

JPD-АНАЛИЗ ЗЕРЕН ЦИРКОНА КАК ОСНОВА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ ИХ ТЕКСТУРЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ПОСТРОЕНИЯХ

© 2017 г. Д. А. Замятин, С. Л. Вотяков, Ю. В. Шапова

Химический состав, структурное состояние и зональность зерен циркона содержат информацию о его геологической истории – этапах кристаллизации (рекристаллизации), напряжениях, термических воздействиях и химических преобразованиях. Текстура и зональность зерен циркона являются основой для выводов о стадийности образования и преобразования минерала [Corfu et al., 2003]. Для анализа зональности и текстуры зерен циркона широко используются их изображения в обратно рассеянных электронах (BSE) и катодолюминесценции (CL), однако такой анализ осуществляется лишь на качественном уровне. На количественном уровне совместный анализ BSE- и CL-изображений может быть реализован с использованием JPD-методик (Joint Probability Distribution) [Hajnal et al., 2001]. В наших работах JPD-подход был впервые применен для анализа текстуры зерен циркона, построения карт зональности и совместного количественного анализа BSE- и CL-изображений как основы для их последующего локального датирования, в том числе химического микронзондового U-Th-Pb датирования [Вотяков и др., 2014; Zamyatin et al., 2017].

Цель работы – развитие и апробирование JPD-методики анализа BSE- и CL-изображений зерен циркона разного генезиса (степени метамиктности) как основы для количественного изучения их текстуры и использования в геохронометрии.

Образцы: кристаллические цирконы M1 кимберлитов и Mud Tank (MT) карбонатитов, применяемые как образцы сравнения при U-Pb датировании (трубка Мир, Якутия [Краснобаев и др., 1988]; регион Arunta, Северная Австралия, предоставлены Национальным центром геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOS, Университет Маккуори, Австралия [Black et al., 1978]); метамиктные высокоурановые цирконы Zgc-67 и Ad1 из ранне- и позднеорогеновых гранитов Шарташского и Аduitского массивов соответственно [Попова, Губин, 2008; Прибавкин и др., 2015]; а также циркон K1098 из гнейсов Талдыкского блока Мугуджар, Казахстан [Краснобаев, Давыдов, 1999]. Исследованные цирконы отражают значительные различия по генезису и степени метамиктности (степени радиационной деструкции), составу, температуре кристаллизации, ти-

пу, концентрации структурных дефектов и др. Необычные минералогические параметры циркона гнейсов, неординарное поведение их изотопных U-Pb-систем интерпретированы авторами цитированной работы как связанные с их метасоматическим генезисом – первичным несовершенством (“генетической метамиктностью”).

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Построение BSE- и CL-изображений зерен циркона, определение их состава (содержания Zr, Si, Hf, U, Th, Pb, Ca и др., в том числе легких элементов O и F) проводили на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX100; различие между измеренным содержанием кислорода (O) и его стехиометрическим значением (O_{st}) использовали для оценки содержания в минерале H_2O (ОН-групп) [Nasdala et al., 2009]. Картирование зерен выполняли либо механическим перемещением столика с одновременной регистрацией BSE- и полиспектральных CL-сигналов, либо разверткой пучка электронов в растр с фиксацией изображений при ускоряющем напряжении 15 (25) кВ и токе пучка 4–200 нА (для зерен циркона, смонтированных в эпоксидной смоле, ток ограничивался 4–5 нА; для зерен в породе – 60–200 нА). Для достижения максимального отношения сигнал/шум при высоком пространственном разрешении BSE- и CL-изображений условия работы микроанализатора (значение ускоряющего напряжения, тока пучка, его диаметра, контраста, яркости и др.) оптимизировали для каждого из зерен минерала. При этом специальных калибровок значений BSE- и CL-интенсивностей не проводили, вследствие чего полученные значения имеют относительный характер и их сопоставление на диаграмме (BSE vs CL) для разных зерен носит чисто качественный характер (сложность количественного определения BSE- и CL-значений для разных зерен обусловлена и тем, что варьируют качество их полировки и токопроводящего напыления, а также их кристаллографическая ориентация относительно пучка).

JPD-анализ зерен циркона основан на их BSE- и CL-изображениях, полученных в оттенках серого цвета с близким глубинным контрастом и про-

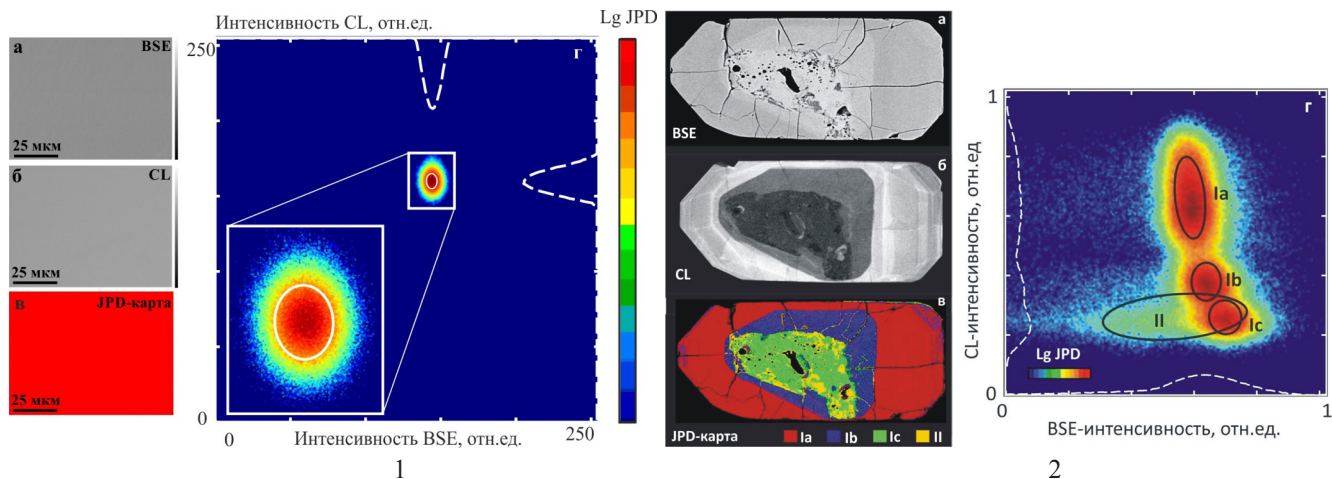


Рис. 1. BSE-, CL-изображения (а, б), JPD-карта в псевдоцветах (в) и двумерные JPD-гистограммы совместного распределения BSE- и CL-интенсивностей (г) фрагментов циркона M1 (1) и K1098 (2).

Врезка – участок при большем контрасте BSE и CL; эллипсы – значения на половине высоты модельных двумерных гауссианов; штриховой линией обозначены проекции JPD-гистограмм на координатные плоскости.

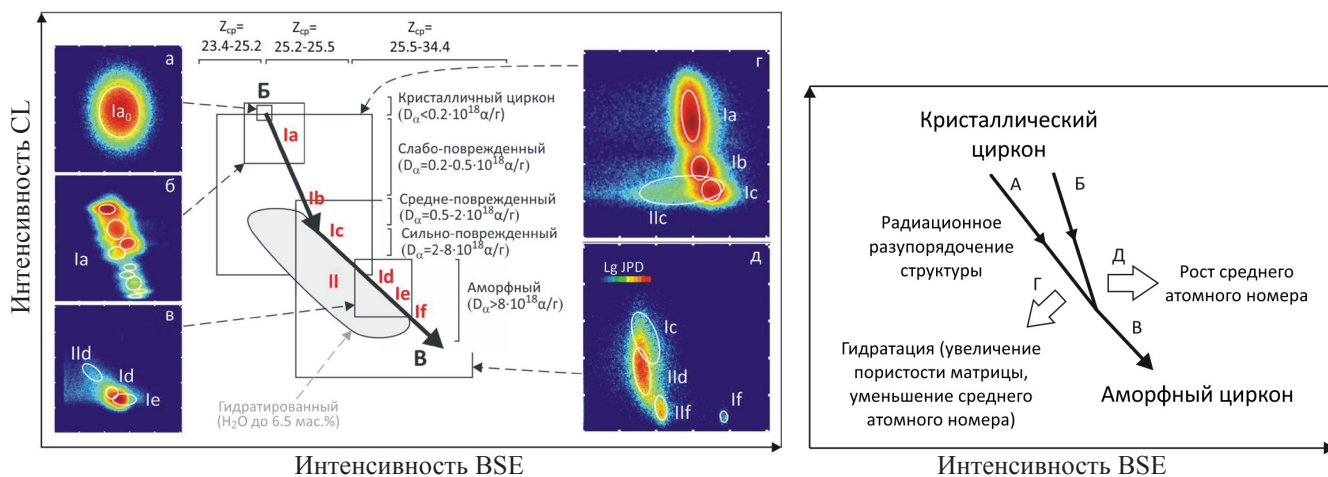


Рис. 2. JPD-гистограммы и их положение на диаграмме (BSE vs CL) для зерен циркона M1 кимберлитов (а), МТ карбонатитов (б), Zrc-67 и Ad1 пегматитов (в, д), K1018 гнейсов (г).

Тренды изменения положения А (Б) → В – радиационное разупорядочение структуры; Г – гидратация, увеличение пористости, уменьшение Z_{cp} ; Д – увеличение Z_{cp} . А, Б – ориентация оси с кристалла вдоль пучка электронов и перпендикулярно ему. Зоны Ia–If – слабо-, средне-, сильноповрежденные и аморфные цирконы; зона II – гидратированные.

странственным разрешением 1–2 мкм, с использованием оригинальной программной реализации JPD-алгоритма (автор А.В. Поротников [Вотяков и др., 2014]). При одновременной (последовательной) регистрации BSE- и CL-изображений на одном приборе и в одинаковых условиях несовпадение изображений минимальны и их совмещение сводится к простому наложению в графической программе. В общем случае разные изображения зерна или карты распределения (mapping) в нем содержания элементов (структурных нарушений и дефектов регулярной структуры) могут быть получены с применением разных методов на разных приборах. При наложении подобных изобра-

жений (карт) они могут не совпадать из-за геометрических искажений, в частности создаваемых оптическими и магнитными линзами электронной колонны за счет растяжения изображений по краям при развертке пучка в растр. Для анализа таких изображений зерна мы выполняли их строгое программное совмещение с использованием метода “фасочного сопоставления” [Goshtasby, 2012]; при этом границы зерен вычленили оригинальным алгоритмом из множества границ всех деталей, получаемых оператором Кэнни [Bovik, 2010].

Двумерная JPD-гистограмма совместного распределения интенсивностей (рис. 1г) строилась по двум совмещенным BSE- и CL-изображениям

(рис. 1а, б): интенсивность на гистограмме пропорциональна числу точек на зерне, обладающих данной парой значений BSE- и CL-интенсивностей; вследствие этого фрагменты (зоны) зерна циркона с определенными значениями BSE- и CL-интенсивностей дифференцируются на гистограмме в группы. Подобная JPD-гистограмма – основа для количественного анализа связи BSE- и CL-сигналов в кристалле.

На следующем этапе распределения групп точек, для которых BSE- и CL-интенсивности сконцентрированы относительно некоторых центров на JPD-гистограмме, моделировали серией двумерных гауссианов. Поиск оптимальных значений параметров гауссианов проводили в рамках итерационной процедуры минимизации разницы между построенной JPD-гистограммой и моделью. Результат моделирования – набор двумерных гауссианов, которые для визуализации на рис. 1г, 2 представлены в виде их контуров на половине высоты.

На последнем этапе из множества точек, соответствующих каждому модельному гауссиану, формировали независимые изображения кристалла как функции принадлежности к гауссианам BSE- и CL-интенсивностей каждой точки JPD-гистограммы (см. рис. 1). Оттенок серого (определенный цвет) соответствовал “степени принадлежности” к гауссиану; после построения карт распределения принадлежности каждому гауссиану их сводили на JPD-карту зональности зерна (см. рис. 1в). Для этого каждому модельному гауссиану ставили в соответствие условный цвет; цвет каждой точки образца вычисляли как нормированную линейную комбинацию этих цветов с функциями принадлежности в качестве коэффициентов. Каждую выделенную зону представляли цветом на JPD-карте зональности; при этом по количеству точек определяли площадь каждой зоны.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Циркон М1 из кимберлитов характеризуется невысокой BSE-интенсивностью и высокой CL-яркостью; на BSE- и CL-изображениях внутренняя текстура зерен не выявляется. BSE-интенсивность характеризует эффективность обратного рассеяния электронов, связанную со средней глубиной их проникновения (каналирования) и значением среднего атомного номера Z_{cp} , т. е. зависит от примесного состава минерала, в том числе наличия легких (F, H₂O и OH-групп) и тяжелых (U, Th и др.) элементов, степени его радиационного (химического) разупорядочения, пористости (строения на микронном и субмикронном уровнях), а также кристаллографической ориентации зерна относительно пучка электронов. Инте-

гральная CL-интенсивность¹ определяется типом и концентрацией примесных и собственных центров люминесценции (ионов РЗЭ и дефектов решетки), а также центров тушения свечения [Краснобаев и др., 1988].

JPD-карта зерна циркона М1 представлена одним (красным) псевдоцветом; на двумерной JPD-гистограмме (диаграмме BSE vs CL) зерну соответствует компактная зона Ia, которая моделируется одним гауссианом (см. рис. 1, 2а). По микрозондовым (рентгеноструктурным) данным зерна циркона М1 практически стерильны, однородны, характеризуются высокой степенью кристалличности. Из примесей фиксируется только Hf (содержание 0.89 ± 0.02 мас. %; $3\sigma = 0.06$ мас. %); концентрация других примесей ниже предела их обнаружения на микроанализаторе. Кристаллохимическая формула – $Zr_{0.991}Hf_{0.009}SiO_4$; погрешности определения Zr, Si, O по серии 25 анализов составляют 0.82, 0.10, 0.59 мас. %; $3\sigma = 0.69, 0.10, 0.51$ мас. %, соответственно (максимальная погрешность единичного анализа 0.84, 0.11, 0.62 мас. %); Hf – 0.05 мас. %; вариации содержания Zr, Si по зерну менее 0.7 мас. % (в пределах погрешности определения). Значение среднего атомного номера $Z_{cp} = 25.3$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что зона Ia на диаграмме (BSE vs CL) (см. рис. 2) соответствует низкопримесным высококристаллическим разностям и, как показано далее, находится на начальном участке тренда А (Б) → В радиационного разупорядочения структуры минерала².

У циркона МТ из карбонатитов под действием электронного пучка наблюдается достаточно интенсивная CL, сравнимая по величине с таковой в цирконе М1. По ее спектральному составу и яркости выделены два типа фрагментов: с голубой CL во внешней части кристалла и желтой CL в центральной части с выраженной ростовой зональностью, которая представлена чередующимися темными и светлыми полосами размерностью от единиц до сотен микрометров (см. рис. 2б).

¹ Спектральный состав люминесценции при катодном, рентгеновском и других видах высокоэнергетического возбуждения достаточно сложен [Щапова и др., 2009], что открывает перспективу для развития методик JPD-анализа зерен циркона, основанных на их моноспектральных CL-изображениях, полученных на микроанализаторах, оборудованных оптическими приставками для регистрации спектрального состава CL.

² Анизотропное строение циркона вызывает зависимость BSE-интенсивности от ориентации зерна относительно пучка электронов. Интенсивность BSE ниже при ориентации оси с кристалла вдоль пучка (тренд А), чем при перпендикулярной ориентации (тренд Б). С увеличением степени радиационного разупорядочения (метамиктизации) матрицы зависимость BSE-интенсивности от ориентации кристалла уменьшается и формируется единый тренд В (см. рис. 2).

На диаграмме (BSE vs CL) центральному фрагменту кристалла соответствуют точки в несколько размытой зоне Ia с обратнопропорциональным соотношением BSE- и CL-интенсивностей (см. рис. 2). Согласно работам [Nasdala et al., 2002, 2006; Corfu et al., 2003; Вотяков и др., 2014], в магматическом цирконе, который не испытывал вторичных гидротермальных преобразований, по мере возрастания степени авторадикационного повреждения структуры наблюдается понижение его CL-яркости с одновременным увеличением BSE-интенсивности, в результате чего формируется начальный участок радиационного (нормального, по определению С.Л. Вотякова с соавторами [2014]) тренда А (Б) → В (см. рис. 2). Для циркона МТ на JPD-гистограмме (см. рис. 2б) установлены несколько локальных экстремумов, соответствующих отдельным фрагментам полосчатой структуры кристалла с различным соотношением BSE- и CL-яркостей.

По данным микрозонда из примесей в цирконе МТ фиксируется только Hf (1.00 ± 0.02 мас. %; $3\sigma = 0.04$ мас. % по 19 точкам); концентрация других примесей ниже пределов обнаружения. Средние значения содержания Zr, Si, O составляют 48.85, 15.41 и 35.05 мас. % при погрешности 0.84, 0.16 и 0.63 мас. % (погрешности единичного анализа 1.04, 0.24, 1.1 мас. %). Вариации содержаний по 19 точкам находятся в интервале $3\sigma = 0.39, 0.20, 0.41$ мас. %; связи вариаций с выделенной полосчатой структурой кристалла не выявлено. Измеренное содержание O и стехиометрическое значение ($O_{ст} = 34.52$ мас. %) практически совпадают: величина $O_{изб} = 0.14$ мас. % меньше погрешности определения, т. е. гидратация матрицы минимальна. Кристаллохимическая формула – $Zr_{0.978}Hf_{0.01}Si_{1.002}O_4$; значимых вариаций значений Z_{cp} по кристаллу не установлено ($Z_{cp} = 25.4$). Основываясь на данных TIMS о возрасте циркона и содержании U (6–36 г/т [Black, Gulson, 1978]), можно установить, что расчетное значение авторадикационной дозы D_a , следуя подходу Т. Murakami et al. [1991], варьирует от 0.02 до 0.13×10^{18} α-расп/г, что свидетельствует о реализации в минерале только начальных этапов аморфизации его структуры.

Представляется, что зональность, наблюдаемая на BSE- и CL-изображениях кристалла, обусловлена неравномерным захватом радиоактивного U (и других микропримесей) пирамидами роста граней и, как следствие, вариациями степени радиационной деструкции минерала. Установленная обратная корреляция BSE- и CL-интенсивностей на начальном участке тренда А (Б) → В (см. рис. 2) определяется влиянием изменения степени кристалличности минерала – ее уменьшением за счет возрастания радиационного повреждения структуры. При этом снижение CL-интенсивности обусловлено известным эффектом уменьшения эффективности излучательных переходов при нарушении упорядо-

ченности среды, в частности вследствие увеличения вероятности безызлучательных переходов. Повышение BSE-интенсивности можно интерпретировать увеличением эффективности обратного рассеяния электронов вследствие понижения средней глубины их проникновения и снижением электронного каналирования в областях с более нарушенной кристаллической структурой [Nasdala et al., 2009]: в периодической структуре электроны глубже проникают в минерал и коэффициент выхода электронов ниже, чем в аморфной структуре, где структурные каналы отсутствуют. Влияние вариаций значений Z_{cp} в цирконе МТ на BSE-яркость носит явно второстепенный характер.

Циркон Zrc-67 из пегматитов Шарташского массива: под действием электронного пучка наблюдается достаточно слабая CL, несравнимая по величине с таковой в цирконе кимберлитов, причем по ее яркости в кристалле фиксируется несколько различных фрагментов. На BSE-изображении кристалла также выделяется внутренняя текстура, при этом BSE-интенсивности имеют повышенные значения. По данным JPD-анализа в кристалле выделяются как минимум две зоны (далее Id–Ie), расположенные практически на конечном участке тренда А (Б) → В (см. рис. 2в). Зона Ie объединяет участки с достаточно высокой концентрацией UO_2 (до 9.47 мас. %), в зоне Id – до 3.42 мас. %. Зоны Id–Ie образуют ростовую зональность, в проходящем свете они прозрачны. В зоне Ie фиксируются мелкие включения коффинита размером несколько микрон и меньше. Полученные в работе С.Л. Вотякова с соавторами [2016] возрастные данные для циркона Zrc-67 использованы для оценки дозы его автооблучения D_a : в Id–Ie зонах она составляет (35–55) и (75–130) $\times 10^{18}$ α-расп/г соответственно и достаточна для полной аморфизации структуры минерала. Таким образом, циркон Zrc-67 относится к высокометамиктным практически полностью аморфизированным разностям с повышенным значением Z_{cp} вследствие высокого содержания U. Заметим, что возрастание Z_{cp} должно вызывать сдвиг в направлении Д от нормального радиационного тренда А (Б) → В (см. рис. 2).

На JPD-гистограмме циркона Zrc-67 кроме точек, выделяемых в зонах Id–Ie, фиксируется некоторое “размытое” поле (далее зона II_d, см. рис. 2в) с пониженной BSE- и повышенной CL-интенсивностью по отношению к точкам из зон Id–Ie. К зоне II_d относятся участки зерна циркона, имеющие вид “червоточных” микронеоднородностей. Для зоны II_d характерны повышенные содержания Ca (до 0.03–0.10 мас. %) и H₂O, непрозрачность для видимого света, развитая пористость с пораами микронного размера. Все эти признаки вторичных преобразований минерала с участием водного флюида типичны для процессов его растворения–осаждения [Geisler et al., 2007]. Следуя цитированной

работе, радиационно-разупорядоченные цирконы, подверженные воздействию флюидов, могут включать фрагменты, обогащенные H_2O (ОН-группами) на уровне единиц массовых процентов. Подобным фрагментам свойственны аномально низкие BSE- и CL-интенсивности [Corfu et al., 2003; Nasdala et al., 2009], что вызывает сдвиг точек на диаграмме (BSE vs CL) в направлении Г от тренда А (Б) → В (см. рис. 1). При этом в результате воздействия водного флюида нельзя исключить увеличение яркости CL за счет возрастания числа центров свечения (уменьшения количества центров тушения).

Свойства циркона Ad1 пегматитов Адуйско-го массива во многом подобны таковым циркона Zrc-67: CL достаточно слабая; BSE-интенсивность, напротив, повышена; на BSE- и CL-изображениях кристалла выделяется внутренняя текстура; по данным JPD-анализа фиксируются зоны Ic, If, Pf и Pd (см. рис. 2д). Зона If располагается внутри Pf; зона Ic, представленная фрагментами размером от единиц до десятков микрометров, – внутри трещин или рядом с ними (ее наиболее крупные фрагменты располагаются в центре трещины, а мелкие рассеяны рядом с ней); зона Pd заполняет пространство между фрагментами и кластерами, сформированными другими зонами, и имеет максимальную площадь. На BSE-изображении зоны If, Pf, Ic однородны на субмикронном уровне; напротив, зона Pd существенно неоднородна, содержит поры микронного и субмикронного размера, включения урановых (ториевых) и других минералов. Циркон в зоне If характеризуется повышенным коэффициентом оптического отражения, высоким коэффициентом обратного рассеяния электронов и более высокой оптической прозрачностью по сравнению с таковой измененного мутного циркона в окружении.

По данным микрозонда состав циркона в зоне Ic близок к стехиометрическому. Содержание Ca, Al, Fe не выше 0.28, 0.06, 0.09 мас. %; H_2O – ниже пределов обнаружения. Усредненная формула – $(Zr_{0.897}Hf_{0.087}U_{0.007}Th_{0.001}Pb_{0.003}P_3O_{0.003})(Si_{1.033}P_{0.002})O_4$.

Максимальные концентрации U, Th, Pb (до 11.45, 1.57 и 0.43 мас. %) наблюдаются для точек из зоны If. При этом содержание неформульных элементов Ca, Al, Fe, Mg ниже пределов обнаружения; H_2O в значительном количестве не фиксируется. Усредненная формула – $(Zr_{0.786}Hf_{0.095}U_{0.096}Th_{0.013}Pb_{0.004}P_3O_{0.003})(Si_{1.028}P_{0.001})$; значение Z_{cp} порядка 34.5. Циркон в зоне Pf также характеризуется высоким содержанием U, Th, Pb (до 11.05, 1.34, 0.33 мас. %); присутствует H_2O (до 7.6 мас. %); содержание Al, Ca, Fe и Mn достигает 0.06, 1.05, 1.02 и 0.85 мас. %. Усредненная формула – $(Zr_{0.753}Hf_{0.092}U_{0.092}Th_{0.012}Pb_{0.003}P_3O_{0.003})(Si_{0.975}P_{0.001})O_4 \times 0.61H_2O$. Дозы автооблучения D_a циркона в зонах If и Pf, оцененные по концентрациям U, Th, Pb и химической датировке минерала [Zamyatin et al., 2017], составляют (108–121) и (99–117) 10^{18} α-расп/г

соответственно, что в 5–8 раз превышает дозу, необходимую для его полной аморфизации.

Состав циркона из зоны Pd существенно варьирует: содержание U, Th, Pb – от 3.30 до 7.20, 0.40–2.10, 0.13–0.35 мас. %; Al, Ca, Fe – до 1.39, 1.27, 3.54 мас. %; фиксируется H_2O (до 3.0–8.0 мас. %); наибольшая концентрация неформульных элементов наблюдается вблизи основной трещины в зерне. Усредненная формула – $(Zr_{0.890}Hf_{0.104}U_{0.048}Th_{0.011}Pb_{0.003}P_3O_{0.001}Fe_{0.025}Mn_{0.016})(Si_{1.069}P_{0.005})O_4 \times 0.37H_2O$.

Циркон из высокоурановых зон If, Pf, Pd находится в аморфном состоянии. При этом его люминесценция связана со свечением не только типичных для минерала примесей и структурных дефектов [Zamyatin et al., 2017], но и микрофаз и молекулярных группировок, в частности уранил-ионов.

Границы зон If–Pf, Pf–Pd напоминают фронт воздействия флюида, возникающий в результате преобразования первичного минерала [Corfu et al., 2003; Geisler et al., 2007]. Экспериментально показано [Geisler et al., 2004; Nasdala et al., 2009], что в присутствии флюида циркон подвергается структурному и химическому преобразованию уже при температурах ниже 200°C, что сопровождается изменением BSE- и CL-интенсивностей. Т. Geisler et al. [2007] предложили модели двух механизмов, которые могут приводить к изменению химического состава и формированию сложной текстуры в зернах циркона: процесса растворения–осаждения матрицы и диффузионно-реакционного процесса.

Для циркона в зоне Pf фиксируются текстурные и химические признаки его образования в результате диффузионно-реакционных процессов под действием флюида [Geisler et al., 2007]: искривленная зональность; отсутствие пор субмикронного размера; повышенная концентрация неформульных элементов, в особенности Ca.

Интерпретация механизма формирования циркона в зоне Pd менее однозначна. С одной стороны, фиксируются типичные признаки образования в результате процессов растворения–осаждения с участием флюида – поры микронного размера, включения урановых (ториевых) фаз и стехиометрического низкопримесного (новообразованного) циркона Ic. С другой стороны, повышенное содержание примесей в цирконе из зоны Pd противоречит предположению о процессе растворения–осаждения (Т. Geisler et al. [2007] показали, что подобный циркон не должен содержать примесные элементы в значительном количестве). Не исключено, что микрозондовая регистрация неформульных элементов в зоне Pd может быть обусловлена фазами урановых и ториевых минералов субмикронного размера, анализируемых одновременно с новообразованным цирконом. Также не исключено, что диффузионно-реакционные процессы имели место после растворения–осаж-

дения, что и вызвало повышение концентрации неформульных элементов.

Анализ текстуры и химического состава указывает на то, что циркон в зонах **IIf, Pd, Ic** **формировался** при воздействии флюида на первичный высокоурановый циркон, имевший, по-видимому, состав, близкий таковому для зоны **Ic**. Ряд **Ic** → **IIf** → **Pd** → **Ic** можно рассматривать как последовательность развития гидротермального преобразования циркона от начальных стадий до высокой степени его преобразования в периферийных зонах **IIf** и **Ic**. В выделенном ряду наблюдается направленное изменение состава минерала с уменьшением значения Z_{cp} (рис. 3а). Причем снижение Z_{cp} в зоне **IIf** относительно **Ic** происходит преимущественно за счет вхождения H_2O с уменьшением содержания Zr, Si (рис. 3б); в зоне **Pd** наряду с дальнейшим возрастанием содержания H_2O сокращается доля тяжелых примесных элементов; в зоне **Ic** наименьшее значение Z_{cp} за счет “стерильного” химического состава. Можно предполагать, что зоны **IIf, Pd, Ic** возникли как фазы промежуточного состава в результате взаимодействия с водным флюидом первичной фазы **Ic**, имеющей повышенное значение Z_{cp} .

Таким образом, можно говорить, что положение точек циркона на нормальном радиационном тренде **A (Б) → B** диаграммы (**BSE vs CL**) трансформируется под действием растворения–осаждения циркона и диффузионно-реакционных процессов в их сложной временной и пространственной суперпозиции. Циркон из высокоурановых зон **Ic, IIf, Pd** находится в аморфизованном состоянии. При этом новообразованный циркон из зоны **Ic** характеризуется меньшей степенью разупорядочения и меньшим значением Z_{cp} (см. рис. 3), за счет чего он обладает повышенной **CL**- и низкой **BSE**-интенсивностью относительно циркона из зоны **Ic**, имеющего высокое значение Z_{cp} и аморфную структуру. Это положение согласуется с выводами в других работах [Nasdala et al., 2002, 2006; Corfu et al., 2003]. Вторичные воздействия на циркон из зоны **Ic** приводят к снижению **BSE**-интенсивности из-за снижения Z_{cp} и увеличению **CL**-яркости. Разница **BSE**-интенсивностей между зонами **Ic** и **IIf** больше разницы между **IIf** и **Pd** в 3–4 раза. При этом разница Z_{cp} между парами зон практически одинакова (см. рис. 3). Нелинейность корреляции **BSE** и **CL** связана со снижением интенсивности **BSE** в зонах **IIf** и **Pd** вследствие вхождения H_2O . Видимо, присутствие H_2O снижает коэффициент обратного рассеяния электронов не только за счет понижения Z_{cp} , но и из-за возможной зарядки пор, захвата электронов и др.

У циркона **K1098** гнейсов **Мугоджар** под действием электронного пучка наблюдается слабое свечение, не сравнимое по величине с таковым в цирконе кимберлитов; по его яркости в кристалле фиксируется несколько различных фрагментов; на **BSE**-изображении также выделяется внутренняя тексту-

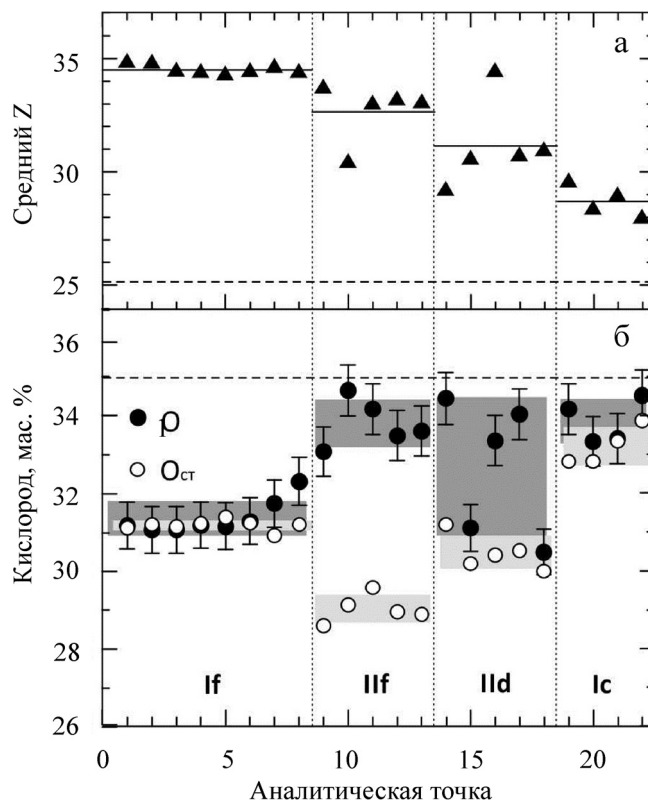


Рис. 3. Вариации Z_{cp} (а) и концентрации кислорода (б) в зонах **Ic, IIf, Pd** и **Ic** циркона **Ad1**.

$O, O_{ст}$ – измеренное и стехиометрическое содержание кислорода; темно- и светло-серыми прямоугольниками обозначен разброс значений O и $O_{ст}$ с неопределенностью 2σ ; сплошными линиями – усредненные по зонам значения Z_{cp} ; штриховыми – значение Z_{cp} и O в цирконе **M1**.

ра, при этом **BSE**-интенсивность относительно высокая (см. рис. 1, 2г). По данным **JPD**-анализа в зернах фиксируются зоны **Ia–Ic** и **IIc**; для точек из зон **Ia–Ic** отмечается типичная для минерала нормальная обратная корреляция **BSE**- и **CL**-интенсивностей (см. рис. 1г, 2г), обусловленная изменением степени упорядоченности структуры. Высококристаллические участки зерен приурочены к зоне **Ia**; зона **Ic** отвечает более дефектным менее упорядоченным участкам; тренд **Ic** → **Ia** соответствует увеличению степени упорядочения матрицы. При повышении длительности воздействия пучка электронов микронзонда на циркон из зон **Ia–Ib** наблюдаются увеличение **CL**-яркости и понижение **BSE**-интенсивности, что, по-видимому, обусловлено частичным восстановлением дефектов в структуре под действием электронного облучения – их радиационным отжигом [Vaczi, Nasdala, 2017]. Напротив, в цирконе из зоны **Ic** изменения **BSE**- и **CL**-интенсивностей после облучения не фиксируются, вероятно, вследствие недостаточности влияния для изменения структурного состояния матрицы.

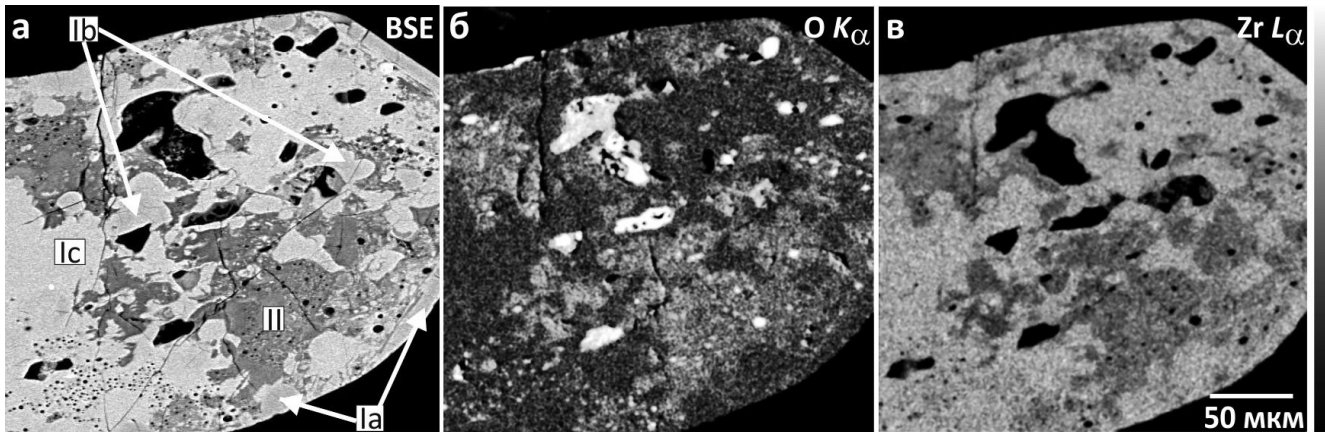


Рис. 4. BSE-изображение (а) и карты распределения интенсивностей характеристических линий $O K_{\alpha}$ (б) и $Zr L_{\alpha}$ (в) в зерне циркона K1098.

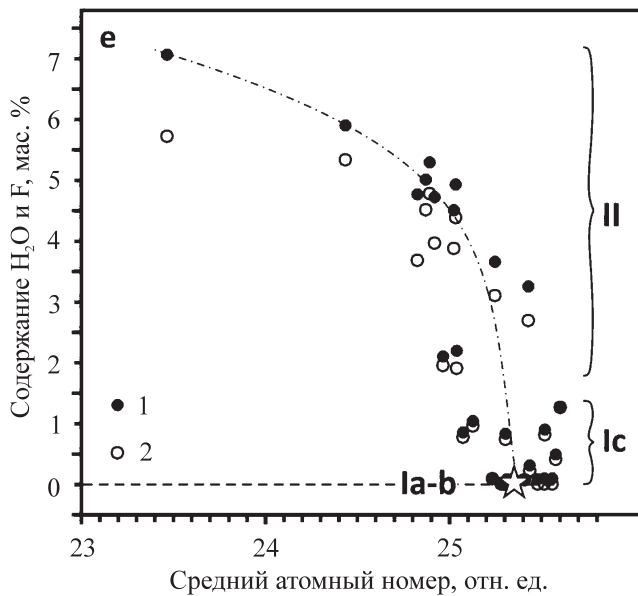


Рис. 5. Соотношение содержания H_2O , F с Z_{cp} в разных зонах циркона K1098.

1 – сумма содержаний H_2O и F; 2 – содержание H_2O . Звездой обозначен циркон M1.

Для циркона из ядра зерна (зоны II) наблюдаются нетипичные (“аномальные”) величины и соотношение BSE- и CL-интенсивностей (см. рис. 1, 2г): CL малоинтенсивна или вообще не фиксируется, BSE-интенсивность также понижена, при этом она практически не коррелирует (имеет незначимую связь) с CL-интенсивностью. После продолжительного электронного облучения в цирконе из зоны II отмечается образование трещин, связанных, по-видимому, с дегидратацией матрицы (потерей легких элементов).

По данным микроанализатора содержание матричных катионов в цирконе из зон Ia–Ib незначительно отличается от стехиометрического; из числа

примесей в значимых количествах (до 1.6 мас. %) присутствует только Hf. В зоне Ic содержание примесей Y, Yb, HREE, Hf, U несколько повышено (в сумме до 0.8 мас. %), а в зоне II их концентрация достигает еще больших значений (до 4 мас. %); в отдельных точках зоны наблюдается повышенное содержание Y и P (до 3.3 и 2.7 мас. % соответственно). Концентрация примесей в цирконе из зоны II существенно варьирует. В частности, положение соответствующих точек на диаграмме (ZrO_2 vs SiO_2) значительно отклоняется от расчетных данных для твердых растворов $ZrSiO_4$ – $HfSiO_4$ – $ThSiO_4$ – $USiO_4$. Усредненные значения Z_{cp} и его вариации по зонам зерна циркона представлены на рис. 5.

В зонах Ia–Ic и II содержание O составляет в среднем 34.6, 34.7, 35.2 и 35.9 мас. % соответственно; в зонах Ia–Ib оно совпадает с величиной $O_{ст}$; напротив, в зонах Ic и II содержание O повышено (на 1–2 мас. %), а $O_{ст}$ – понижено (на 3–4 мас. %); при этом максимальное значение $O_{изб} = O - O_{ст}$ составляет 5.72 мас. %, чему отвечает содержание H_2O в 6.43 мас. % (см. рис. 5). В ряду Ia → Ib → Ic → II, соответствующему направлению от периферии зерна к его ядру (!), прослеживается увеличение содержания H_2O , что нетипично как для процесса растворения–осаждения матрицы циркона, так и для диффузионно-реакционного процесса ее преобразования.

На картах распределения интенсивностей характеристических линий $Zr L_{\alpha}$ и $O K_{\alpha}$ в зерне циркона K1098 (рис. 4) наглядно фиксируется различие зон I и II: для I характерны незначительные вариации содержания O, коррелирующие с содержанием Zr; BSE-интенсивность варьирует в широких пределах. Состав циркона в зоне I близок к стехиометрическому; гидратация не фиксируется. Напротив, в зоне II наблюдается пониженное содержание Zr и повышенное – H_2O , что согласуется с аномально низкой BSE-интенсивностью зоны, указывающей также на наличие пористой структуры.

В цирконе K1098 сумма содержаний элементов при учете H_2O и F, достигающих значений 6.43 и 1.34 мас. %, существенно ниже 100 мас. %: она опускается даже до 96.1 мас. %, т. е. проблема дефицита суммы остается открытой (в работе [Nasdala et al., 2009] приводится значение суммы в 93.6 мас. % с учетом воды до 8.8 мас. %). После термической обработки циркона K1098 при условиях, достаточных для полного восстановления радиационных дефектов и дегидратации циркона (микрозондовые данные свидетельствуют о совпадении концентраций O и $O_{ст}$), сохраняется недостаток суммы в несколько процентов. Заметим при этом, что анализ полностью аморфного циркона без признаков вторичных преобразований в пределах погрешности дает суммы в 100 мас. %. На основании этого можно предположить, что причиной недостатка суммы является развитое поровое пространство, сохраняющееся и после отжига. Таким образом, проблема корректного выполнения микрозондовых анализов пористых гидратированных цирконов полностью не решена. Дальнейший поиск ее решения состоит в способе учета пористости матрицы введением коэффициентов пористости или подбором пористых стандартов.

Данные по концентрации U и Th и датировки циркона K1098 (времени их последней интенсивной тектономагматической активации при 225 ± 10 млн лет [Краснобаев, Давыдов, 1999]) позволяют оценить дозы автооблучения: для зон Ia, Ib, Ic и Ic значения D_a составляют (0.25–0.37), (0.47–1.00), (1.1–1.3) и (1.2–1.42) $\times 10^{18}$ α -расп/г, соответственно. Две последние величины близки, причем этим дозам отвечает достаточно высокая степень повреждения; но при этом BSE-интенсивности этих двух зон значительно различаются: для зоны Ic она существенно выше. Вероятная причина этой особенности – уменьшение Z_{cp} за счет легких элементов (F, H_2O): на рис. 5 представлена зависимость Z_{cp} от концентрации H_2O и F в цирконе K1098; она носит явно нелинейный характер. Видно, что при содержании H_2O ниже 3.5 мас. % значения Z_{cp} в зонах Ic и Ic совпадают. Однако их BSE-интенсивности значительно различаются. Представляется, что аномально низкая BSE-интенсивность циркона из зоны Ic является следствием не специфики его состава, а субмикронной пористой структуры, приводящей к изменению эффективности обратного рассеяния (захвата) электронов [Pointer et al., 1988; Nasdala et al., 2009]. Пористая структура присутствует в цирконе из обеих зон; но, вероятно, зоны различаются размерами пор и (или) их плотностью, на что указывает их разная емкость к неформульным элементам (Ca, Fe, Y, Al и H_2O). Значимое различие BSE-интенсивностей свидетельствует о критичности влияния размерного фактора (величины, плотности или расстояния между порами) на процесс обратного рассеяния электронов.

Циркон из зоны Ic может быть отнесен к полностью аморфным (плохо упорядоченным) разновидностям. Однако ответ на вопрос о природе его аморфного состояния неоднозначен: оно может быть следствием значимого радиационного повреждения структуры с последующими химическими процессами его растворения–осаждения. При этом нельзя исключить и роль исходной стартовой химической неупорядоченности матрицы (“генетической метамиктности” [Краснобаев, Давыдов, 1999] минерала, кристаллизующегося не из высокотемпературных магматических расплавов, а из низкотемпературных гелей цирконоподобного состава).

ВЫВОДЫ

JPD-гистограмма (диаграмма BSE vs CL) – основа для совместного анализа изображений зерен, оценки структурно-химического состояния матрицы цирконов, интерпретации природы вариаций BSE- и CL-интенсивностей как внутри одного гетерогенного зерна, так и между разными зернами. Для выделения и условного обозначения отдельных зон (участков) на обобщенной диаграмме (BSE vs CL) эволюции цирконов предложена следующая номенклатура: зона I – негидратированные цирконы (неподвергавшиеся вторичным преобразованиям) со слабым (Ia), средним (Ib), сильным (Ic) и полным (Id–If) радиационным разупорядочением матрицы (ее полной аморфизацией, при этом тренд Ic \rightarrow If соответствует увеличению содержания U, Th, Hf); II зона – гидратированные цирконы, возникшие в результате вторичных процессов преобразования радиационно-разупорядоченной матрицы. Начальный участок тренда A (B) \rightarrow B связан с изменением BSE- и CL-интенсивностей вследствие возрастания степени авторадационного разупорядочения (при этом влияние вариаций Z_{cp} второстепенно). Конечный участок тренда обусловлен изменением BSE- и CL-интенсивностей вследствие увеличения Z_{cp} с повышением содержания U, Th, Hf и других в полностью аморфной матрице (при этом влияние вариаций ее структурного состояния второстепенно).

Предлагаем следующий алгоритм исследования зерен цирконов, включающий регистрацию BSE- и CL-изображений; анализ текстуры циркона, выделения зон и минеральных включений с применением JPD-методики; количественный анализ по зонам катионного, анионного состава, в том числе содержания U, Th, Pb и H_2O ; элементное картирование зерен. Анализ циркона с использованием предложенных подходов – основа его локального U-Th-Pb датирования гетерогенных (гетерохронных) зерен циркона, в том числе химического микрозондового для каждой из выделенных зон с оценкой средневзвешенного значения по возрастным гистограммам и изохронным UO_2^* -PbO-построениям.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования УрО РАН "Геоаналитик" при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-17-10283 (соглашение от 24.05.2016 г.) и гранта РФФИ № 17-05-00618.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотяков С.Л., Прибавкин С.В., Замятин Д.А. Химическое датирование циркона из гранитных пегматитов Шарташского массива (Средний Урал) // Докл. РАН. 2016. Т. 470, № 1. С. 83–86.
- Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // Докл. РАН. 2014. Т. 457. С. 332–336.
- Краснобаев А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар // Докл. РАН. 1999. Т. 366, № 1. С. 95–99.
- Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
- Прибавкин С.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л. Минералогия акцессорных фаз и микронзондовое химическое датирование U-, Th-содержащих минералов пегматитов Шарташского Массива (Средний Урал) // Ежегодник-2014. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 162. 2015. С. 256–263.
- Попова В.И., Губин В.А. Минералогия гранитных керамических пегматитов Адуйского, Соколовского и Зенковского массивов на Среднем Урале // Урал. минер. сб. № 15. Миасс; Екатеринбург, 2008. С. 61–74.
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Иванов В.Ю., Пустоваров В.А. Люминесценция природного циркона при возбуждении синхротронным излучением // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2009. Т. 138, № 3. С. 127–139.
- Black L.P., Gulson B.L. The age of the Mud Tank Carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // BMR J. Australian Geol. Geophys. 1978. V. 3. P. 227–232.
- Bovik A. Handbook of image and video processing. Austin: Academic Press, 2010. 1284 p.
- Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. Atlas of zircon textures // Zircon / ed. by J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin // Rev. Mineral. Geochem. 2003. V. 53. Mineral. Soc. Am., Chantilly. P. 469–500.
- Geisler T., Seydoux-Guillaume A.M., Wiedenbeck M., Wirth R., Berndt J., Zhang M., Mihailova B., Putnis A., Salje E.K.H., Schlüter J. Periodic precipitation pattern formation in hydrothermally treated metamict zircon // Amer. Miner. 2004. V. 89. P. 1341–1347.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements. 2007. V. 3. P. 43–50.
- Goshtasby A. Image registration: principles, tools and methods. L.: Springer, 2012. 445 p.
- Hajnal J.V., Hill D.L.G., Hawdes D.J. Medical image registration. Boca Raton: CRC Press, 2001. 392 p.
- Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. Alpha-decay event damage in zircon // Amer. Miner. 1991. V. 76, no. 9/10. P. 1510–1532.
- Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Tichomirowa M., Davis D.W., Hofmeister W. Effects of natural radiation damage on back-scattered electron images of single crystals of minerals // Amer. Miner. 2006. V. 91. P. 1739–1746.
- Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy A.K. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon // Geochem. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 1637–1650.
- Nasdala L., Lengauer C.L., Hanchar J.M., Kronz A., Wirth R., Blanc P., Kennedy A.K., Seydoux-Guillaume A.M. Annealing radiation damage and the recovery of Cathodoluminescence // Chem. Geol. 2002. V. 191. P. 121–140.
- Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria 1. Geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite // Mineral. Petrol. 1988. V. 38, iss. 4. P. 245–262.
- Vaczi T., Nasdala L. Electron-beam-induced annealing of natural zircon: a Raman spectroscopic study // Phys. Chem. Miner. 2017. V. 44, iss. 6. P. 389–401.
- Zamyatin D., Shchapova Yu., Votyakov S., 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 // Mineral. Petrol. 2017. V. 111, iss.4. P. 475–497.