Supplementary 1: ESM\_1

РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Изучение минералов проводилось в лаборатории локальных методов исследования

вещества геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Электронно-зондовые исследования проводились в плоскополированных шлифах, предварительно покрытых углеродной пленкой толщиной 25 нм. Для аналитических измерений применялся энергодисперсионный спектрометр X-MaxN (“Oxford Instruments”, GB) со сверхтонким окном и площадью активной зоны кристалла 50 мм2, установленный на базе сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (“Jeol”, Japan). Аналитические измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 10 нА. При величине «мертвого» времени 23–26 % скорость обработки данных составляла около

13–16 тыс. имп./с. Такие же условия измерения и продолжительность экспозиции (100 секунд) задавались и при измерении стандартов. Систематическая погрешность измерения главных (более 10 мас. %) компонентов, оцененная по стандартам соответствующих минералов, не превышала 1 отн. %. Для второстепенных компонентов (от 1 до 10 мас. %) величина относительной погрешности находилась в пределах 5%. Пороги обнаружения для всех анализируемых элементов не превышают 0.03–0.05 мас. %.

LA-ICP-MS

Измерения малых элементов в клинопироксенах, гранатах и карбонатах проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме X-Series II в сочетании с системой лазерного пробоотбора NWR-213 в лаборатории минерального анализа вещества ИГЕМ РАН (Москва). Параметры абляции: мощность излучения лазера 18–19 Дж, частота 10 Гц, диаметр кратера 60 мкм, время 30 с. Погрешность анализа для разных элементов составляла от 3–10 отн. % (редкоземельные элементы, U, Th) до 30–50% (для Ni, Cu, Zn, Co). Для расчета концентраций элементов использовались стандартные образцы силикатных стекол, близкие по составу к измеряемым породам с известными концентрациями элементов (NIST SRM 610, 612).

SIMS

Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) и малых элементов определены

методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) на ионном микрозонде Cameca lMS-

4f в Институте микроэлектроники и информатики РАН (ЯФ ФТИАН, Ярославль). Характерный диаметр первичного пучка составлял 20 мкм. Масс-спектрометрическому анализу подвергаются лишь ионизированные компоненты материала, испаряемого с центральной области дна воронки. Каждая точка представляет среднее из 3 аналитических циклов, проанализированных по вертикальному профилю глубиной 10—15 мкм. Ток зонда составлял 5–7 нA, а диаметр сфокусированного пучка варьировал в пределах 10–20 мкм.

Содержания

элементов

определялись

по

отношению

содержания

их

наиболее

представительного изотопа к содержанию изотопа 30Si. Порог чувствительности составляет

0.001 ppm. Для большинства элементов с содержанием более 0.1 ppm погрешность определения не превышала 10 отн. %. Для низких концентраций (менее 0.1 ppm) погрешность повышалась до 30—50 отн. %.

РФА

Валовый состав пород был сделан для образцов 724-4, 739–744-6, 759–764-4, 569-6,

734–739-9, 6, 698-5, 903-1. Содержания главных компонентов пород определялись методом рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) в ИГЕМ РАН на спектрометре PW-2400 производства компании Philips Analytical B.V. Подготовка препаратов для определения породообразующих элементов выполнена путем плавления 0.3 г порошка с 3 г тетрабората

лития в индукционной печи. Точность анализа составляла 1–5 отн. % для элементов с

концентрациями выше 0.5 мас. % и до 12 отн. % ниже 0.5 мас. %. Малые и редкие элементы пород определялись методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием анализа (ICP-MS) в ИПТМ РАН (Черноголовка). Разложение образцов пород проводили путем кислотного вскрытия в автоклаве. Контроль химического выхода при

161Dy, 146Nd

проведении процедуры разложения образцов осуществляли добавлением

и

174Yb. Пределы обнаружения (ПО) для REE, Hf, Ta, Th, U составляли 0.005–0.03 ppm, для

Nb, Be, Co – 0.02–0.1 ppm, для Li, Ni, Ga, Y – 0.02–0.1 ppm, для Zr – 0.05 ppm, для Rb, Sr, Ba

– 0.05–0.1 ppm, для Cu, Zn, V, Cr – 0.5–0.8 ppm. Правильность анализа контролировали путем измерения стандартного образца GSP-2.

Rb-Sr и Sm-Nd анализ

Были изучены изотопные составы Sr и Nd для минералов гранатовых клинопироксенитов (граната, клинопироксена) и валовые анализы пород проводились в Лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН методом TIMS.

Для Rb-Sr и Sm-Nd изотопных исследований обычно используются навески образца

0.02–0.03 г, нижний предел обусловлен чувствительностью прибора, а верхний – обменной емкостью хроматографических колонок. Смешанные изотопные трассеры (85Rb + 84Sr и

149Sm 150Nd)

+

добавляли к пробам до процедуры разложения. Разложение образцов

осуществляли в фторопластовых бюксах в смеси концентрированных азотной и

фтористоводородной кислот (HNO3: HF = 1: 5) при температуре около 200°С в течение 3 суток. Все кислоты перед использованием дважды были перегнаны без кипячения в тефлоновых аппаратах типа “bottle-to-bottle” из исходных реактивов квалификации Х.Ч. и

О.С.Ч. Далее смесь трехкратно выпаривалась, каждый раз добавлялось по 1 мл концентрированной соляной кислоты для разложения фторидов, удаления следов фторид- ионов и перевода остатка в хлоридную форму. При хроматографическом выделении элементов последовательно используют два вида колонок: на первой стадии производят выделение Rb, Sr и суммы редкоземельных элементов (используемая смола DOWEX SOX8

200-400 меш), на второй – выделение Sm и Nd (смола HDEHP). Изотопный анализ был проведен на твердофазном масс-спектрометре Sector 54 (Micromass, Англия).

Вместе с каждой серией измерений проводят измерение стандарта. Стандартный

143Nd/144Nd

раствор Sr – SRM-987 при измерении для Sr, а для Nd – JNdi-1

=

0.512113±0.000011. Результаты измерения стандартов приведены в таблице Стандарты

наносятся на такие же ленты, как и прочие образцы Sr и Nd в следующем количестве: Sr –

100–200 нг (1–2 мкл раствора), Nd – 30–60 нг (1–2 мкл раствора). Измерение стандарта необходимо было произвести первым в серии, далее посчитать погрешность и только после

приступать

к

пробам.

Результаты

измерения

стандартов

позволяют судить

о

систематической погрешности измерений: 0.710252±16 (0.002%) n = 71, 0.512400±8

(0.0016%) n = 48. Расчет изохрон проводился по методу Д. Йорка (York, 1969) в программе

Isoplot 3.00 (Ludwig, 2003).

Изотопный состав кислорода

Изотопный состав кислорода определялся методом фторирования с применением лазерного нагрева (Sharp, 1990) в ИГЕМ РАН. Лазерный нагрев осуществлялся 30W CO2 – лазером в атмосфере пентафторида брома. Размер образца для единичного анализа составлял 1–1.5 мг. Измерения отношений 18O/16O в выделенном из образцов кислороде проводили на масс-спектрометре DELTAplus (“Finnigan”) в режиме двойного напуска. Калибровка измерений в шкале V-SMOW проводилась по международным стандартам NBS-28 (9.58‰) и UWG-2 (5.80‰, Valley et al., 1995). В процессе измерений анализировались международные референтные образцы UWG-2 (гранат) и оливин San Carlos. В рамках используемой калибровки измеренная величина δ18О для международного стандарта NBS-30 составила 5.16‰ (n = 8) при рекомендованном значении 5.10‰ (Coplen,

1994), величина δ18О для оливина San Carlos составила 5.25 (n = 12). Погрешность анализа по результатам многократных измерений международных и внутренних стандартов составляет не более ±0.1‰ (1σ).

Таблица 1. Результаты измерения стандартов в период проведения аналитических

измерений.

\*Nd-IGEM является внутренним стандартом Nd в котором 143Nd/144Nd =0.512407 соответсвует значению LaJolla Nd 0.511857.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Coplen T.B. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (Technical

Report) // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. Is. 2. P. 273–276.

Ludwig K. User`s Manual for Isoplot 3.00. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center. Special Publication. 2003. № 4.

Nosova, A.A., Sazonova, L.V., Narkisova, V.V., Simakin, S.G., Minor elements in clinopyroxene from Paleozoic volcanics of the Tagil Island arc in the central Urals // Geochemistry. 2002. V. 40. P. 219–233

Valley J.W., Kitchen N., Kohn M.J. et al. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: Strategies for high precision and accuracy with laser heating // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 5223–5231.

York D. Least squares fitting of a straight line with correlated errors // Earth Planet. Sci. Lett. 1969. V. 5. P. 320–324.

IGEM

SRM-987

Nd-IGEM\* BCR-I

BHVO-2

BIR-1

87Sr/86Sr±2σ(stdev)

0.710245±19 (0.003%) n=40

0.705003±20 (0.003%) n=6

0.703473±7 (0.001%) n=5

0.703106±17 (0.002%) n=3

143Nd/144Nd±2σ(stdev)

0.512390±18 (0.003%) n=42

0.512629±23 (0.004%) n=6

0.512979±23 (0.004%) n=16

0.513077±14 (0.002%) n=3