



CATHODOLUMINESCENCE AND RAMAN SPECTROSCOPY AS A BASIS FOR THE SELECTION OF REFERENCE SAMPLES FOR LA-ICP-MS ANALYSIS OF ZIRCON

S.L. Votyakov , M.V. Chervyakovskaya , Yu.V. Shchapova , E.A. Pankrushina ✉,
G.B. Mikhalevsky, V.S. Chervyakovsky

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Academician Vonsovsky St, Ekaterinburg 620016, Russia

ABSTRACT. In order to develop express methods for the quantitative assessment of properties and the selection of reference samples close to investigated sample, to ensure similar conditions for the evaporation of substances and parameters of fractionation of trace elements in LA-ICP-MS, a comparative analysis of the U-Pb isotopic composition, Raman and cathodoluminescent spectra of zircon GJ-1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank reference samples has been performed. Variations in the position and width of the full width at half maximum (FWHM) mode of asymmetric stretching vibrations $\nu_3(\text{SiO}_4) B_{1g}$, as well as the values of the accumulated autoradiation dose D_a and the equivalent dose D_{ed} have been analyzed. It has been shown that in the series Mud Tank→91500→Temora-2→GJ-1→Plesovice, an increase in the degree of autoradiation damage is recorded: the first three samples are slightly damaged; Plesovice is a moderately damaged difference. The analyzed reference samples can be correctly used for LA-ICP-MS analysis of samples of weakly damaged zircons from magmatites, as well as fragments (zones) of zircon grains from metamorphic rocks of weak and medium degree of structural damage. For the first time, using a Jeol JSM6390LV SEM equipped with a Horiba H-CLUE iHR500 attachment, cathodoluminescence spectra of zircon reference samples were obtained in the 200–800 nm range. It has been found that the integral luminescence brightness varies for samples by more than an order of magnitude; the spectra are of a complex superposition nature; their decomposition into elementary components is ambiguous; a large number of components is detected, which are combined into three main $A_i-B_i-C_i$ groups of broad bands in the near-ultra-violet (UV), blue-green and yellow regions with $E_{\max}=4.3-5.0$, $2.6-3.5$, and $2.1-2.3$ eV, respectively. For the first time, it was proposed to use a triple $A_i-B_i-C_i$ diagram to discriminate zircons by their luminescent properties. It has been found that the position of zircon standards on it significantly differs, which is proposed to be used as a basis for an express assessment of their properties and selection. A comparative analysis was performed on the U-Pb isotopic composition, discordance of age determinations, features of Raman and cathodoluminescence spectra for a large sample of accessory zircon from kimberlites and diamond-bearing placers of Yakutia, as well as metamorphic rocks of the Urals – from granite of the final phase of the Neptyuevsky pluton, high-magnesian diorite massif, from high-pressure garnetites of the Mindyasky lherzolite massif, from leptinites of the Taldyk block Mugodzhar. The $A_i-B_i-C_i$ diagram is compared with similar data on the cathodoluminescence of the reference samples.

KEYWORDS: zircon; Raman spectroscopy; cathodoluminescence; reference samples; LA-ICP-MS analysis

FUNDING: The study was supported by the the state assignment of the "Geoanalitik" Shared Research Facilities of IGG UB RAS (AAAA-A18-118053090045-8). The re-equipment and comprehensive development of the "Geoanalitik" Shared Research Facilities of the IGG UB RAS is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-680).

RESEARCH ARTICLE

Received: December 8, 2021

Revised: April 19, 2022

Correspondence: Elizaveta A. Pankrushina, Lizaveta.94@list.ru

Accepted: April 27, 2022

FOR CITATION: Votyakov S.L., Chervyakovskaya M.V., Shchapova Yu.V., Pankrushina E.A., Mikhalevsky G.B., Chervyakovsky V.S., 2022. Cathodoluminescence and Raman Spectroscopy as a Basis for the Selection of Reference Samples for LA-ICP-MS Analysis of Zircon. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0603. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0603

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КАК ОСНОВА ДЛЯ ВЫБОРА РЕФЕРЕНСНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗЕ ЦИРКОНА

С.Л. Вотяков, М.В. Червяковская, Ю.В. Щапова, Е.А. Панкрушина, Г.Б. Михалевский, В.С. Червяковский

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

АННОТАЦИЯ. С целью разработки экспресс-методов количественной оценки свойств и выбора референсных образцов, близких к исследуемому, для обеспечения схожих условий испарения вещества и параметров фракционирования микроэлементов при ЛА-ИСП-МС, выполнен сравнительный анализ данных по U-Pb-изотопному составу, особенностям спектров комбинационного рассеяния света и катодолюминесценции международных референсных образцов циркона GJ-1, Plesovice, 91500, Temora-2, Mud Tank. Проанализированы вариации положения и значений ширины на половине высоты (FWHM) моды асимметричных валентных колебаний $\nu_3(\text{SiO}_4) \text{ B}_{1g}$, а также значений накопленной авторадикационной дозы D_α и эквивалентной дозы $D_\alpha^{\text{эк}}$. Показано, что в ряду Mud Tank→91500→Temora-2→GJ-1→Plesovice фиксируется рост степени авторадикационного повреждения: первые три образца – слабоповрежденные, Plesovice – среднеповрежденная разность. Проанализированные стандарты могут быть корректно использованы при ЛА-ИСП-МС-анализе проб слабоповрежденных цирконов магматитов, а также фрагментов (зон) зерен цирконов метаморфитов слабой и средней степени повреждения структуры. Впервые с использованием СЭМ Jeol JSM6390LV, оборудованного приставкой Horiba N-CLUE iHR500, получены спектры катодолюминесценции референсных образцов циркона в диапазоне 200–800 нм с локальностью до 1 мкм. Установлено, что интегральная яркость свечения варьируется по пробам более чем на порядок; спектры носят сложный суперпозиционный характер; их разложение на элементарные составляющие неоднозначно; выделяется большое число составляющих, которые объединены в три основные A_i - B_i - C_i группы широких полос в ближней ультрафиолетовой (УФ), сине-зеленой и желтой областях с $E_{\text{макс}} = 4.3$ –5.0, 2.6–3.5 и 2.1–2.3 эВ соответственно. Впервые предложено использовать тройную A_i - B_i - C_i диаграмму для дискриминации цирконов по люминесцентным свойствам; установлено, что положение стандартов цирконов на ней значимо различается, что предлагается использовать как основу для экспресс-оценки их свойств и выбора. Выполнен сравнительный анализ результатов по U-Pb-изотопному составу, дискордантности возрастных определений, особенностям спектров комбинационного рассеяния света и катодолюминесценции для большой выборки проб акцессорного циркона из кимберлитов и алмазосных россыпей Якутии, а также метаморфических и магматических пород Урала – из гранита заключительной фазы Неплюевского плутона, высокомагнезиального диорита Челябинского массива, из высокобарических гранатитов Миндякского лерцолитового массива, из лептинитов Талдыкского блока Мугоджар. На A_i - B_i - C_i диаграмме выполнено сопоставление с аналогичными данными по катодолюминесценции референсных образцов циркона.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: циркон; спектроскопия комбинационного рассеяния света; катодолюминесценция; референсный образец; ЛА-ИСП-МС-анализ

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН и гранта РФФИ № 20-05-00403. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

1. ВВЕДЕНИЕ

Методические достижения в области ионного микрозонда и ЛА-ИСП-МС (масс-спектрометрии (МС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП) и лазерной абляцией (ЛА)) проб для анализа микроэлементного и изотопного состава минерала-геохронометра циркона создали основу для «локальных» микрогеохимии и геохронологии, современных дисциплин в науках о Земле. Анализ зональности и внутренней текстуры зерен циркона, как правило, выполняется по их изображениям в обратнорассеянных (отраженных) электронах (BSE-изображениям) и панхроматическим катодолюминесцентным изображениям, реже по цветным изображениям

и картам распределения химических элементов, параметров спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции [Corfu et al., 2003; Nasdala et al., 2006, 2009; Lenz, Nasdala, 2015; Anderson et al., 2008]. Однако подобный анализ традиционно осуществляется лишь на качественном уровне.

Корректность ЛА-ИСП-МС-анализа определяется целым рядом факторов, в том числе выбором референсных образцов (РО) со свойствами матрицы, подобными таковым у пробы, что позволяет эффективно нейтрализовать влияние матричных эффектов и фракционирования при ЛА. Физико-химические характеристики циркона (его примесный состав, в том числе содержание

воды и ОН-группировок, степень авторадационного повреждения структуры, пористость, трещиноватость и др.) существенно варьируются [Nasdala et al., 2005, 2010], и, как следствие, при ЛА величина эффекта фракционирования компонентов пробы может значимо изменяться. Задача подбора сертифицированных стандартов микрогомогенного состава, соответствующих по свойствам исследуемой пробе, сталкивается с трудностями и до настоящего времени сохраняет свою актуальность. Следует отметить серию публикаций, в которых заложены основы использования спектроскопии КРС в качестве экспресс-метода количественной оценки свойств циркона при решении геохронологических задач [Nasdala et al., 1995, 2001; Kooijman et al., 2012].

Из числа люминесцентных методов, которые также могут быть использованы для исследования кристаллохимических особенностей циркона, высокая локальность, как правило, достигается только при лазерном и катодном возбуждении; эти типы возбуждения достаточно широко привлекаются для изучения примесных и собственных дефектов структуры циркона (см., например [MacRae, Wilson, 2008; Nasdala et al., 2006; Götze, 2012; Waychunas, 2014]). При лазерном возбуждении циркона наблюдается преимущественно свечение примесных ионов TR^{3+} (Dy^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} и др.), а также собственных дефектов, излучающих в желтой области спектра. В работе [Lenz, Nasdala, 2015] было показано, что с ростом степени авторадационного повреждения структуры циркона происходит уширение, сдвиг и уменьшение интенсивности линий лазеролуминесценции примесного иона Dy^{3+} ; фиксировалась связь ширины линий тонкой структуры спектра Dy^{3+} со степенью разупорядочения. Катодолуминесценция (КЛ) – один из целого ряда процессов, возникающих при облучении минерала электронным пучком. Подобное воздействие вызывает вторичное рентгеновское излучение и сложные многоэтапные процессы в электронной подсистеме, включающие межзонные переходы, перезарядку дефектов с образованием электронно-дырочных центров, взаимодействие и передачу энергии между различными центрами захвата носителей и свечения. Эти явления приводят к существенному усложнению и большему разнообразию спектра КЛ по сравнению с таковым при фото- (лазерном) возбуждении и открывают более широкие перспективы для использования КЛ в качестве экспресс-метода при подборе РО циркона [Nasdala et al., 2002]. Тесная связь между кристаллохимическими свойствами и КЛ характеристиками циркона составляет основу для исследований внутренней текстуры зерен, неразличимой при обычной микроскопии, выделения зон роста и распределения микроэлементов. Данные КЛ могут давать информацию о природе активных центров и механизмах свечения, текстуре зерен (условиях роста кристаллов, наследовании реликтовых ядер), плотности дефектов, включениях микроэлементов, т.е. люминесценцию также можно рассматривать как чувствительный индикатор состава, структуры и дефектности циркона.

Расширение базы РО, разработка высоколокальных экспресс-методов количественной оценки физико-химических параметров РО и зерен циркона и, как следствие, оценки эффективности испаряемости при ЛА материала, фракционирования элементов и изотопов – актуальные научно-прикладные задачи. Несмотря на длительную историю развития, разработка экспресс-методов количественной оценки свойств и выбора РО, близких к исследуемому образцу для обеспечения схожих условий испарения вещества и параметров фракционирования микроэлементов (изотопов), остается актуальной и сегодня. Цель настоящей работы – создание основ подобных высоколокальных экспресс-методов, основанных на данных спектроскопии КРС и КЛ зерен циркона.

2. МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ

Локальный анализ U-Pb-изотопного состава зерен РО и проб аксессуарного циркона выполнен по методике, описанной в работе [Shchapova et al., 2020a], с использованием ИСП-МС NexION 300S и ЛА приставки NWR 213; анализ проб, как правило, выполнялся с использованием РО циркона GJ-1 [Jackson et al., 2004]. Исследовались отдельные зерна с произвольной ориентацией, вмонтированные в блоки («шашки») эпоксидной смолой; пробоподготовка включала шлифовку и полировку шашки вручную алмазными порошками крупностью 20, 5, 3 и 1 мкм.

Расчет радиационной дозы D_α (α -расп/г), полученной цирконом, выполнен по соотношению

$$D_\alpha = 8 \times U \left[\exp \left(\frac{t}{\tau_{238}} \right) - 1 \right] + 7 \times U \left[\exp \left(\frac{t}{\tau_{235}} \right) - 1 \right] + 6 \times Th \left[\exp \left(\frac{t}{\tau_{232}} \right) - 1 \right],$$

где ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , τ_{238} , τ_{235} , τ_{232} – содержание и периоды полураспада соответствующих изотопов; t – возраст минерала [Murakami et al., 1991].

Спектры КРС в области относительного волнового числа 900–1100 cm^{-1} получены с использованием конфокального спектрометра LabRAM HR800 Evolution с дифракционной решеткой 1800 штр/мм при возбуждении He-Ne-лазером (633 нм) вблизи тех же точек зерен, в которых был выполнен ЛА-ИСП-МС-анализ. Сигнал КРС собирался объективами микроскопа Olympus 100 $\times$ (NA=0.9) в геометрии 180° с пространственным разрешением ~1 мкм.

Расчет эквивалентной дозы $D_\alpha^{эк}$, полученной цирконом, проводился по соотношению

$$FWHM = A_1 - A_2 \exp(-B_{FWHM} D_\alpha^{эк}),$$

где FWHM – значение ширины на половине высоты колебательной моды $\nu_3(SiO_4)$; $A_1 = 34.96$ cm^{-1} ; $(A_1 - A_2) = 1.8$ cm^{-1} ; $B_{FWHM} = 5.32 \times 10^{-19}$ α -расп/г [Palenik et al., 2003; Vácz, Nasdala, 2017].

Спектры КЛ в диапазоне 200–800 нм получены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM6390LV,

оборудованном приставкой Horiba H-CLUE iHR500, при ускоряющем напряжении $U=10$ кВ с пространственным разрешением $\sim 1-3$ мкм; нормировка спектров на функцию передачи приемного тракта не проводилась. Глубина возбуждения КЛ зависит от характеристик как мишени, так и электронного пучка; при использованном напряжении она составляет для кристаллических и метамиктных цирконов примерно 5 мкм. Анализ спектров КЛ проводился с помощью их аппроксимации лоренцевыми контурами (программа Peak Fit v.4.11).

Методические работы выполнены на серии международных РО циркона – Mud Tank [Black, Gulson, 1978], GJ-1, 91500 [Wiedenbeck et al., 2004], Plesovice [Slama et al., 2008], Temora-2 [Black et al., 2004], а также ряда внутрилабораторных РО циркона Z1-Z6 из вторичных россыпных месторождений района Ратнапур, Шри-Ланка [Nasdala et al., 2004a], используемых нами ранее для количественной характеристики степени радиационного повреждения минерала [Shchapova et al., 2020a]. Исследована также большая выборка проб – более 350 зерен акцессорного циркона (свыше 700 ЛА-ИСП-МС-определений) из кимберлитовых трубок Мир, Интернациональная, Амакинская, Хайрыгастах, Дружба, Рязанка, Мало-Куонамская и алмазоносных россыпей рек Молодо и Эбелях Якутии, описанных ранее в работах [Agashev et al., 2019, 2020, 2021], а также магматических и метаморфических пород Урала – из гранита заключительной фазы Неплюевского плутона (проба NP-47) [Osipova et al., 2018], высокомагнезильного диорита Челябинского массива (Чл-484) [Osipova et al., 2019], из высокобарических гранатитов Миндякского лерцолитового массива (Мк-214) [Pushkarev et al., 2020], из лептинитов Талдыкского блока Мугоджар (K1098) [Shchapova et al., 2020a].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры КРС, КЛ и U-Pb-изотопный состав международных РО циркона. На рис. 1, а, представлены фрагменты типичных спектров КРС этих проб циркона в области асимметричных валентных колебаний $\nu_3(\text{SiO}_4) \text{ B}_{1g}$, а в Прил. 1, табл. 1.1, – параметры этой моды: положение линии ν_3 и значение FWHM. Типичные спектры КЛ РО циркона представлены на рис. 1, б; интегральная яркость свечения варьируется по пробам более чем на порядок; спектры носят сложный суперпозиционный характер. Их разложение на элементарные составляющие лоренцевой формы неоднозначно; выделяется большое число: в отдельных спектрах более десяти составляющих; узкие линии шириной не более 0.1–0.2 эВ интерпретированы как связанные со свечением ионов TR^{3+} ; полосы шириной более 0.6–0.8 эВ, как и в работе [Krasnobayev et al., 1988], условно объединены нами в три (A_i – B_i – C_i) группы: полосы A_i в ближней УФ, полосы B_i в сине-зеленой и полосы C_i в желтой области спектра. Для унификации процедуры разложения широкого контура положения максимумов перечисленных полос фиксировались при аппроксимации с

точностью до 0.2 эВ при следующих значениях – 4.4, 4.9, 5.2 эВ (полосы A_i); 2.4, 2.6 эВ (B_i) и 2.2 эВ (C_i) (рис. 1, б). В Прил. 1, табл. 1.1, представлены данные по площади перечисленных полос, а также авторские данные по локальному содержанию U, Th, значению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -возраста и значениям в % аналитического параметра конкордантности (Con), определенного как отношение рассчитанных значений возраста в точке по изотопным отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$.

Спектры КРС, КЛ и U-Pb-изотопный состав акцессорного циркона ряда магматитов и метаморфитов Якутии и Урала. Детальные минералого-геохимические исследования этих образцов циркона, в том числе анализ текстуры зерен с использованием их КЛ- и BSE-изображений, представлен в работах, цитированных во втором разделе настоящей статьи. Было показано, что изученные зерна цирконов из кимберлитов и алмазоносных россыпей Якутии достаточно гомогенны (и монокронны); зерна цирконов исследованных магматитов и метаморфитов Урала в большинстве своем, напротив, характеризуются сложной внутренней текстурой и часто гетерохронны (в цитированных работах приведены авторские данные по содержанию U, Th и по значению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -возраста этих образцов, полученные нами по методике, описанной в работе [Shchapova et al., 2020a]). На рис. 1, в, г, д, е, представлены фрагменты типичных спектров КРС этих проб в области колебаний $\nu_3(\text{SiO}_4)$ и типичные спектры их КЛ. Фиксируются значимые вариации по пробам как положения линии ν_3 и ее ширины, так и формы спектра КЛ и интегральной яркости свечения. Спектры КЛ акцессорных цирконов во многом подобны таковым для РО циркона: они также носят сложный суперпозиционный характер; их разложение на элементарные составляющие неоднозначно, но при этом составляющие компоненты можно объединить в три основные (A_i – B_i – C_i) группы широких полос.

4. ДИСКУССИЯ

Референсные образцы циркона. Из рис. 1, а, видно, что положение линии ν_3 и величина FWHM моды $\nu_3(\text{SiO}_4) \text{ B}_{1g}$ несколько меняются по пробам; на диаграмме ν_3 vs. FWHM (рис. 2, а) точки расположены на начальном участке тренда, отмеченного в работах [Nasdala et al., 1995, 2001] и обусловленного ростом степени радиационного повреждения циркона, вызывающего смещение линий КРС в низкоэнергетическую область, а также их уширение. Последнее обусловлено нарушением ближнего порядка и расширением элементарной ячейки кристаллической фракции в цирконе. В ряду проб международных РО Mud Tank (U-Pb-возраст 733.5 ± 1.2 млн лет) $\rightarrow$ 91500 (1066 ± 1) $\rightarrow$ Temora-2 (417.4 ± 0.5) $\rightarrow$ GJ-1 (600.4 ± 0.5) $\rightarrow$ Plesovice (337.8 ± 0.4) фиксируется монотонный рост повреждения. Для сравнения на рис. 2, а, представлены данные для серии внутрилабораторных образцов сравнения циркона по степени радиационного повреждения Z1-Z6 (U-Pb-возраст 555 ± 11 млн лет [Nasdala et al., 2004b]), охватывающих, согласно [Shchapova et al.,

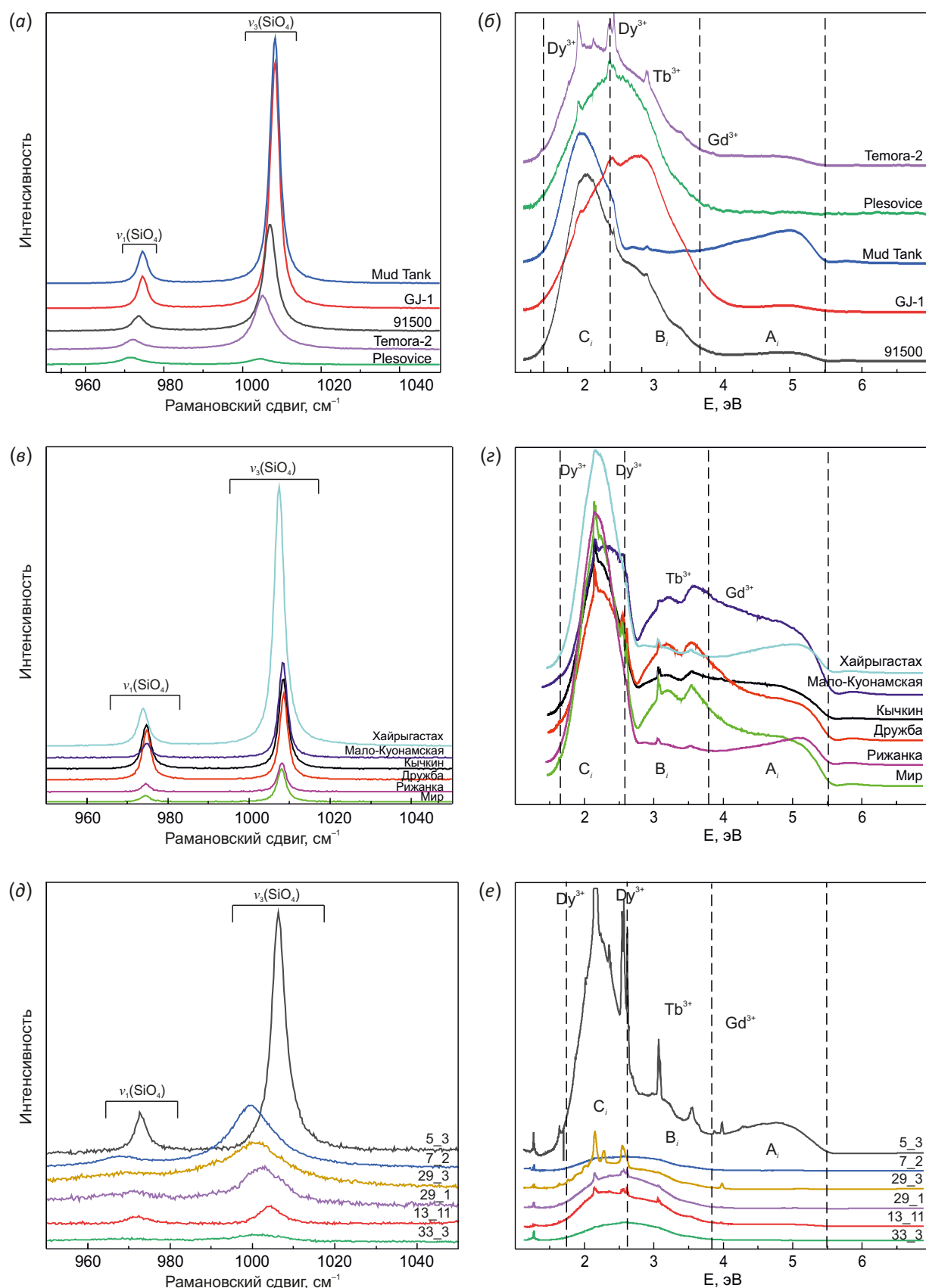


Рис. 1. Фрагмент типичных спектров КРС (а, в, д) и КЛ (б, г, з) РО циркона (а–б) и типичных зерен циркона из кимберлитов Якутии (в–з) и лептинитов Талдыкского блока Мугуджар (д–е). Пунктиры – условные границы полос A_i, B_i и C_i в спектрах КЛ.

Fig. 1. Fragment of typical Raman (a, в, д) and CD (б, г, з) spectra of zircon (a–б) and typical zircon grains from kimberlites of Yakutia (в–з) and leptynites of the Taldyk Mugodzhar block (д–е). The dotted lines are the conditional boundaries of the A_i, B_i and C_i bands in the CL spectra.

2020b], практически весь диапазон степени радиационного повреждения минерала: в рамках модели перколяции образцы Z1-Z3 соответствуют первой стадии повреждения ($f_a < 30\%$), Z4 – второй ($30\% < f_a < 70\%$), а Z5-Z6 – третьей стадии ($f_a > 70\%$).

Для изученных РО циркона рассчитаны значения радиационной D_α и эквивалентной дозы $D_\alpha^{\text{эк}}$ (Прил. 1, табл. 1.1). Понятие $D_\alpha^{\text{эк}}$ предложено в работах [Palenik et al., 2003; Nasdala et al., 2009; Vácz, Nasdala, 2017] как мера повреждения структуры циркона, испытавшего ее частичное восстановление при термальных воздействиях. Величина $D_\alpha^{\text{эк}}$, определяемая по ширине колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$, характеризует реальную степень повреждения кристаллической фракции циркона,

сохраненную им в процессе термической истории, и позволяет сопоставлять пробы разного генезиса (разного возраста и с разным содержанием радиоактивных элементов), поскольку $D_\alpha^{\text{эк}}$ соответствует дозе, которую имел бы образец с данной шириной линии КРС в случае отсутствия термических воздействий.

Представленные в Прил. 1, табл. 1.1, данные свидетельствуют о том, что РО циркона Mud Tank, 91500, GJ-1, Temora-2 относятся к слабоповрежденным разностям ($0.2 < D_\alpha < 0.5 \times 10^{18}$; $0.01 < D_\alpha^{\text{эк}} < 0.3 \times 10^{18} \times 10^{18}$ α -част/г; $2 < \text{FWHM} < 7 \text{ см}^{-1}$), в то время как проба Plesovice – к среднеповрежденным ($0.5 < D_\alpha < 2 \times 10^{18}$; $0.5 \times 10^{18} < D_\alpha^{\text{эк}} < 2.3 \times 10^{18}$ α -част/г; $10 < \text{FWHM} < 25$). Таким образом, проанализированные РО могут быть корректно использованы

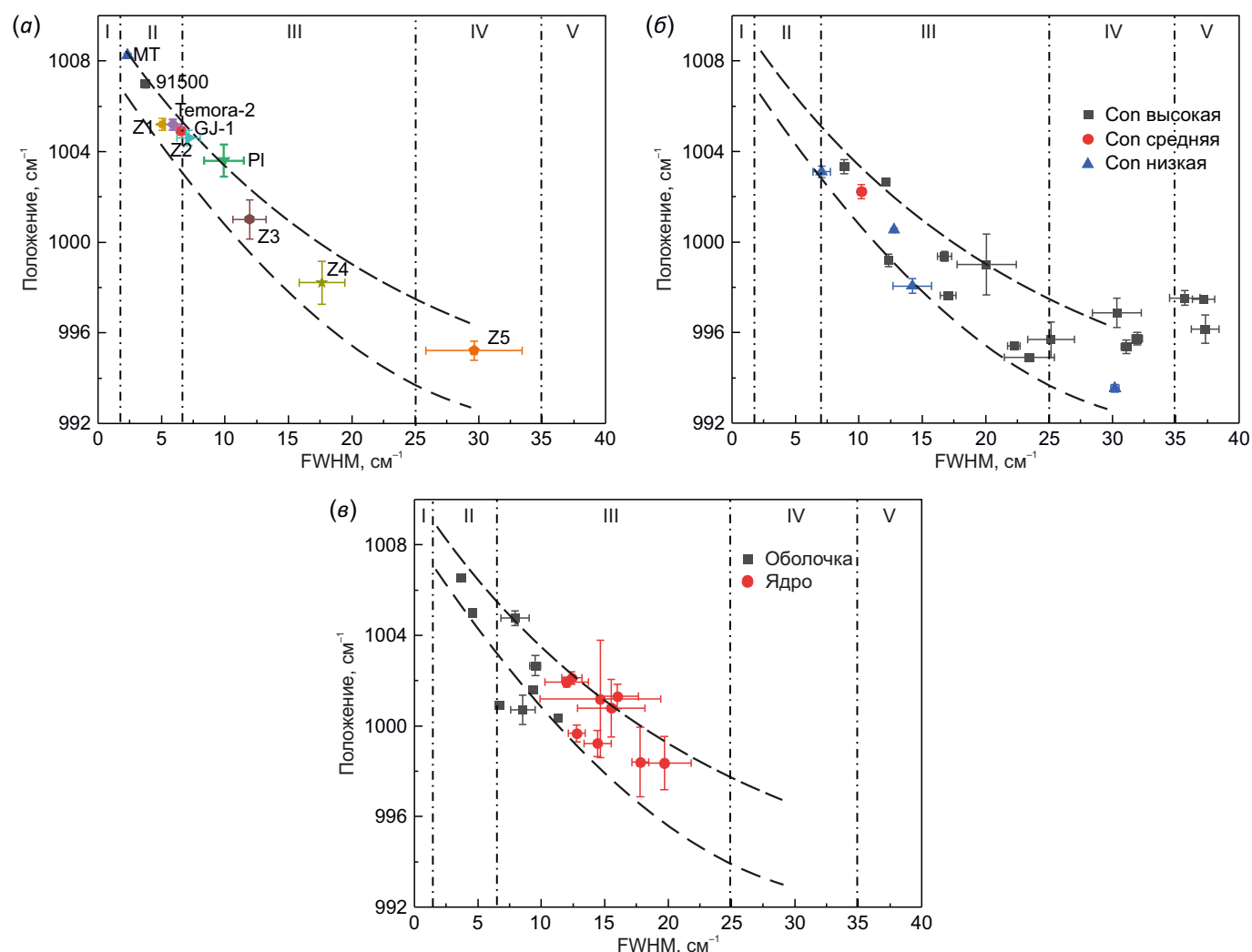


Рис. 2. Соотношение FWHM и положения центра колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ в РО циркона (а) и в зернах циркона Чл-484 (б) и K1098 (в) из магматических и метаморфических пород Урала.

Циркон различных стадий разупорядочения по [Murakami et al., 1991; Nasdala et al., 2004b]: I – кристаллический, II – слабоповрежденный, III – среднеповрежденный, IV – сильно поврежденный, V – аморфный. Пунктир – область «калибровочных» значений согласно [Nasdala et al., 2001].

Fig. 2. Relationship between FWHM and the position of the center of the vibrational mode $\nu_3(\text{SiO}_4)$ in zircon PO (a) and in Chl-484 (b) and K1098 (c) zircon grains from igneous and metamorphic rocks of the Urals.

Zircon of various stages of disordering according to [Murakami et al., 1991; Nasdala et al., 2004b]: I – crystalline, II – slightly damaged, III – moderately damaged, IV – severely damaged, V – amorphous. The dotted line is the area of "calibration" values according to [Nasdala et al., 2001].

при ЛА-ИСП-МС-анализе проб слабоповрежденных цирконов магматитов, а также фрагментов (зон) цирконов метаморфитов слабой и средней степени повреждения структуры. Все международные РО циркона характеризуются высоким (близким к 100 %) параметром конкордантности возрастных определений; при этом, как видно на диаграмме Con vs. D_α (рис. 3, а), авторадикационное повреждение не является обязательным условием того, что образец был изменен с нарушением изотопной системы. Отмечено также, что во всех РО циркона, кроме пробы Темора-2, значения D_α существенно выше D_α^{ed} (Прил. 1, табл. 1.1), что вызвано посткристаллизационным преобразованием структуры минерала.

Из числа исследованных нами внутрилабораторных образцов сравнения пробы Z1-Z3 во многом подобны по свойствам таковым для международных РО циркона слабой и средней степени авторадикационного повреждения; напротив, пробы Z5-Z6 могут быть отнесены к полностью аморфным разностям: на спектре КРС образца Z5 фиксируется существенно уширенная мода $\nu_3(\text{SiO}_4)$ со значением FWHM порядка 35 см^{-1} , а на спектре пробы Z6 в области относительного волнового числа $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ выраженных линий вообще не фиксируется. Но при этом химический состав и U-Pb-изотопная система проб Z5-Z6 практически не изменены, и их датировки, согласно [Nasdala et al., 2004a], конкордантны.

Вид спектров КЛ международных РО циркона (см. рис. 1, б) и яркость свечения значительно варьируются по пробам; узкие малоинтенсивные линии свечения на спектрах обусловлены f-f переходами примесных ионов Dy^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} ; интерпретация широких полос люминесценции $A_i\text{--}B_i\text{--}C_i$, напротив, достаточно неоднозначна. Традиционно предполагается (см. обзор в

[Shchapova et al., 2020a]), что полосы $A_i\text{--}B_i$ обусловлены свечением собственных структурных комплексов (автолокализованных дырок, центров экситонного типа и др.) или присутствием в кристалле дефектов (незначительного количества примесей, в частности Ti). В последнем случае свечение также может интерпретироваться в рамках экситонных состояний, локализованных на примесях. Яркость полос A_i выше в более чистых и совершенных кристаллах. Характеристики собственного свечения (интенсивность, ширина полос, температурные, кинетические свойства и др.) зависят от условий образования, радиационной и термической истории образцов и могут рассматриваться как носители генетической информации. Желтая люминесценция (полосы C_i), наблюдаемая, как правило, в пробах, характеризующихся малыми и средними дозами, в большинстве работ связывалась с радиационными дефектами структуры [Kempe et al., 2000; Krasnobaev et al., 1988].

Отметим, что для люминесценции циркона при высокоэнергетическом возбуждении типичны сложные кинетические эффекты медленного разгорания – затухания отдельных полос в спектрах, ранее детально описанные для рентгенолюминесценции и интерпретированные как связанные с процессами образования электронно-дырочных центров и светозапасания [Krasnobaev et al., 1988]; их величина определяется как кристаллохимическими свойствами пробы циркона, так и мощностью и длительностью возбуждения. При возбуждении электронным пучком дополнительным фактором нестационарности свечения в КЛ может быть нетепловой электронно-индуцированный отжиг структурных радиационных повреждений; ранее данный эффект наблюдался в спектрах КРС и был интерпретирован как залечивание дефектов в

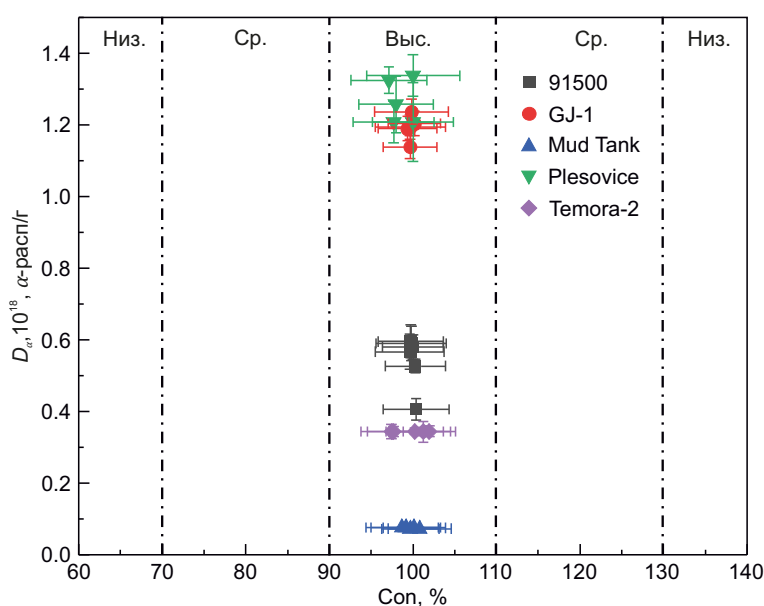


Рис. 3. Диаграмма D_α – Con для РО циркона. Степень конкордантности Con: Выс. – высокая, Ср. – средняя, Низ. – низкая.

Fig. 3. D_α vs. Con diagram for PO zircon. Degree of concordance Con: Выс. – high, Ср. – average, Низ. – low.

кристаллических доменах и на границах раздела кристаллической и аморфной фаз, протекающее без эпитахсиальной рекристаллизации аморфной фазы [Vácz, Nasdala, 2017].

Относительные значения площадей под описанными полосами A_i – B_i – C_i в спектрах КЛ РО циркона представлены в Прил. 1, табл. 1.1, и на соответствующей тройной диаграмме (рис. 4, а); ранее подобная диаграмма для дискриминации цирконов по люминесцентным свойствам не использовалась. Видно, что соотношение площадей полос A_i – B_i – C_i значительно изменяется по пробам: в ряду GJ-1→Plesovice→91500→Temora-2 площадь полос C_i увеличивается от 0.2 до 0.6 за счет уменьшения площади сине-зеленых полос B_i (при площади УФ-полос A_i не выше 0.1 во всех перечисленных

пробах). Напротив, в стандарте Mud Tank площадь A_i достигает 0.19–0.30, а площади B_i и C_i – 0.06–0.12 и 0.61–0.75 соответственно. На A_i – B_i – C_i диаграмме точки, соответствующие РО циркона, образуют протяженную зону I вдоль стороны C_i , выделенную штрихпунктиром, причем положение точек, соответствующих разным пробам, значительно различается, что предлагается использовать как основу для экспресс-оценки их свойств и выбора в качестве стандарта при ЛА-ИСП-МС-анализе.

Образцы акцессорного циркона ряда магматитов и метаморфитов Якутии и Урала (Прил. 1, табл. 1.2). По данным КРС зерна циркона кимберлитовых трубок и алмазonoсных россыпей Якутии характеризуются высокой кристалличностью (очень низким уровнем

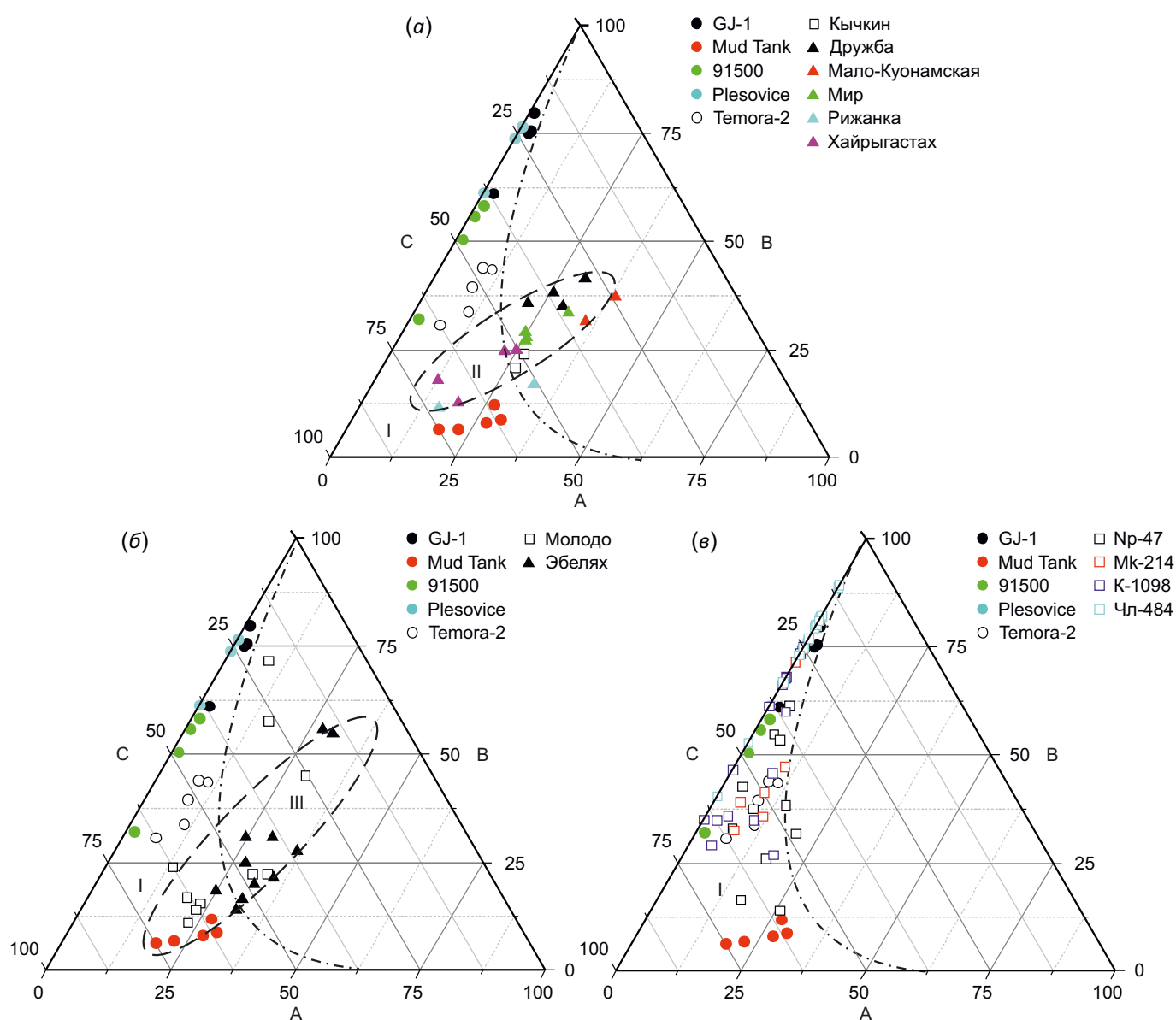


Рис. 4. Соотношение интегральных площадей полос A_i – B_i – C_i в спектрах КЛ РО циркона и типичных зерен циркона из кимберлитов Якутии (а), алмазonoсных россыпей (б), магматических и метаморфических пород Урала (в).

Fig. 4. The ratio of the integral areas of the A_i – B_i – C_i bands in the CL PO spectra of zircon and typical zircon grains from kimberlites of Yakutia (a), diamond placers (b), igneous and metamorphic rocks of the Urals (c).

повреждения структуры): положение и величина FWHM колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ варьируется незначительно – от 1007.5 до 1008.0 и от 2.0 до 2.6 см^{-1} соответственно (см. рис. 1, в); на диаграмме ν_3 vs. FWHM точки расположены на начальном участке тренда; эквивалентная доза $D_\alpha^{\text{эк}}$ не превышает $0.004\text{--}0.066 \times 10^{18}$ α -расп/г. Все зерна циркона кимберлитов Якутии интенсивно люминесцируют, причем соотношение полос в их спектрах достаточно широко варьируется (см. рис. 1, г); точки на $A_i\text{--}B_i\text{--}C_i$ диаграмме образуют в ее центре протяженную эллипсовидную зону II, выделенную пунктиром на рис. 4, а. Эта зона частично перекрывается с таковой для РО циркона.

Зерна циркона из алмазоносных россыпей Якутии также люминесцируют достаточно интенсивно; для них типично широкое разнообразие формы спектров; точки образуют протяженную эллипсовидную зону III, несколько отличную от зоны II для проб циркона кимберлитов; зона III также частично перекрывается с таковой для РО циркона (рис. 4, б).

Перекрывание зон на КЛ-диаграммах, соответствующих РО и исследуемым образцам, свидетельствует о схожести набора их люминесцентных центров и может служить косвенным эмпирическим критерием выбора близкого по структуре и свойствам стандарта для датирования.

Заметим, что возраст цирконов трубки Мир, Интернациональная, Амакинская составляет 363.5 ± 4.0 , 365 ± 17 , 359 ± 15 млн лет; Хайрыгастах, Дружба – 418.8 ± 4.7 , 426 ± 9.1 млн лет; Ряжанка, Мало-Куонамская – 231.8 ± 3.1 млн лет [Agashev et al., 2019, 2020]; дискордантные данные составляют не более 11 %. Возраст цирконов россыпей р. Молодо – юрский (90 % анализов) в интервале 140–198 млн лет и триасовый (10 % анализов) в интервале 201–239 млн лет; возраст цирконов россыпей р. Эбелях триасовый (62 % анализов) в интервале 202–248 млн лет, юрский (30 % анализов) в интервале 146–193 млн лет, пермский (251–264 млн лет) и протерозойский (1.9–1.7 млрд лет) по пяти зернам; одно зерно девонского возраста (381 млн лет); дискордантные данные составляют 36 %; корреляции степени дискордантности с дозой не фиксируется.

По данным КРС зерна циркона NP-47 гранита заключительной фазы Неплюевского плутона существенно гетерогенны, характеризуются слабым (средним) повреждением структуры; положение и величина FWHM колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ варьируются от 1003.5 до 1007.0 и от 2 до 7 см^{-1} соответственно; значения радиационных доз D_α и $D_\alpha^{\text{эк}}$ составляют 0.13–1.30 и $(0.093\text{--}0.400) \times 10^{18}$ α -част/г соответственно; возраст морфотипа с выраженной ритмичной зональностью – 368 ± 6 млн лет [Osipova et al., 2018]; лишь незначительная часть зерен (менее 33 % из 15 зерен) имеют конкордантный возраст; при этом значение радиационной дозы для них лежит в пределах $D_\alpha = (0.13\text{--}1.10) \times 10^{18}$ α -расп/г; большинство зерен (67 %) характеризуется дисконкордантным возрастом (Con до 30 %); связь с полученной дозой просматривается лишь на уровне

тенденции: с увеличением дозы растет степень дискордантности.

По данным КРС зерна циркона Чл-484 высокомагнетического диорита Челябинского массива существенно гетерогенны, соответствуют сильноповрежденным и даже аморфным разностям; положение и величина FWHM колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ варьируются от 994 до 1003 и от 7 до более 30 см^{-1} соответственно; значения радиационных доз D_α и $D_\alpha^{\text{эк}}$ составляют 1.32–17.80 и $(0.325\text{--}7.500) \times 10^{18}$ α -част/г соответственно; фиксируется два возрастных кластера 362 ± 2 и 336 ± 2 млн лет [Osipova et al., 2019]; значительная часть зерен (58 %) имеют конкордантный возраст (Con=100±10 %); при этом значение радиационной дозы для них лежит в пределах $D_\alpha = (2\text{--}18) \times 10^{18}$ α -расп/г; часть зерен (42 %) характеризуется дисконкордантным возрастом (Con до 30 %), причем последние характеризуются относительно невысокими полученными дозами, т.е. связи степени дискордантности с дозой на просматривается, в отличие от цирконов из мелкозернистого гранита Неплюевского плутона.

По данным КРС все изученные зерна циркона Мк-214 из высокобарических гранатитов Миндякского лерцолитового массива существенно гетерогенны, характеризуются слабым и средним повреждением структуры; положение и величина FWHM колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ варьируются от 1000 до 1008 и от 2 до 12 см^{-1} соответственно; значения радиационных доз D_α и $D_\alpha^{\text{эк}}$ составляют 0.22–2.20 и $(0.069\text{--}0.693) \times 10^{18}$ α -част/г соответственно; для выборки из 91 зерна цирконов более 95 % датировок лежит на конкордии в интервале 500–340 млн лет (90 % выборки – в интервале 470–360 млн лет) [Pushkarev et al., 2020]; для незначительной части зерен с дисконкордантным возрастом связи степени дискордантности, достигающей 50 %, с радиационной дозой не просматривается.

По данным КРС оболочки (ядра) зерен циркона K1098 лептинитов Талдыкского блока Мугуджар характеризуются средним и высоким повреждением структуры, вплоть до полной аморфизации; положение и величина FWHM колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ варьируются от 998.0 до 1006.5 и от 3 до 19 см^{-1} соответственно (см. рис. 1, д); значения радиационных доз D_α и $D_\alpha^{\text{эк}}$ составляют 0.42–4.34 и $(0.11\text{--}1.47) \times 10^{18}$ α -част/г соответственно; для оболочек фиксируется три возрастных кластера – 353.6 ± 3.0 , 387.7 ± 3.6 , 499 ± 13 и для ядер – один 390.9 ± 2.9 млн лет [Shchapova et al., 2020a]; значительная часть зерен (68 %) имеют конкордантный возраст; при этом значение радиационной дозы для большинства из них лежит не выше 1.0×10^{18} α -расп/г. Основная часть зерен (32 %) характеризуется дисконкордантным возрастом (Con до 25 %), причем последние характеризуются относительно невысокими полученными дозами, т.е. связи степени дискордантности с дозой на просматривается.

На рис. 1, е, представлены типичные данные по спектрам КЛ циркона K1098, а на рис. 4, в ($A_i\text{--}B_i\text{--}C_i$ диаграмме) – соотношение полос в спектре КЛ проб циркона

NP-47, Чл-484, Мк-214, K1098 из магматитов и метаморфитов Урала; видно, что для них реализуется широкое разнообразие люминесцентных свойств, причем точки образуют протяженную зону, полностью перекрывающуюся с таковой для РО циркона.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по КРС и КЛ характеристикам проб циркона открывают перспективы для разработки экспресс-метода количественной оценки свойств и выбора РО, близких к исследуемому образцу, для обеспечения схожих условий испарения вещества и параметров фракционирования изотопов (микроэлементов). Свойства изученных международных РО циркона практически полностью перекрываются таковыми для образцов изученного акцессорного циркона магматитов и метаморфитов Урала; при этом установлено, что среди проб циркона из кимберлитовых трубок и алмазоносных россыпей Якутии встречаются зерна с несколькими КЛ характеристиками, что требует сертификации новых РО, близких им по свойствам.

В заключение следует отметить, что оптико-спектроскопические методы (КРС и КЛ) «не работают» для высокометамиктных и аморфных областей зерен циркона. В этом случае могут быть использованы другие локальные спектроскопические подходы, в частности основанные на рентгеновской эмиссионной спектроскопии Si K_β-линии, которую можно реализовать с использованием электронно-зондовых микроанализаторов [Shchapova et al., 2020a].

6. БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны коллегам-геологам А.М. Агашеву, Р.Ю. Желонкину, А.Л. Земнухову, Т.А. Осиповой, Г.А. Каллистову, Е.В. Пушкареву, А.А. Краснобаеву за предоставленные для исследования образцы циркона.

7. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

8. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

9. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Serov I.V., Tolstov A.V., Agasheva E.V., Votyakov S.L., 2020. Source Rejuvenation vs. Re-Heating: Constraints on Siberian Kimberlite Origin from U-Pb and Lu-Hf Isotope Compositions and Geochemistry of Mantle Zircons. *Lithos* 364–365, 105508. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105508>.

Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Zhelonkin R.Yu., Zemnukhov A.L., Votyakov S.L., 2019. Age and Geochemistry of Zircons from Diamond Placers of the Molodo and Ebelyakh Rivers. In: *Ural Mineralogical School. Proceedings of XXV All-Russian Scientific Youth Conference* (September 19–22, 2019). Alfa Print, Ekaterinburg, p. 6–8 (in Russian) [Агашев А.М., Червяковская М.В., Желонкин Р.Ю., Земнухов А.Л., Вотяков С.Л. Возраст и геохимия цирконов из алмазных россыпей рек Молодо и Эбелях // Уральская минералогическая школа: Материалы XXV Всероссийской научной молодежной конференции (19–22 сентября 2019 г.). Екатеринбург: Альфа Принт, 2019. С. 6–8].

Agashev A.M., Zhelonkin R.Y., Chervyakovsky V.S., Zemnukhov A.L., Chervyakovskaya M.V., Serov I.V., Pokhilenko N.P., 2021. Zircons from Diamond Placers of the Anabar District: U-Pb Age and Prospecting Value. In: *Geology and Mineral Resources of the North-East of Russia. Proceedings of the XI All-Russian Scientific Conference* (April 5–7, 2021). Publishing House of the North-Eastern Federal University, Yakutsk, p. 268–271 (in Russian) [Агашев А.М., Желонкин Р.Ю., Червяковский В.С., Земнухов А.Л., Червяковская М.В., Серов И.В., Похиленко Н.П. Цирконы из алмазных россыпей Анабарского района: U-Pb возраст и поисковое значение // Геология и минерально-сырьевые ресурсы северо-востока России: Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции (5–7 апреля 2021 г.). Якутск: Издательский дом СВФУ, 2021. С. 268–271].

Anderson A.J., Wirth R., Thomas R., 2008. The Alteration of Metamict Zircon and Its Role in the Remobilization of High-Field-Strength Elements in the Georgeville Granite, Nova Scotia. *The Canadian Mineralogist* 46 (1), 1–18. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.1.1>.

Black L.P., Gulson B.L., 1978. The Age of the Mud Tank Carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *Journal of Australian Geology and Geophysics* 3, 227–232.

Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M., Davis D.W., Aleinikoff J.N., Valley J.W., Foudoulis C., 2004. Improved ²⁰⁶Pb/²³⁸U Microprobe Geochronology by the Monitoring of a Trace-Element-Related Matrix Effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and Oxygen Isotope Documentation for a Series of Zircon Standards. *Chemical Geology* 205 (1–2), 115–140. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.01.003>.

Corfu F., Hancher J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P., 2003. Atlas of Zircon Textures. In: J.M. Hancher, P.W.O. Hoskin (Eds), *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America 53 (1), 469–500. <https://doi.org/10.2113/0530469>.

Götze J., 2012. Application of Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy in Geosciences. *Microscopy and Microanalysis* 18 (6), 1270–1284. <https://doi.org/10.1017/S1431927612001122>.

Jackson S.E., Norman J.P., William L.G., Belousova E.A., 2004. The Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to in Situ U-Pb Zircon Geochronology. *Chemical Geology* 211 (1–2), 47–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>.

Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D., 2000. Relevance of Cathodoluminescence for the Interpretation of U-Pb Zircon Ages, with an Example of an Application to a Study of Zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany. In: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstetter (Eds), Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, p. 415–455. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04086-7_17.

Kooijman E., Berndt J., Mezger K., 2012. U-Pb Dating of Zircon by Laser Ablation ICP-MS: Recent Improvements and New Insights. *European Journal of Mineralogy* 24 (1), 5–21. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2170>.

Krasnobaev A.A., Votyakov S.L., Krokhalev V.Ya., 1988. Spectroscopy of Zircons (Properties, Geological Applications). Nauka, Moscow, 150 p. (in Russian) [Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.].

Lenz C., Nasdala L., 2015. A Photoluminescence Study of REE³⁺ Emissions in Radiation-Damaged Zircon. *American Mineralogist* 100 (5–6), 1123–1133. <https://doi.org/10.2138/am-2015-4894CCBYNCND>.

MacRae C.M., Wilson N.C., 2008. Luminescence Database I – Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis* 14 (2), 184–204. <https://doi.org/10.1017/S143192760808029X>.

Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J., 1991. Alpha-Decay Event Damage in Zircon. *American Mineralogist* 76 (9–10), 1510–1532.

Nasdala L., Hanchar J.M., Kronz A., Whitehouse M.J., 2005. Long-Term Stability of Alpha Particle Damage in Natural Zircon. *Chemical Geology* 220 (1–2), 83–103. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.03.012>.

Nasdala L., Hanchar J.M., Rhede D., Kennedy A.K., Váczi T., 2010. Retention of Uranium in Complexly Altered Zircon: An Example from Bancroft, Ontario. *Chemical Geology* 269 (3–4), 290–300. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.10.004>.

Nasdala L., Irmer G., Wolf D., 1995. The Degree of Metamictization in Zircon: A Raman Spectroscopic Study. *European Journal of Mineralogy* 7 (3), 471–478. <https://doi.org/10.1127/ejm/7/3/0471>.

Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Tichomirowa M., Davis D.W., Hofmeister W., 2006. Effects of Natural Radiation Damage on Back-Scattered Electron Images of Single Crystals of Minerals. *American Mineralogist* 91 (11–12), 1739–1746. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2241>.

Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy A.K., 2009. The Phenomenon of Deficient Electron Microprobe Totals in Radiation-Damaged and Altered Zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (6), 1637–1650. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.010>.

Nasdala L., Lengauer C.L., Hanchar J.M., Kronz A., Wirth R., Blanc P., Kennedy A.K., Seydoux-Guillaume A.M., 2002. Annealing Radiation Damage and the Recovery of Cathodoluminescence. *Chemical Geology* 191 (1–3), 121–140. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00152-3).

Nasdala L., Reiners P.W., Garver J.L., Kennedy A.K., Stern R.A., Balan E., Wirth R., 2004a. Incomplete Retention of Radiation

Damage in Zircon from Sri Lanka. *American Mineralogist* 89 (1), 219–231. <https://doi.org/10.2138/am-2004-0126>.

Nasdala L., Smith D.C., Kaindl R., Ziemann M.A., 2004b. Raman Spectroscopy: Analytical Perspectives in Mineralogical Research. In: A. Beran, E. Libowitzky (Ed), *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy 6 (7), 281–343. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.6.7>.

Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B., 2001. Metamictisation of Natural Zircon: Accumulation versus Thermal Annealing of Radioactivity-Induced Damage. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141, 125–144. <https://doi.org/10.1007/s004100000235>.

Osipova T.A., Kallistov G.A., Zaitseva M.V., 2019. Zircon in High-Mg Diorite of the Chelyabinsk Massif (South Urals): Morphology, Geochemical Signature, and Petrogenesis Implications. *Geodynamics & Tectonophysics* 10 (2), 289–308 (in Russian) [Осипова Т.А., Каллистов Г.А., Зайцева М.В. Циркон из высокомагнезиального диорита Челябинского массива (Южный Урал): морфология, геохимические особенности, петрогенетические аспекты // Геодинамика и тектонофизика. 2019. Т. 10. № 2. С. 289–308]. <https://doi.org/10.5800/GT-2019-10-2-0415>.

Osipova T.A., Zaitseva M.V., Votyakov S.L., 2018. U-Pb Age and Analysis of the Lu-Hf Isotope System of Zircon from Granitoids of the Final Phases of Neplyuev Pluton (Southern Urals). *Doklady Earth Sciences* 481, 1045–1049. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18080172>.

Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C., 2003. Radiation Damage in Zircon. *American Mineralogist* 88 (5–6), 770–781. <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-606>.

Pushkarev E.V., Belousova E.A., Chervyakovskaya M.V., Gottman I.A., Bayanova T.B., Zamyatin D.A., 2020. High-Baric Garnetites in the Zone of the Main Ural Rift in Southern Urals: Isotopic-Geochronological Time-Lapse from the Formation to Exhumation and Rhodification. In: *Minerals: Structure, Properties, and Research Methods*. Proceedings of the XI All-Russia Youth Scientific Conference (May 25–28, 2020). IGG UB RAS Publishing House, Ekaterinburg, p. 249–251 (in Russian) [Пушкарев Е.В., Белоусова Е.А., Червяковская М.В., Готтман И.А., Баянова Т.Б., Замятин Д.А. Высокобарические гранатиты в зоне главного уральского разлома на Южном Урале: изотопно-геохронологический таймлапс от времени образования до эксгумации и родингитизации // Минералы: строение, свойства, методы исследования: Материалы XI Всероссийской молодежной научной конференции (25–28 мая 2020 г.). Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2020. С. 249–251].

Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Zaitseva M.V., Pankrushina E.A., 2020a. Mineral Concentrators of d- and f-Elements: Local Spectroscopic and LA-ICP-MS Studies of the Composition, Structure and Properties, Geochronological Applications. Publishing House of SB RAS, Novosibirsk, 424 p. (in Russian) [Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава,

структуры и свойств, геохронологические приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. 424 с.].

Shchapova Yu.V., Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Zhidkov I.S., Kuharenko A.I., Cholakh S.O., 2020b. Short-Range Order and Electronic Structure of Radiation-Damaged Zircon According to X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* 47, 51. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01120-8>.

Slama J., Kosler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A. et al., 2008. Plešovice Zircon – A New Natural Reference Material for U-Pb and Hf Isotopic Microanalysis. *Chemical Geology* 249 (1–2), 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.11.005>.

Vácz T., Nasdala L., 2017. Electron-Beam-Induced Annealing of Natural Zircon: A Raman Spectroscopic Study. *Physics and Chemistry of Minerals* 44, 389–401. <https://doi.org/10.1007/s00269-016-0866-x>.

Waychunas G., 2014. Luminescence Spectroscopy. In: G.S. Henderson, D.R. Neuville, R.T. Downs (Eds), *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78 (1), 175–217. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.5>.

Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Kronz A., Morishita Y., Nasdala L., 2004. Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28 (1), 9–39. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01041.x>.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 / APPENDIX 1

Таблица 1.1. Локальное содержание U, Th (ppm), U-Pb-возраст по изотопному отношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (T, млн лет) и значение аналитического параметра его конкордантности (Con, %), значение накопленной авторадикационной дозы D_α (10^{18} α -част/г), положение ν_3 (cm^{-1}), и FWHM (cm^{-1}) колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$, значение эквивалентной дозы $D_\alpha^{\text{эк}}$ (10^{18} α -част/г) и площади полос A_i - B_i - C_i (отн. ед) на спектрах КЛ в различных аналитических точках РО циркона

Table 1.1. Local content of U, Th (ppm), U-Pb age according to the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ isotope ratio (T, Ma) and the value of the analytical parameter of its concordance (Con, %), the value of the accumulated autoradiation dose D_α (10^{18} α -part/g), position ν_3 (cm^{-1}), and FWHM (cm^{-1}) of vibrational mode $\nu_3(\text{SiO}_4)$, value of equivalent dose D_α^{eq} (10^{18} α -part/g) and areas of A_i - B_i - C_i bands (rel. ed) on CL spectra at different analytical points of zircon PO (reference samples)

№ точки	U	Th	T, Con	D_α	ν_3	FWHM	$D_\alpha^{эк}$	Площадь полос КЛ		
								A_i	B_i	C_i
Mud Tank										
1	18	10	734 99	0.08	1008.2	2.5	0.04	4060	1209	8365
2	17	9	733 101	0.07	1008.2	2.4	0.03	3436	1028	8139
3	18	10	733 99	0.08	1008.3	2.2	0.02	2083	654	6679
4	17	9	732 100	0.07	1008.2	2.4	0.03	1916	666	7683
5	18	10	735 100	0.08	1008.3	2.2	0.02	2666	1182	6013
Среднее	17.7±0.4	9.6±0.3	733.5±1.2 99.7±0.8	0.074±0.002	1008.2±0.1	2.3±0.1	0.030±0.007	2832±908	948±272	7376±1000
91500										
1	91	44	1067 100	0.58	1007.0	3.7	0.11	66	1389	2860
2	94	44	1066 100	0.60	1007.1	3.7	0.11	70	3853	2973
3	93	44	1064 100	0.59	1007.0	3.7	0.11	80	3096	2945
4	92	31	1066 100	0.57	1006.7	3.9	0.12	100	3732	2563
5	66	22	1066 100	0.41	1007.1	3.8	0.11	–	–	–
6	85	29	1067 100	0.53	1007.1	3.7	0.11	–	–	–
Среднее	87±11	36±10	1066±1 100.3±0.3	0.5±0.1	1007.0±0.1	3.7±0.1	0.113±0.006	79±15	3018±1135	2835±188
Temora-2										
1	150	80	418 100	0.34	1005.3	6.1	0.26	67	310	630
2	150	80	417 97	0.34	1005.3	4.8	0.18	195	892	1171
3	150	80	417 101	0.34	1005.1	6.2	0.27	305	1603	1725
4	150	80	417 98	0.34	1004.9	6.6	0.29	517	1636	2675
5	150	80	418 102	0.34	1005.4	5.9	0.25	452	1880	1972
6	–	–	–	–	–	–	–	206	1182	1454
7	–	–	–	–	–	–	–	375	1189	1543
Среднее	150	80	417.4±0.5 100±2	0.34	1005.2±0.2	5.9±0.7	0.25±0.04	302±158	1242±531	1596±640

Таблица 1.1. (продолжение)

Table 1.1. (continued)

№ точки	U	Th	T, Con	D_α	ν_3	FWHM	$D_\alpha^{\text{эк}}$	Площадь полос КЛ		
								A_i	B_i	C_i
GJ-1										
1	396	12	601 100	1.20	1005.1	6.6	0.29	50	5202	1255
2	375	12	600 100	1.14	1005.0	6.2	0.27	50	1488	892
3	392	12	600 99	1.19	1005.0	6.6	0.29	66	2439	737
4	408	12	600 100	1.24	1004.7	6.8	0.31	73	2350	680
5	393	12	601 100	1.19	1004.9	6.4	0.28	–	–	–
Среднее	393±12	12.0±0.3	600.4±0.5 99.7±0.3	1.19±0.04	1004.9±0.1	6.5±0.2	0.29±0.01	60±12	2870±1613	891±259
Plesovice										
1	789	104	337 97	1.32	1004.5	7.8	0.38	0	704	213
2	749	91	338 98	1.26	1002.6	11.9	0.68	0	1071	376
3	720	84	338 100	1.21	1003.3	10.7	0.59	0	1407	492
4	796	98	338 100	1.34	1004.1	9.1	0.47	0	1296	812
5	720	85	338 98	1.21	1003.5	10.0	0.54	–	–	–
Среднее	755±37	93±9	337.8±0.4 99±1	1.3±0.1	1003.6±0.7	10±2	0.5±0.1	0	1120±310	473±253

Таблица 1.2. Средние значения авторадационной D_α и эквивалентной дозы $D_\alpha^{\text{эк}}$ (10^{18} α -част/г), положения ν_3 (cm^{-1}) и FWHM (cm^{-1}) колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ в различных аналитических точках зерен циркона из кимберлитов Якутии, алмазоносных россыпей, магматических и метаморфических пород Урала

Table 1.2. Average values of autoradiation D_α and equivalent dose D_α^{eq} (10^{18} α -parts/g), positions ν_3 (cm^{-1}) and FWHM (cm^{-1}) of vibrational mode $\nu_3(\text{SiO}_4)$ at different analytical points of zircon grains from kimberlites of Yakutia, diamond placers, igneous and metamorphic rocks of the Urals

№	Генезис циркона	D_α	ν_3	FWHM	$D_\alpha^{\text{эк}}$
1	Кимберлиты, алмазоносные россыпи	–	1007.5–1008.0	2–2.6	0.004–0.066
2	Неплюевский плутон	0.13–1.30	1003.5–1007.0	2–7	0.093–0.400
3	Челябинский массив	1.32–17.80	994–1003	7–>30	0.325–7.500
4	Миндякский массив	0.22–2.20	1000–1008	2–12	0.069–0.693
5	Талдыкский блок	0.42–4.34	998.0–1006.5	3–19	0.11–1.47