

УДК 548.4:550.93:543.5

JPD-АНАЛИЗ КАК ОСНОВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ЗЁРЕН ЦИРКОНА С МИКРОНЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ПРИ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ПОСТРОЕНИЯХ

Д. А. Замятин*, академик РАН С. Л. Вотяков, Ю. В. Щапова

Поступило 09.07.2018 г.

Полигенность и полихронность строения — ключевой источник информации об условиях роста и вторичных преобразований циркона. С целью количественного изучения внутреннего строения зёрен циркона с микронным пространственным разрешением и использования в геохронометрии развита и апробирована JPD-методика обработки их BSE-, CL-изображений. Для цирконов с широким диапазоном свойств предложена номенклатура для выделения отдельных зон на обобщенной диаграмме (BSE vs CL). JPD-анализ использован для интерпретации на количественном уровне природы вариаций BSE- и CL-интенсивностей внутри отдельного гетерогенного зерна и на качественном уровне — между различными зёрнами как предварительный этап при геохронологических построениях, повышающий надёжность локальных изотопных и химических датировок минерала.

Ключевые слова: циркон, внутреннее строение зёрен, совместный анализ изображений, JPD-анализ, катодолуминесценция, обратное рассеянные электроны, микроанализ, геохронология.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524854479-483>

Полигенность и полихронность строения (неоднородность химического и изотопного составов, степени кристалличности, напряжений и др.) характерны для зёрен циркона и являются ключевым источником информации об условиях роста и вторичных преобразований минерала [1, 2]. Анализ зональности и внутреннего строения зёрен циркона, как правило, выполняются по их изображениям в обратно-рассеянных электронах (BSE) и катодолуминесценции (CL), что позволяет получить первичную информацию о внутреннем строении зёрен. Однако обычно подобный анализ осуществляют лишь на качественном уровне. На количественном уровне совместный анализ BSE-, CL-изображений с использованием JPD-методики [3] был реализован в [4, 5] при изучении внутреннего строения (текстуры) зёрен циркона метамофитов и пегматитов. Актуальным представляется развитие и апробация JPD-методики на полигенных (полихронных) зёрнах циркона различного генезиса и строения с построением карт зональности зёрен как основы для их последующего локального U–Th–Pb-датирования, в том числе химического микрозондового при решении задач гео- и петрохронологии [6].

Цель работы — развитие и апробирование JPD-методики сопоставительного анализа BSE-,

CL-изображений зёрен циркона различного генезиса (степени метамиктности) как основы для количественного изучения их внутреннего строения (текстуры) с микронным пространственным разрешением и использования в геохронометрии.

Серия проб цирконов, отражающих различные геологические обстановки и условия формирования минерала, и, как следствие, широкие вариации его свойств (строения зёрен, их состава, дефектности структуры и др.): из пегматитов Шарташского и Адуйского массивов, Средний Урал (пробы Zrc-67, Ad1), из лейкократовых гнейсов Талдыкского блока Мугоджар, Южный Урал (K1098), из кимберлитов, Якутия (M1), из карбонатитов Mud Tank, Arunta, Австралия (MT). Последние известны как образцы сравнения при U–Pb-датировании циркона [7].

BSE-, CL-изображения зёрен циркона, локальные SiK_{β} -спектры [4] и данные по содержанию в них Zr, Si, Hf, REE, U, Th, Ca, Fe, Al, O и других элементов получены на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100. По различию измеренного содержания O и рассчитанного из условия стехиометричности состава оценено содержание H_2O , следуя [8]. Специальные калибровки BSE- и интегральной CL-интенсивности для разных зёрен циркона не проводились. Вариации спектрального состава CL не учитывались. JPD-анализ зёрен циркона выполнен по их панхроматическим BSE-, CL-изображениям (рис. 1а, б), полученным в серых оттенках с близким глубинным контрастом

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург

*E-mail: zamyatin@igg.uran.ru

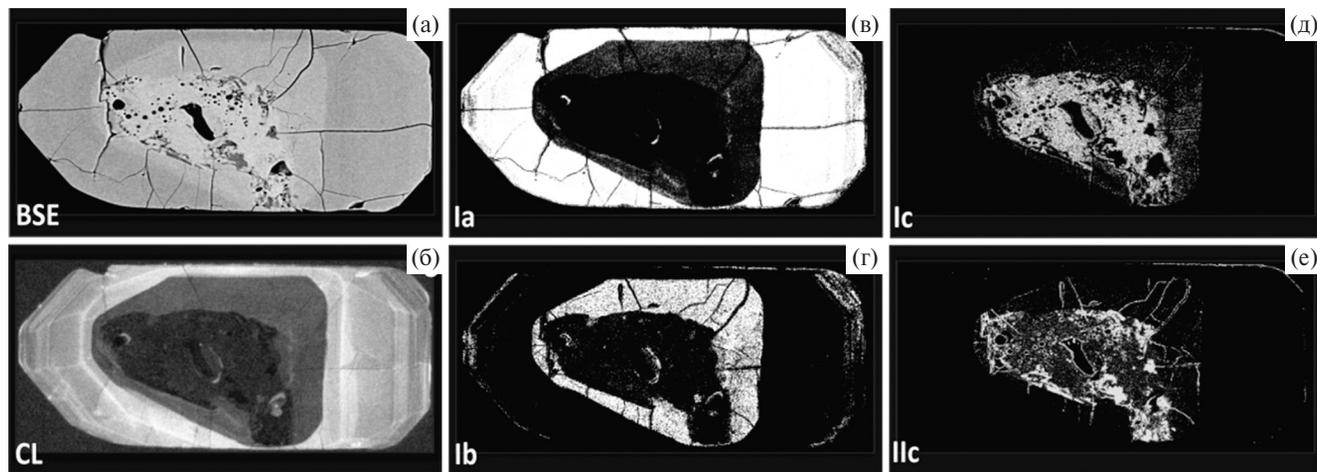


Рис. 1. Зональность зерна циркона K1098 Мугоджар. BSE-, CL-изображения (а, б) и составляющие JPD-карты зональности — зоны Ia (в), Ib (г), Ic (д), Ic (е). Зоны Ia–Ic соответствуют слабо, средне, сильно поврежденным и аморфным цирконам; Ic — гидратированным.

и пространственным разрешением 1–2 мкм, с использованием оригинальной программной реализации JPD-алгоритма [4]. JPD-гистограмма совместного распределения интенсивностей (рис. 2г) строилась по двум совмещённым BSE-, CL-изображениям (рис. 1а, б): интенсивность серого на JPD-гистограмме пропорциональна числу точек на зерне, обладающих соответствующими значениями BSE-, CL-интенсивностей, что позволяет дифференцировать на гистограмме группы точек, соответствующие зонам зерна циркона с определёнными значениями BSE-, CL-интенсивностей. Распределения групп точек, для которых BSE-,

CL-интенсивности сконцентрированы относительно некоторых центров на JPD-гистограмме, моделировались серией двумерных гауссианов. Из множества точек, соответствующих каждому модельному гауссиану, формировались независимые изображения кристалла как функции принадлежности к гауссианам BSE-, CL-интенсивностей каждой точки JPD-гистограммы (рис. 1в); оттенок серого (определённый цвет) соответствовал “степени принадлежности” к определённому гауссиану; после построения карт распределения принадлежности каждому из гауссианов они сводились на полихромную JPD-карту зональности зерна (напри-

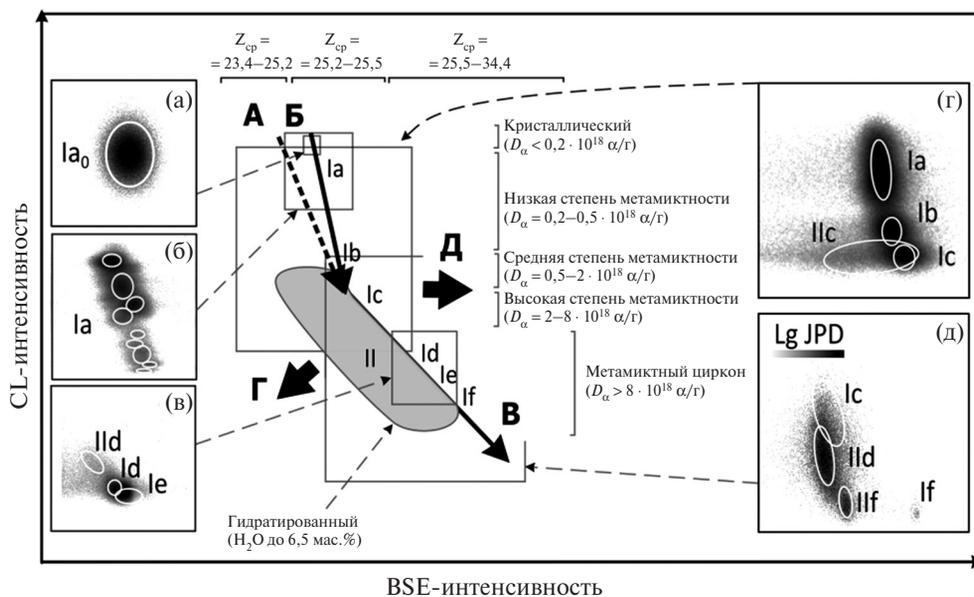


Рис. 2. Обобщённая диаграмма BSE vs CL с JPD-гистограммами цирконов M1 (а), MT (б), Zrc-67 (в), K1098 (г), Ad1(д). Тренд А (Б) → В — радиационное разупорядочение структуры; Г — гидратация; Д — увеличение Z_{cp} ; А, Б — ориентация оси с кристалла вдоль и перпендикулярно пучку электронов; эллипсы — значения на половине высоты модельных двумерных гауссианов.

мер, [5]). По количеству точек определяли площадь каждой зоны.

Спектры рамановского рассеяния (PP) и фотолюминесценции (ФЛ) получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution при возбуждении лазерными линиями 633 и 514 нм соответственно; оценки доз автооблучения проведены по значению ширины линии асимметричных валентных колебаний $\nu_3(\text{SiO}_4)$ [9], а также, следуя [10], — по содержанию U, Th и результатам определения возраста циркона.

На JPD-гистограмме точки, соответствующие кристаллическому циркону M1, образуют компактную зону, которая описывается одним гауссианом в области значений максимальной CL- и средней BSE-интенсивностей (рис. 2а); JPD-карта кристалла циркона M1 однородна, какой-либо текстуры в кристалле не выделено. На JPD-гистограмме точки, соответствующие циркону MT, образуют достаточно протяжённую область (рис. 2б); фиксируется практически линейная обратная корреляция BSE-, CL-интенсивностей; на ней выделяется ряд слабо дифференцированных групп точек, которые моделируются несколькими гауссианами. На основе сопоставления с данными PP, ФЛ (табл. 1) уменьшение CL-яркости и увеличение BSE-интенсивности в цирконе MT интерпретировано как связанное с увеличением степени радиационного повреждения структуры минерала. На JPD-карте образца MT чередование кристаллических и слабометамиктизированных участков фиксируется как осцилляторная зональность кристалла.

JPD-анализ остальных проб циркона свидетельствует о наличии у них более ярко выраженной текстуры: на их гистограммах выделяется ряд существенно обособленных групп точек (как минимум, четыре, рис. 2в–д); для JPD-карт зёрен характерна сложная внутренняя текстура (карты типичного зерна циркона K1098 на рис. 1г; площади четырёх выделенных зон — 46,3; 19,4; 16,2, 9,1%).

На основе анализа JPD-гистограмм и JPD-карт большой выборки зёрен циркона, представляющих широкий диапазон свойств минерала как по условиям его образования (магматические, метаморфические зёрна) и возрасту (от триаса до протерозоя), по размеру и типу текстур (строения), степени разупорядочения структуры (от высококристаллических до полностью аморфных, метамиктных), по содержанию U (0,01–11,4), H_2O (0–7,8), Hf (0,9–10,3 мас.%), по параметрам спектров PP, ФЛ, по форме линии SiK_β -спектра и др. (табл. 1), предложена следующая номенклатура для выделения и условного обозначения отдельных зон (рис. 2):

I — негидратированный циркон (без признаков вторичных преобразований) со слабым (Ia), средним (Ib), сильным (Ic) и полным (Id–If) радиационным разупорядочением матрицы (её полной аморфизацией; при этом тренд Ic → If соответствует росту содержания U, Th); II — гидратированный циркон, образовавшийся в результате вторичных процессов преобразования радиационно-разупорядоченной матрицы, как правило, содержащий неформульные элементы (Ca, Fe, Al и др.) и другие признаки нарушения U–Th–Pb-системы [11, 12]. Начальный участок тренда А (Б) → В связан с изменением BSE-, CL-интенсивностей вследствие увеличения степени авторадационного разупорядочения (при этом влияние вариаций среднего атомного номера Z_{cp} второстепенно); конечный участок тренда обусловлен изменением BSE-, CL-интенсивностей вследствие увеличения Z_{cp} с ростом содержания U, Th, Hf и др. в полностью аморфной матрице; при этом влияние вариаций её структурного состояния второстепенно. Таким образом, BSE-, CL-интенсивности несут информацию о химическом составе (значении Z_{cp}), концентрации центров люминесценции (ионов РЗЭ и др.), о степени радиационного разупорядочения структуры минерала, концентрации центров тушения CL и гидратации матрицы.

Предложенная обобщённая диаграмма (BSE vs CL), для наглядности совмещённая с JPD-гистограммами серии проб циркона (рис. 2), — основа для оценки структурно-химического состояния матрицы минерала, интерпретации на количественном уровне природы вариаций BSE-, CL-интенсивностей внутри одного гетерогенного зерна и на качественном уровне — между различными зёрнами. Сложность количественного сопоставления подобных данных по зёрнам обусловлена тем, что BSE-, CL-интенсивности определяются не только “внутренними” физико-химическими характеристиками минерала, но на них влияют и “внешние” сложно контролируемые экспериментальные факторы — кристаллографическая ориентация зерна относительно электронного пучка, качество полировки, толщина токопроводящего напыления и др.

JPD-методика выделения зон в зерне циркона в комплексе с анализом их химического состава и локальных спектроскопических свойств открывает возможность качественных оценок влияния вторичных процессов (диффузионно-реакционного и растворения—осаждения) на структурное состояние и U–Pb-систему минерала. На примере высокоурановых проб циркона Zrc-67, Ad1 установлено, что гидратация отдельных зон кристалла с содержанием H_2O до единиц мас.% и образование молекулярных

Таблица 1. Химический состав (мас.%), доза автооблучения D_α (10^{18} α -расп/г), значение среднего атомного номера Z_{cp} и параметры спектров образцов циркона различного генезиса

Элемент, характеристика	Образец, зона*											
	M1		K1098			Ad1				Zrc-67		
	Ia	Ia	Ia	Ic	IIc	Ic	If	IIf	IIд	Id	Ie	IIд
Экспериментальные микронзондовые данные												
F	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1,34	н.о.	н.о.	0,05	0,1	—	—	—
Al	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,78	н.о.	н.о.	н.о.	0,04	0,18	0,02	0,46
Ca	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,32	н.о.	н.о.	0,16	0,35	н.о.	н.о.	0,07
P	н.о.	н.о.	0,13	0,15	2,7	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,01	0,01	0,09
Fe	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	7,93	н.о.	н.о.	н.о.	1,48	—	—	—
Y	н.о.	н.о.	н.о.	0,71	3,24	н.о.	0,25	0,3	0,33	0,19	0,4	0,17
Hf	0,91	0,97	1,27	1,92	1,76	10,13	6,78	6,59	7,21	4,25	3,65	4,52
Сумма PЗЭ	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2,45	н.о.	0,06	0,16	0,1	0,28	0,33	0,18
Pb	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,06	н.о.	0,36	0,27	0,23	0,15	0,45	0,15
Th	н.о.	н.о.	н.о.	0,1	0,35	н.о.	0,92	0,97	0,81	0,35	2,78	0,22
U	н.о.	н.о.	0,02	0,33	0,33	0,13	10,2	9,23	3,11	3,42	9,47	1,94
Zr	49,09	48,9	48,5	48,2	43,8	40,6	35,2	32,9	35,9	41,09	36,99	39,45
Si	15,38	15,4	15,4	15,3	14,3	15,2	14	13,3	13,9	15,09	14,25	15,32
O _{изм}	34,71	35	34,9	35,6	36,8	33,1	31,3	34,2	33,3	—	—	—
Расчётные данные												
O _{ст}	34,91	34,9	35	34,7	33,7	33,4	31,2	29,5	31,1	33,16	31,75	33,04
H ₂ O	0,2	0,13	0	1,04	6,41	0	0,1	5,26	2,49	—	—	—
Сумма**	100,1	100	100	101	101	99,3	99,1	98,8	97,4	98,18	100,1	95,62
Z _{ср}	25,20	25,21	25,30	26,08	29,79	28,63	34,38	32,74	29,37	28,65	33,88	27,40
D _α	0,002– 0,009	0,02– 0,13	0,2–0,5	2–6	2–6	2–10	108– 121	99–117	38–77	45,1	131	25,7
Параметры спектров												
Сдвиг линии SiK _β (эВ)***	0	0,02	0,02	–0,36	0,45	–0,32	–0,43	–0,57	–0,58	—	—	—
Яркость CL	вск	вск	вск	нзк	нзк	нзк	нзк	нзк	нзк	нзк	нзк	нзк
Яркость BSE	нзк	нзк	нзк	срд	нзк	срд	вск	нзк	нзк	вск	вск	нзк
Ширина линии PP ν ₃ (SiO ₄)	нзк	нзк	нзк	вск	вск	вск	н.ф.	н.ф.	н.ф.	н.ф.	н.ф.	н.ф.
Ширина линии ФЛ Dy ³⁺	нзк	нзк	нзк	вск	вск	вск	н.ф.	н.ф.	н.ф.	н.ф.	н.ф.	н.ф.
Степень метамиктности	крст	нзк	нзк	вск	вск	вск	амрф	амрф	амрф	амрф	амрф	амрф
Нарушенность U–Th–Pb-системы	нет	нет	нет	нет	да	нет	нет	да	да	нет	нет	да

Примечание. * Зоны согласно [4]; ** аналитическая сумма с учётом содержания H₂O; *** сдвиг относительно положения линии в цирконе M1 (E = 1833,43 эВ); крст, амрф — кристаллический, аморфный циркон; нзк, срд, вск — низкая, средняя, высокая степень метамиктности, яркость и ширина линии; н.о. — ниже пределов обнаружения; н.ф. — не фиксируется.

UO₂²⁺-группировок, проявляющихся в виде дополнительных линий на спектрах PP, ФЛ минерала [5], — признаки вторичного преобразования этих зон, что может использоваться в качестве критерия нарушения его U–Pb-системы под действием водного флюида. Результаты химического датирования методом рентгеноспектрального микроанализа изменённых зон циркона Zrc-67, Ad1 существенно рассеяны и не несут смысловой нагрузки; напротив, локальные химические и изотопные датировки зон без признаков вторичных преобразований согласу-

ются между собой и с общегеологическими представлениями об объектах [5, 13].

Таким образом, анализ зонального строения зёрен циркона с применением JPD-методики обработки их BSE-, CL-изображений может быть использован как предварительный этап при геохронологических построениях. Представляется, что основное преимущество методики перед точечными измерениями обусловлено большой статистикой определения, точностью позиционирования и пространственной взаимосвязи точек. Анализ струк-

турного состояния циркона и, как следствие, качественная оценка замкнутости его U—Pb-системы повышает надёжность локальных датировок минерала микронзондовых неизотопных и масс-спектрометрических изотопных. Применение JPD-методики к анализу изображений породы, содержащей минерал-геохронометр, перспективно в области петрохронологических построений [6]. Для циркона характерен сложный спектральный состав CL [14], вследствие чего дальнейшее развитие JPD-методики может быть основано на использовании мультиспектральных CL-изображений зёрен минерала, полученных на микроанализаторах с приставками для регистрации спектров CL, с последующим построением и анализом карт распределения по зерну отдельных спектральных компонент, а также “микронзондовых карт” содержания неформульных элементов Ca, Fe, H₂O, U, Th и др.

Источники финансирования. Работа выполнена в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик” при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16–17–10283 и гранта РФФИ № 17–05–00618\17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. Atlas of Zircon Textures // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. V. 53. P. 469–500.
2. Engi M., Lanari P., Kohn M.J. Significant Ages — An Introduction to Petrochronology. *Petrochronology: Methods and Applications* // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 83. P. 1–12.
3. Hajnal J.V., Hill D.L.G., Hawkes D.J. *Medical Image Registration*. Boca Raton: CRC Press, 2001. 392 p.
4. Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Щанова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. // *ДАН.* 2014. Т. 457. № 3. С. 332–336.
5. Zamyatin D., Shchapova Yu., Votyakov S., Nasdala L., Lenz C. // *Mineral. and Petrol.* 2017. V. 111. Iss. 4. P. 475–497.
6. Williams M.L., Jercinovic M.J., Mahan K.H., Dumbond G. *Electron Microprobe Petrochronology* // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 83. P. 153–182.
7. Black L.P., Gulson B.L. // *BMR J. Austral. Geol. Geophys.* 1978. V. 3. P. 227–232.
8. Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy A.K. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. Iss. 6. P. 1637–1650.
9. Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B. // *Contribs Mineral and Petrol.* 2001. V. 141. Iss. 2. P. 25–144.
10. Ewing R.C., Weber W.J., Corrales L.R. Radiation Effects in Zircon // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. V. 53. P. 387–425.
11. Geisler T., Schleichner H. // *Chem. Geol.* 2000. V. 163. Iss. 1. P. 269–285.
12. Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. // *Elements.* 2007. V. 3. Iss. 1. P. 43–50.
13. Вотяков С.Л., Прибавкин С.В., Замятин Д.А. // *ДАН.* 2016. Т. 470. № 1. С. 83–86.
14. Nasdala L., Götze J., Hanchar J.M., Gaft M., Krbbetschek M.R. // *EMU Notes Mineral.* 2004. V. 6. P. 43–91.

JPD-ANALYSIS AS A NEW APPROACH FOR STUDYING THE ZIRCON TEXTURE WITH MICRON SPATIAL RESOLUTION WITH APPLICATION TO GEOCHRONOLOGY

D. A. Zamyatin, Academician of the RAS S. L. Votyakov, Yu. V. Shchapova

Zavaritsky Institute of Geology and Geochronology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

Received July 9, 2018

The polygenic and polychronous character of zircon texture is the key source of information on the conditions of its growth and secondary alterations. In this research the JPD method of processing of the BSE and CL images including plotting of JPD histograms and JPD maps of grains was developed and applied for quantitative study of the internal texture of zircon grains with micron spatial resolution and for its use in geochronometry. The nomenclature for distinguished zones on the generalized diagram (BSE vs. CL) is suggested for zircons of a wide range of the conditions of its formation, age, size, texture types, and degrees of structure disordering. The JPD-analysis of zircon internal texture is applied for interpretation of the nature of variations in the BSE and CL intensities within an individual heterogeneous grain (on the quantitative level) and between different grains (on the qualitative level). The approach is suggested as the preliminary stage during geochronological studies increasing the reliability of the local electron microprobe and mass spectrometry isotope dating of the mineral.

Keywords: zircon, internal texture, joint image analysis, JPD analysis, cathodoluminescence, backscattered electrons, microanalysis, geochronology.