % UO₂) и торием (до 1–2 мас. % ThO₂), и включения U- и Th-содержащих минералов (Иванова и др., 2018). В цирконе также присутствуют расплавные и флюидные включения. Последние локализованы преимущественно в метамиктизированных участках кристаллов (рис. 4; I, III, IV).

Циркон из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832) представлен непрозрачными и полупрозрачными идиоморфными кристаллами белого и коричневого цвета, ограниченными призмой {100} и дипирамидой {111} (рис. 3, I–II). Размер кристаллов изменяется от 50 до 200 мкм ($K_{удл} = 2.0–3.0$). В них присутствуют расплавные и многочисленные флюидные вклю-

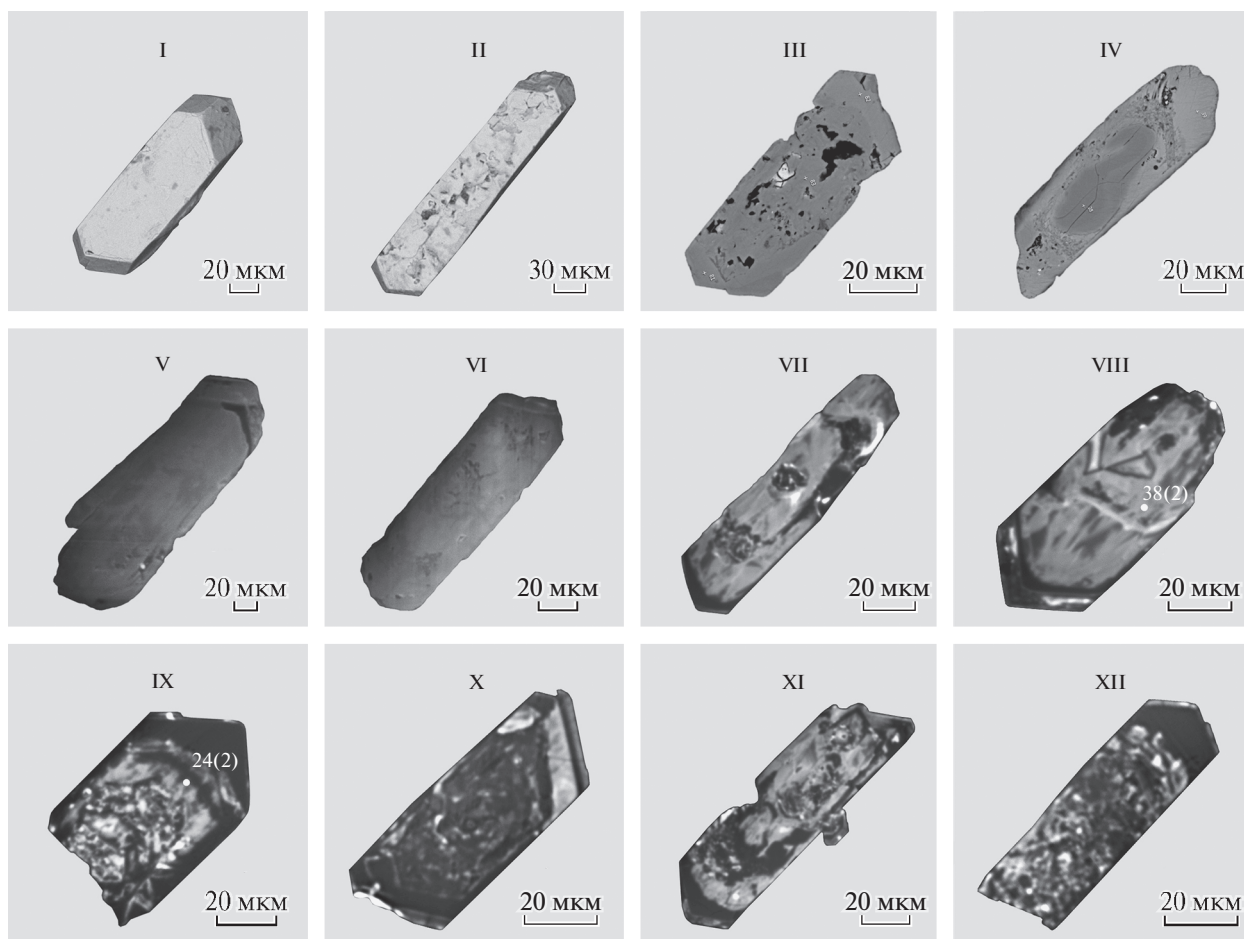


Рис. 3. Микрофотографии кристаллов циркона из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832), выполненные в режимах вторичных электронов (I–II), обратноотраженных электронов (III–IV) и катодолюминесценции (V–XII).

Кристаллы циркона после отжига при 850°C (VII–IX) и 900°C (X–XII). Цифрами обозначены участки кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры.

чения (рис. 5). Результаты катодолюминесцентных исследований (рис. 3) и рамановской спектроскопии свидетельствуют о высокой степени их метамиктности. Среднее содержание ThO_2 в цирконе из амазонитовых гранитов составляет 1–2 мас. %, а UO_2 – 2–7 мас. % (Иванова и др., 2018).

По формуле, приведенной в работе (Nasdala et al., 2001), для изученных цирконов на основании данных о содержаниях U и Th рассчитана доза их авторадационного облучения (D_α). Для циркона из Li-сидерофиллитового гранита значение D_α составляет 6.0×10^{18} – 1.1×10^{19} α -расп/г, а для циркона из амазонитового гранита – 7.0×10^{18} – 2.3×10^{19} α -расп/г. Такие высокие значения D_α свидетельствуют об интенсивном проявлении в них процессов радиационно-индуцированной метамиктизации. Например, при $D_\alpha > 6 \times 10^{18}$ α -расп/г содержание аморфной фазы в цирконе превышает 80% (Zhang, Salje, 2001). Как правило, прямые

U-Pb геохронологические исследования таких цирконов не позволяют получить надежной геохронологической информации. Поэтому была проведена серия экспериментов для выявления оптимальных условий высокотемпературного отжига и предварительной кислотной обработки описанных выше цирконов, которые, как нам представляется, позволяют получить достоверные оценки возрастов высокоурановых метамиктизированных цирконов.

Высокотемпературный отжиг. Отобранные для U-Pb геохронологических исследований навески наиболее прозрачных кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового и амазонитового гранитов Тургинского массива подвергались высокотемпературному отжигу при температурах 850 и 900°C в течение 48 ч. В соответствии с работой (Mattinson, 2005), в качестве основного принято значение температуры отжига 850°C. Согласно литературным данным (Widmann et al., 2019), при темпера-

туре свыше 915°C происходит рекристаллизация аморфных доменов. С целью максимального улучшения кристалличности слабоповрежденных участков без достижения рекристаллизации сильноповрежденных доменов и, как следствие, сохранения большего количества материала после кислотной обработки при проведении некоторых экспериментов температура отжига была увеличена до 900°C (№ 4, 7, 10 в табл. 1). Видимые изменения кристаллов циркона проявились во всех случаях в незначительном увеличении их прозрачности, изменении окраски (появление ярко выраженного рыжего оттенка), а также значительном повышении интенсивности катодоллюминесценции (рис. 2, VI–VIII; рис. 3, VII–XII), что позволяет предполагать частичное восстановление их кристалличности. Это подтверждается исследованиями с помощью рамановской спектроскопии. В качестве индикатора рассматривался пик со значением рамановского сдвига в области 1008 см^{-1} (рис. 6), отвечающий наиболее структурно-чувствительной колебательной моде V_{1g} (v_3) силикатного иона SiO_4 в цирконе (Nasdala et al., 2001, 2004). Сдвиг максимума моды может быть обусловлен радиационным расширением решетки циркона, образованием твердых растворов и локальными напряжениями, а сильное расширение полосы v_3 характерно для циркона с высокой степенью повреждения структуры (Щапова и др., 2017, 2018).

Цирконы из Li-сидерофиллитового и амазонитового гранитов, подвергнутые высокотемпературному отжигу, демонстрируют ярко выраженный тренд смещения положения пика моды v_3 (SiO_4) в более высокочастотную область (в сторону значения 1008 см^{-1} , характерного для “идеального” высококристаллического циркона) по шкале рамановского сдвига и уменьшения ширины полосы (рис. 7). Для циркона из Li-сидерофиллитового гранита это смещение происходит в среднем от 991 ± 3 до $999 \pm 2\text{ см}^{-1}$ (ширина полосы изменяется от 27 ± 16 до $15 \pm 6\text{ см}^{-1}$). Температура отжига на изменение этих параметров не влияет (рис. 7а). Для циркона из амазонитового гранита после отжига наблюдается смещение пика моды v_3 (SiO_4) в среднем от 989 ± 3 до $996 \pm 2\text{ см}^{-1}$ (ширина полосы изменяется от 48 ± 24 до $19 \pm 4\text{ см}^{-1}$). При этом после отжига при температуре 900°C в некоторых случаях пик моды v_3 (SiO_4) смещается ближе к “идеальному” значению 1008 см^{-1} (рис. 7б), что может свидетельствовать о более высокой эффективности повышенной температуры отжига для восстановления кристалличности метамиктизированного циркона.

К сожалению, для многих из изученных кристаллов циркона пики моды v_3 (SiO_4) на рамановских спектрах не проявлены (рис. 6) из-за высокой степени радиационных повреждений, а также

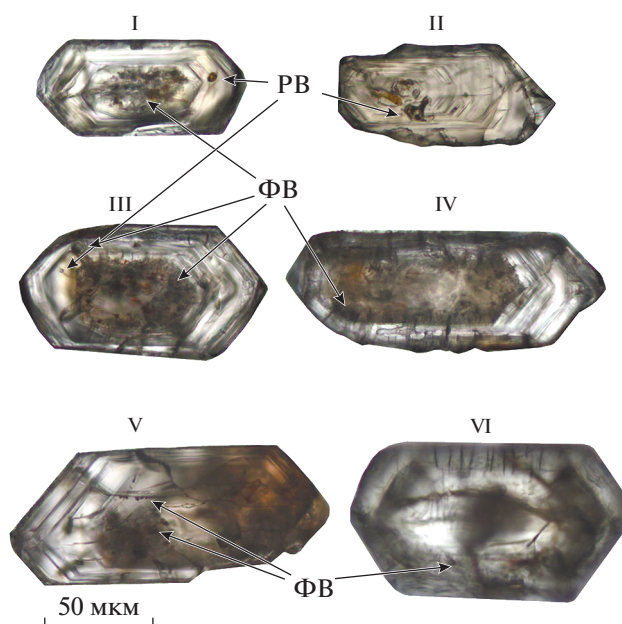


Рис. 4. Микрофотографии кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб) в проходящем свете до (I–II) и после отжига при 850°C (III–IV) и 900°C (V–VI). PB – расплавные включения, FB – флюидные включения.

наложенной флюоресценции, обусловленной высокими содержаниями U, Th и REE. Кроме того, на всех рамановских спектрах циркона из гранитов Тургинского массива зафиксированы нехарактерные для этого минерала пики моды v_3 (SiO_4) в области около 810 см^{-1} (рис. 6), что может быть связано с присутствием микровключений торбернита (Щапова и др., 2017, 2018).

Описанные особенности изменения циркона в результате высокотемпературного отжига в целом согласуются с данными, приведенными в работах (Nasdala et al., 1995, 1998, 2004; Widmann et al., 2019; Geisler et al., 2001 и др.). Оптимальным для изученных цирконов предполагается отжиг при температуре 850°C . Увеличение температуры отжига до 900°C , вероятно, приводит к более полному восстановлению кристалличности нарушенных зон и повышению их устойчивости к выщелачиванию, что требует более длительной и, возможно, более высокотемпературной кислотной обработки для эффективного удаления метамиктной фазы. Прослеживается корреляция между увеличением температуры отжига до 900°C и ростом доли обыкновенного свинца при уменьшении значения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отношения в анализируемых пробах (№ 4, 7, 10 в табл. 1). Эта закономерность может рассматриваться как подтверждение избы-

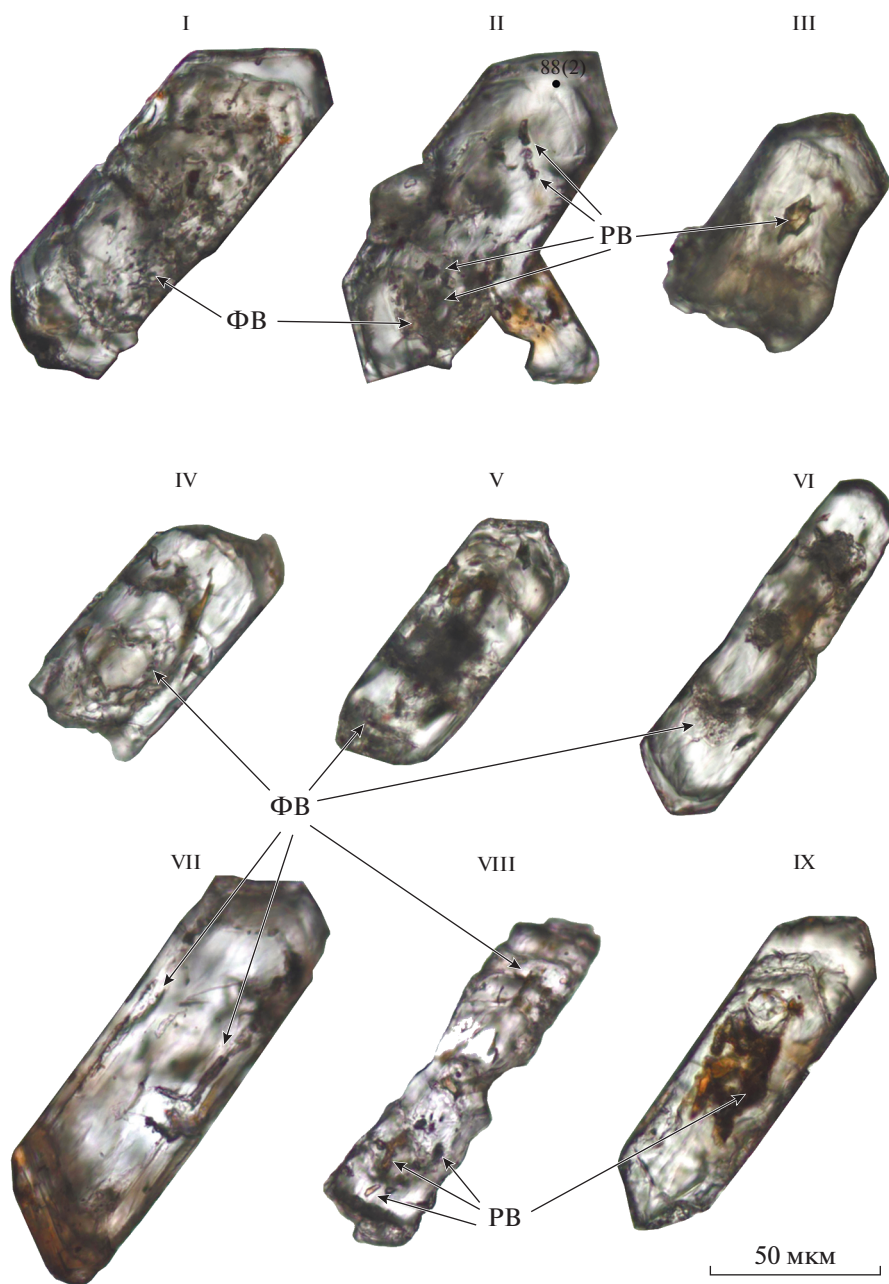


Рис. 5. Микрофотографии кристаллов циркона из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832) в проходящем свете до (I–III) и после отжига при 850°C (IV–VI) и 900°C (VII–IX). РВ – расплавные включения, ФВ – флюидные включения. Цифрами обозначены участки кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры.

точной рекристаллизации зон с потерями радиогенного свинца.

Кислотная обработка. Для изучения эффективности удаления метамиктной фазы цирконов в ходе кислотной обработки проведена серия экспериментов при разной температуре и длительности экспозиции. В большинстве случаев в результате кислотной обработки сохранялись лишь мелкие фрагменты (5–20 мкм) кристаллов циркона (рис. 8).

Циркон из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива подвергался кислотной обработке при температурах 220 и 230°C в течение 2 и 4 ч (№ 1–5, табл. 1). В результате обработки в течение 2 ч, скорее всего, были удалены как нарушенные авторадацией участки кристаллов циркона, так и микровключения U- и Th-содержащих минералов. Кристаллические остатки циркона после обработки в течение 2 ч в

Таблица 1. Результаты U–Pb геохронологических исследований цирконов из гранитов Тургинского массива

Номер п/п	Размерная фракция (мкм) и характеристика циркона	U/Pb	Pb ₀ /Pb _t	Изотопные отношения					Rho	Возраст, млн лет		
				²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb ^a	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb ^a	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U		²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
Li-сидерофиллитовый гранит первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб)												
1	100–300, 45 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/220°C	42.3	0.13	382	0.0493 ± 1	0.0632 ± 1	0.1463 ± 3	0.0215 ± 1	0.62	139 ± 1	137 ± 1	163 ± 4
2	100–300, 300 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/220°C	47.2	0.09	622	0.0492 ± 2	0.0737 ± 1	0.1485 ± 6	0.0219 ± 1	0.52	141 ± 1	140 ± 1	156 ± 8
3	100–300, 140 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/230°C	45.2	0.03	1589	0.0491 ± 1	0.0671 ± 1	0.1518 ± 2	0.0224 ± 1	0.89	143 ± 1	143 ± 1	153 ± 2
4	100–300, 100 крист., ВО = 900°C, кисл. обр. = 2.0/230°C	32.3	0.32	135	0.0492 ± 2	0.0714 ± 1	0.1494 ± 7	0.0220 ± 1	0.46	140 ± 1	141 ± 1	157 ± 10
5	100–300, 180 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 4.0/220°C	18.8	0.50	77	0.0505 ± 8	0.0916 ± 1	0.1869 ± 30	0.0268 ± 1	0.43	174 ± 3	171 ± 2	217 ± 35
Амазонитовый гранит второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832)												
6	<75, 230 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 4.0/180°C	46.5	0.04	1368	0.0498 ± 1	0.0176 ± 1	0.1553 ± 2	0.0226 ± 1	0.85	146 ± 1	144 ± 1	188 ± 2
7	<75, 40 крист., ВО = 900°C, кисл. обр. = 4.0/180°C	34.2	0.29	180	0.0501 ± 2	0.0155 ± 1	0.1568 ± 8	0.0227 ± 1	0.50	148 ± 1	145 ± 1	200 ± 11
8	<75, 180 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 4.0/180°C	48.6	0.01	3546	0.0491 ± 1	0.0140 ± 1	0.1509 ± 2	0.0223 ± 1	0.89	143 ± 1	142 ± 1	154 ± 1
9	<75, 190 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/220°C	33.0	0.16	330	0.0498 ± 3	0.0268 ± 1	0.1882 ± 13	0.0274 ± 1	0.50	175 ± 1	174 ± 1	186 ± 15
10	<75, 70 крист., ВО = 900°C, кисл. обр. = 6.0/180°C	15.4	0.73	44	0.0505 ± 8	0.0106 ± 1	0.1353 ± 24	0.0194 ± 1	0.36	129 ± 2	124 ± 1	219 ± 40

Примечание. ^aИзотопные отношения, скорректированные на холостой опыт и обычный свинец; Rho – коэффициент корреляции ошибок отношений ²⁰⁷Pb/²³⁵U – ²⁰⁶Pb/²³⁸U; Pb₀ – обычный Pb; Pb_t – общий Pb; ВО – высокотемпературный отжиг циркона; кисл. обр. = 2.0/220°C – кислотная обработка циркона с заданной экспозицией (часы) и температурой. Величины ошибок (2σ) соответствуют последним значащим цифрам.

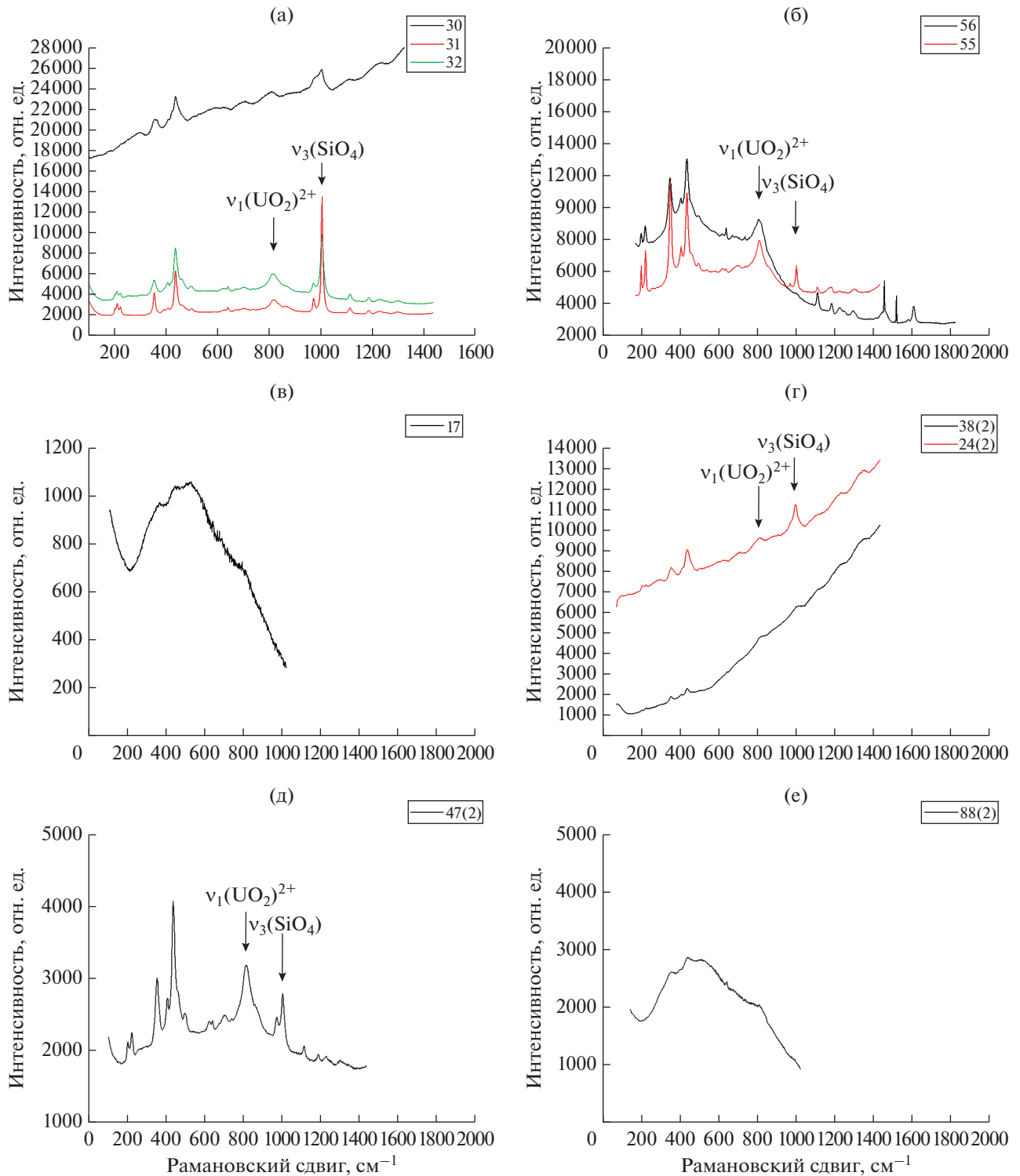


Рис. 6. Спектры рамановского рассеяния цирконов из Li-сидерофиллитового (а–в) и амазонитового (г–е) гранитов Тургинского массива.

55, 56, 17, 88(2) – до отжига; 30, 31, 32, 24(2), 38(2) – после отжига при 850°C; 47(2) – после отжига при 900°C. Номера спектров соответствуют номерам участков кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры (рис. 2, 3, 5).

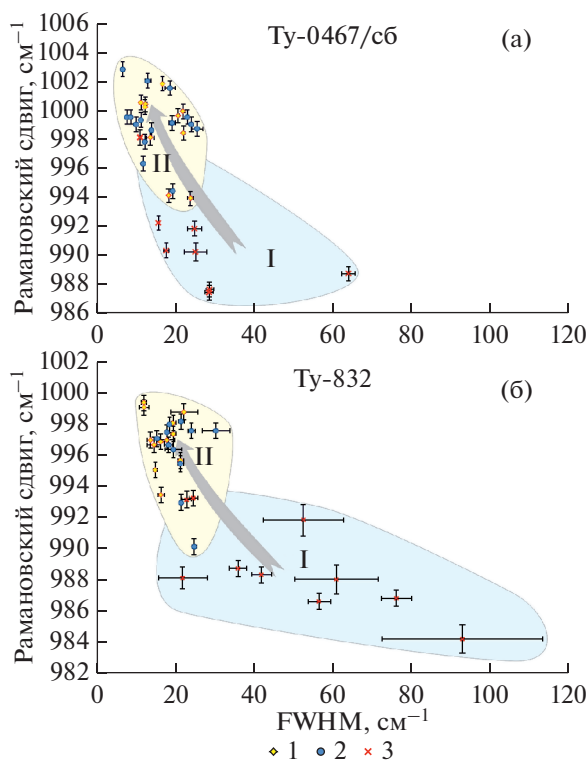


Рис. 7. Соотношение ширины (FWHM — полная ширина на половине высоты пика) и положения полосы $\nu_3(\text{SiO}_4)$ цирконов из Li-сидерофилитового (а) и амазонитового (б) гранитов Тургинского массива по данным рамановской спектроскопии до высокотемпературного отжига (поле I) и после (поле II). 1 — без отжига, 2 — после отжига при 850°C , 3 — после отжига при 900°C .

целом характеризуются низкой долей обычного Pb (табл. 1), а точки их изотопного состава располагаются на дискордии, верхнее пересечение которой с конкордией соответствует возрасту 146 ± 4 млн лет (СКВО — 0.067, нижнее пересечение отвечает нулю) (рис. 9а). Увеличение температуры кислотной обработки до 4 ч (№ 5, табл. 1) привело к практически полному растворению кристаллов циркона и, соответственно, к резкому уменьшению количества доступного для исследований материала и существенному увеличению погрешности определений U/Pb отношений.

Циркон из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива характеризуется более высокой способностью к растворению по сравнению с цирконом из Li-сидерофилитового гранита, что согласуется с более высокой дозой его авторадикационного облучения. Оптимальной для этого циркона является предварительная кислотная обработка в течение 4 ч при температуре 180°C . Как видно на рис. 9б, точки изотопного состава остатков циркона после обработки в указанных условиях (№ 6, 7, 8; табл. 1) аппроксимируются дискордией, нижнее пересечение которой с конкор-

дией соответствует возрасту 141 ± 1 млн лет (СКВО — 0.014, верхнее пересечение отвечает 1575 ± 470 млн лет).

В результате более мягкой обработки циркона из амазонитового гранита сохраняется не только мелкокристаллический остаток, но и значительное количество внешне целых или слабо фрагментированных кристаллов циркона. Повышение температуры до 220°C (№ 9, табл. 1) или увеличение времени экспозиции до 6 ч (№ 10, табл. 1) приводит к значительному сокращению объема кристаллического остатка и увеличению погрешности определений U/Pb отношений. В то же время нельзя исключать, что увеличение температуры отжига до 900°C может способствовать частичному восстановлению кристаллическости нарушенных зон и повышению их устойчивости к кислотной обработке (№ 7 и 10, табл. 1). Оптимальным для этого циркона предполагается предварительный отжиг при температуре 850°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования впервые продемонстрирована принципиальная возможность использования высокоуранового метамиктизированного циркона с высокой степенью радиационных повреждений для U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований. Показано, что для циркона с высокой дозой авторадикационного облучения возможен подбор оптимальных условий высокотемпературного отжига и кислотной обработки, обеспечивающих, с одной стороны, практически полное удаление метамиктной фазы, а с другой — получение достаточного количества материала для U-Pb (ID-TIMS) датирования. Такими условиями для изученного циркона с $D_\alpha \geq 2 \times 10^{18}$ α-расп/г мы предлагаем считать высокотемпературный отжиг в течение 48 ч при температуре 850°C и выщелачивание в смеси 35% HF + 15% HNO₃ (5 : 1) при температуре 180°C с экспозицией 4 ч.

В пределах погрешностей оценки возраста цирконов из гранитов Тургинского массива (146 ± 4 и 141 ± 1 млн лет), полученные с использованием модифицированной методики химической абразии, согласуются с известными оценками возраста формирования редкометальных гранитов кукульбейского комплекса: 142.1 ± 0.6 млн лет, Rb-Sr метод (Костицын и др., 2004), 140.3 ± 2.6 и 140.6 ± 2.9 млн лет — U-Pb метод по циркону (Абушкевич, Сырицо, 2007). Таким образом, проведенное исследование позволило уточнить имеющиеся данные о возрасте формирования литий-фтористых гранитов Тургинского массива, которые существенно различались: 133.8 ± 1.2 млн лет, Rb-Sr метод (Сырицо и др., 2021); 143 ± 5 млн лет, Rb-Sr метод (Шергина, неопубл. данные); 152.7 ± 3.9 млн лет, U-Pb (SIMS) по циркону (Удоратина и др., 2017).

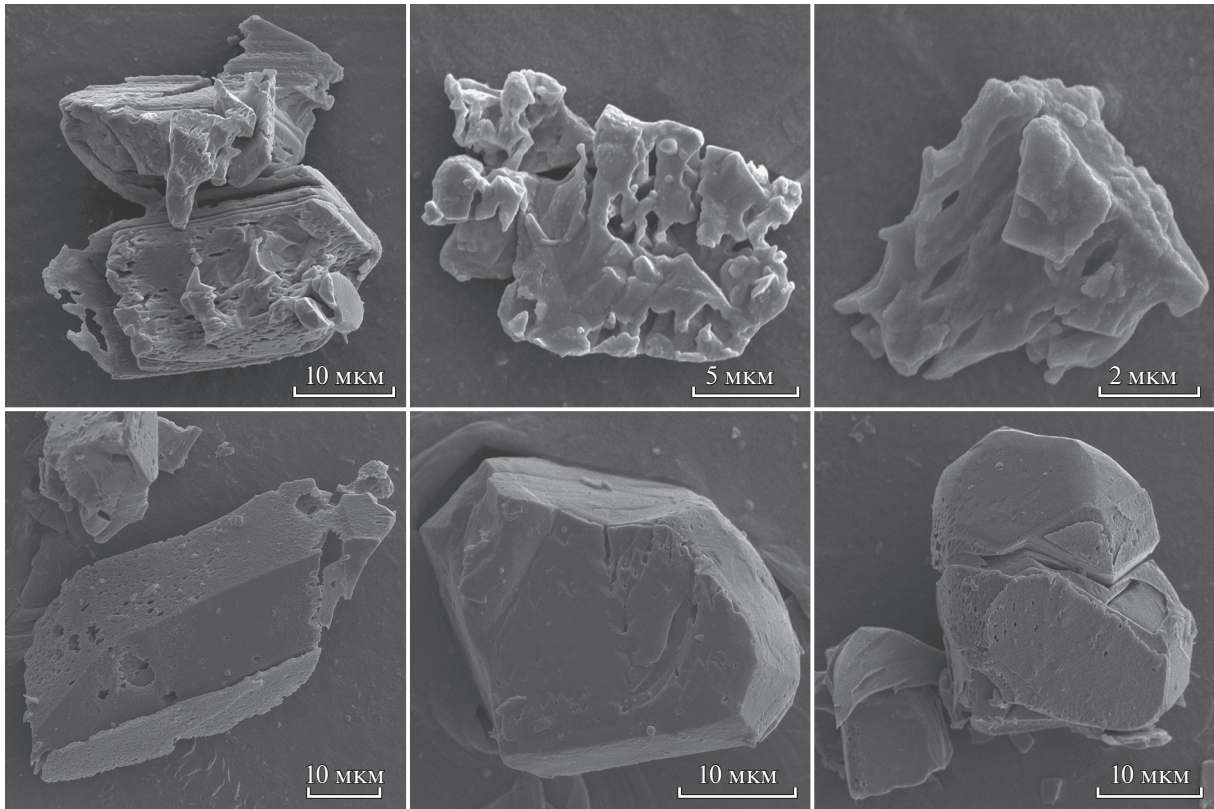


Рис. 8. Микрофотографии остатков кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива после кислотной обработки с экспозицией 2 ч при 230°C.

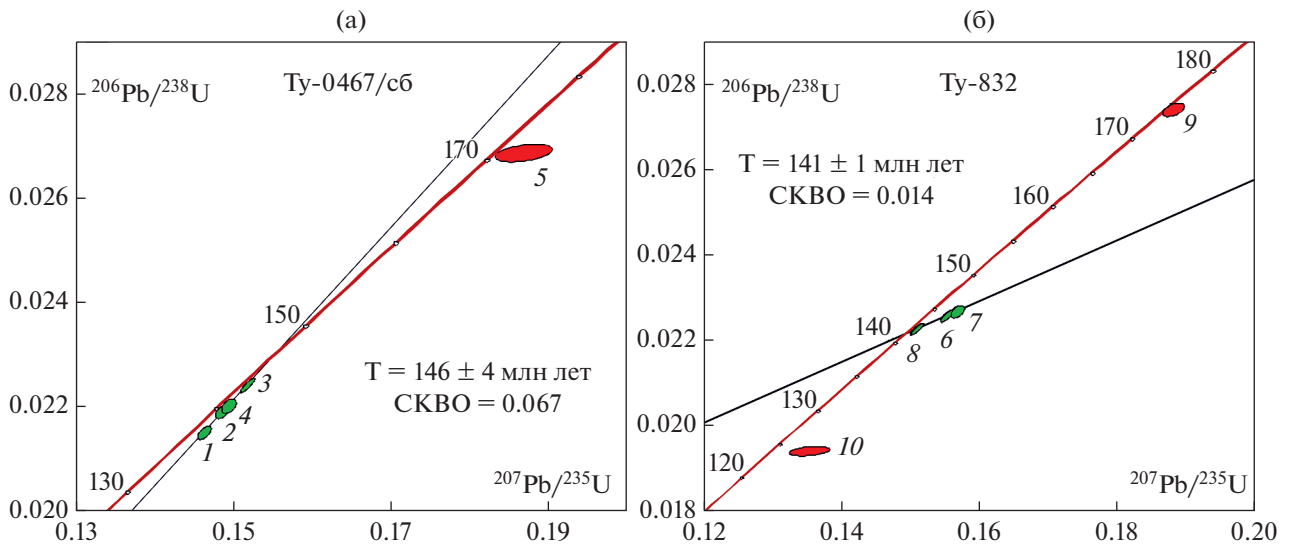


Рис. 9. Диаграммы с конкордией для цирконов из Li-сидерофиллитового (а) и амазонитового (б) гранитов Тургинского массива. Номера точек на диаграммах соответствуют порядковым номерам в табл. 1.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность А.В. Чугаеву (ИГЕМ РАН) за ценные замечания, которые позволили значительно улучшить статью.

Источники финансирования. Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 18-05-00957 и 20-05-00437) и ИГГД РАН (тема FMNU-2019-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абушкевич В.С., Сырицо Л.Ф. Изотопно-геохимическая модель формирования Li-F-гранитов Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье. СПб.: Наука, 2007. 148 с.
- Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Шапова Ю.В. JPD-анализ как основа для исследования строения зерен циркона с микронным пространственным разрешением при геохронологических построениях // Докл. АН. 2019. Т. 485. № 4. С. 479–483.
- 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.
- 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.
- Макеев А.Ф. Радиационно-химические превращения цирконов и их применение в геохронологии. Л.: Наука, 1981. 64 с.
- Объяснительная записка к государственной геологической карте, лист М-50-IX (Калангуй). СПб: Изд-во СПб картографич. ф-ки ВСЕГЕИ, 2001. 159 с.
- 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.
- Трошин Ю.П., Гребенщикова В.И., Бойко С.М. Геохимия и петрология редкоземельных плюмазитовых гранитов. Новосибирск: Наука, 1983. 182 с.
- Удуратина О.В., Варламов Д.А., Цыганков А.А. и др. Изотопно-геохимические характеристики гранитоидов Шахтаминского и Кукульбейского комплексов (Восточное Забайкалье): новые данные // Граниты и эволюция Земли: мантия и кора в гранитообразовании. 2017. С. 304–308.
- Шапова Ю.В., Вотяков С.Л., Панкрушина Е.А., Замятин Д.А. К методике идентификации и исследования локальных особенностей структуры минералов-концентраторов редкоземельных и радиоактивных элементов по данным рамановской спектроскопии // ЕЖЕГОДНИК-2016. Тр. ИГГ УрО РАН. 2017. В. 164. С. 315–328.
- Шапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А. и др. Оптическая спектроскопия циркона: температурные эффекты рамановского рассеяния и люминесценции, влияние структурного разупорядочения // Всероссийская молодежная научная конференция “Минералы: строение, свойства, методы исследования”. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. С. 229–231.
- Cherniak D.J., Lanford W.A., Ryerson F.J. Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford backscattering techniques // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. № 6. P. 1663–1673.
- Geisler T., Pidgeon R.T., van Bronswijk W., Pleyzier R. Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: A Raman spectroscopic study // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 1163–1176.
- Holland H.D., Kulp J.L. Geologic age from metamict minerals // Science. 1950. V. 111. № 2882. P. 312.
- Huyskens M.H., Zink S., Amelin Y. Evaluation of temperature-time conditions for the chemical abrasion treatment of single zircons for U-Pb geochronology // Chem. Geol. 2016. V. 438. P. 25–35.
- 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. PbDat for MS-DOS, version 1.21 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88–542. 1991. 35 p.
- Ludwig K.R. Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. 2003. V. 4.
- 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 “CATIMS” method: Combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved and accuracy of zircon ages // Chem. Geol. 2005. V. 220. P. 47–66.
- Nasdala L., Irmer G., Wolf D. The degree of metamictization in zircon: A Raman spectroscopic study // Eur. J. Mineral. 1995. P. 471–478.
- Nasdala L., Pidgeon R.T., Wolf D., Irmer G. Metamictization and U-Pb isotopic discordance in single zircons: A combined Raman microprobe and SHRIMP ion probe study // Mineral. Petrol. 1998. V. 62. № 1–2. P. 1–27.
- Nasdala L., Wenzel M., Vavra G. et al. Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V. 141. P. 25–144.
- Nasdala L., Smith D.C., Kaindl R., Ziemann M.A. Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research // EMU Notes in Mineral. 2004. V. 6. № 9. P. 1–63.
- 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.
- Steiger R.H., Jager E. Subcommission of geochronology: Convention of the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. V. 36. № 2. P. 359–362.
- Widmann P., Davies J.H.F.L., Schaltegger U. Calibrating chemical abrasion: Its effects on zircon crystal structure, chemical composition and U-Pb age // Chem. Geol. 2019. V. 511. P. 1–10.
- Zhang M., Salje E.K. Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state // J. Physics: Condensed Matter. 2001. V. 13. № 13. P. 3057.

U-Pb (ID-TIMS) Geochronological Studies of High-Uranium Metamict Zircons: New Opportunities of Familiar Approaches

**A. A. Ivanova¹, E. B. Salnikova¹, A. B. Kotov¹, Yu. V. Plotkina¹,
E. V. Tolmacheva¹, L. F. Syritso², and V. N. Bocharov²**

¹*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*

²*Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia*

On the example of the Li-F Turga massif (Eastern Transbaikalia) 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. There is an optimized methodology of “chemical abrasion”, accompanied by preliminary high-temperature annealing, the efficiency of which is confirmed by the Raman spectroscopy. It was demonstrated for zircon with high self-irradiation α -dose that selection of optimal conditions of high-temperature annealing and preliminary acid treatment allow to remove metamict phases with saving proper material for U-Pb (ID-TIMS) studies.

Keywords: zircon, high-temperature annealing, acid treatment, U-Pb geochronological studies, Turga massif, Eastern Transbaikalia