

УДК 552.08+552.125

Т. В. Каулина, Л. И. Нерович, В. Н. Бочаров, Л. М. Лялина,
В. Л. Ильченко, Е. Л. Кунаккузин, И. А. Касаткин

Рамановская спектроскопия импактного циркона из расслоенного массива Ярва-варака (Мончегорский рудный район, Кольский полуостров)

Методом рамановской спектроскопии проведено изучение циркона из гранофировых норитов массива Ярва-варака Мончегорского рудного района (Кольский полуостров). Геологические и геохимические данные, полученные для массива Ярва-варака, показывают его сходство со структурой Садбери, для которой установлено импактное происхождение. Изучение именно циркона обусловлено тем, что циркон может сохранять признаки ударного метаморфизма, даже пройдя в дальнейшем условия гранулитовой фации, что позволяет использовать его для идентификации древних импактных структур. Изображение циркона в обратно рассеянных электронах выявило сложное строение зерен с темными ядерными доменами и светлой широкой каймой без четко выраженной структуры. Включения силлиманита и плагиоклаза означают, что изученный циркон был захвачен из вмещающих глиноземных гнейсов. Кристаллы циркона показывают изменение рамановских спектров от ядерных частей зерен, которые сохраняют типичный для циркона набор пиков, до полного отсутствия спектральных полос в периферических частях и каймах. Минеральные включения в каймах циркона также демонстрируют отсутствие рамановских пиков. Такие вариации спектров могут быть связаны с преобразованием кристаллического циркона (и минеральных включений в нем) в диалектовые стекла вследствие ударного метаморфизма; внутренние части циркона экранировались каймами и сохранили свою структуру. Полученные данные позволяют предполагать участие метеоритного импакта в образовании массива Ярва-варака, что требует дальнейшего изучения.

Ключевые слова: циркон, рамановская спектроскопия, импакты, ударный метаморфизм, Мончегорский рудный район.

Введение

Расслоенные интрузии Балтийского щита давно привлекали внимание исследователей как источник Pt-Pd и Cu-Ni минерализации. Считается, что образование расслоенных интрузий связано с поднятием мантийных плюмов [1–3]. Недавние исследования изотопного состава Os в породах Мончеплутона показали, что их образование продуцировано мантийным плюмом с хондритовыми параметрами Re-Os системы [4]. Исследования, ориентированные на изучение внешних (космических) факторов в эволюции Земли, показывают, что активизация мантийных плюмов, ведущая к формированию больших магматических провинций, связана с крупными метеоритными импактами [5; 6].

В последние годы роль метеоритных ударов в эволюции земной коры широко обсуждается в научной литературе (например [6; 7]). В то же время специальных исследований, направленных на идентификацию древних метеоритных кратеров на российской территории Балтийского щита не проводилось, хотя сильнейшие метеоритные бомбардировки Земли были именно в докембрии.

Геологические и геохимические данные, полученные для расслоенного массива Ярва-варака Мончегорского рудного района [8], показали определенное сходство изученного массива с крупнейшим Cu-Ni месторождением Садбери, для которого установлена генетическая связь с метеоритным ударом [9; 10]. Эти данные стимулировали изучение циркона из пород массива Ярва-варака методом рамановской спектроскопии, которая представляет собой экспрессный и точный метод анализа циркона на микроуровне. Циркон может сохранять признаки ударного метаморфизма, даже пройдя в дальнейшем через условия гранулитовой фации, что позволяет использовать его как индикатор ударного метаморфизма при изучении древних, глубоко эродированных и метаморфически преобразованных импактных структур [11; 12].

В настоящей статье мы представляем первые результаты изучения внутреннего строения циркона из гранофировых норитов массива Ярва-варака методом рамановской спектроскопии и рентгенодифракционного анализа отдельных доменов циркона.

Материалы и методы

Геология и геохимия расслоенного массива Ярва-варака

Массив Ярва-варака расположен в 12 км к СЗ от г. Мончегорск и представляет собою интрузивное тело неправильной формы размером 1,7 × 2,2 км в плане и мощностью до 2 км, вмещающими породами являются глиноземистые гнейсы кольской серии (рис. 1). В составе интрузии принимают участие породы от основного до кислого состава. Преобладают гранофировые гиперстеновые диориты, широко представлены кварцевые диориты и гранофировые нориты, чья роль увеличивается с глубиной. U-Pb возраст кварцевых диоритов составляет 2,49 млрд лет, возраст вмещающих глиноземистых гнейсов – 2,83 млрд лет [13]. Все

породы здесь отличаются массивной текстурой при хорошей сохранности магматической, обычно гипидиоморфнозернистой, структуры с участками микропегматитовой и/или гранофировой.

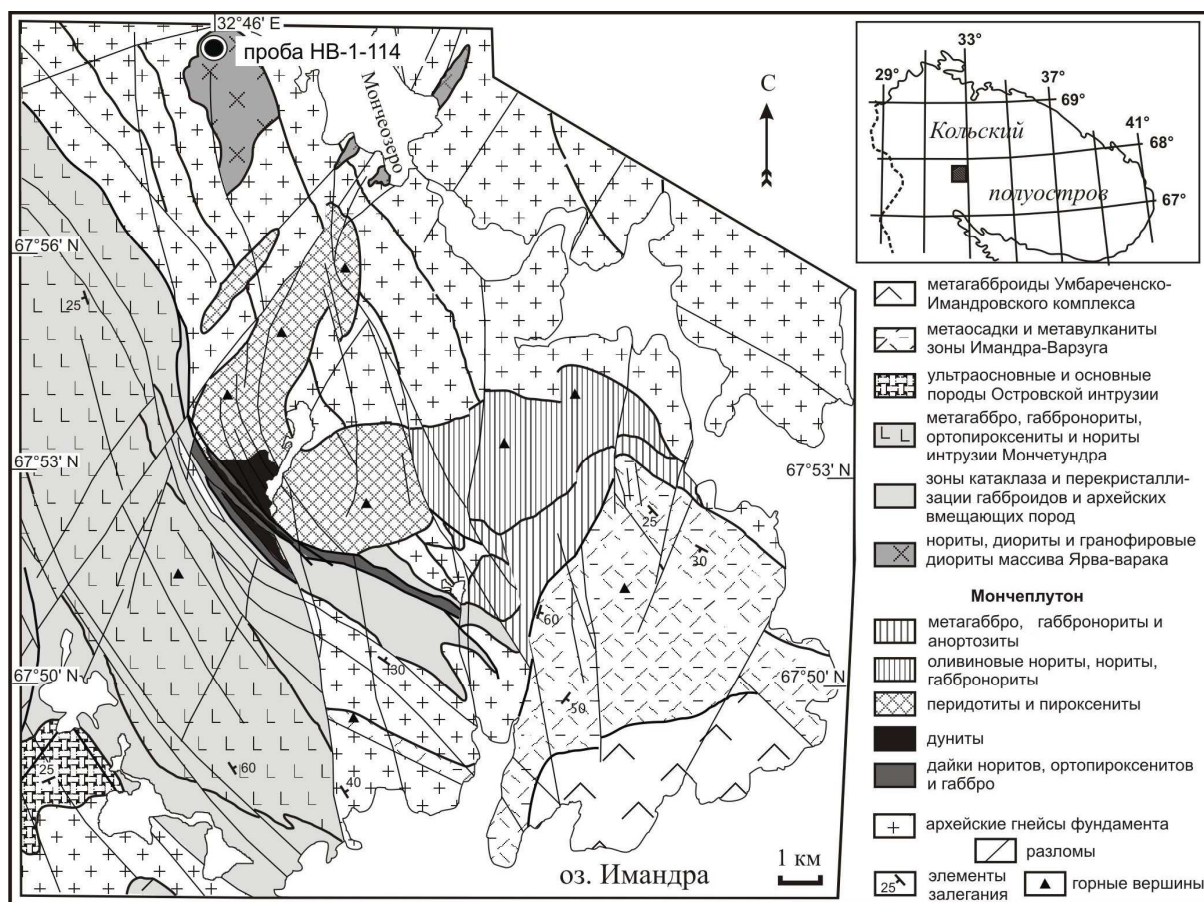


Рис. 1. Положение массива Ярва-варака в пределах Мончегорского рудного района (геологическая карта по Смолькину и др. [13])

Fig. 1. Location of the Jarva-varaka massif in the Monchegorsk ore region (geological map after Smolkin et al. [13])

Гранофиновые нориты (проба НВ-1-114 – рис. 1) сложены плагиоклазом (40–65 %), ортопироксеном (10–40 %) и гранофиром (Pl+Kfs+Qtz, 10–17 %) [8]. Гранофир представляет собой минеральный агрегат, состоящий из взаимных, чаще графических, прорастаний кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза, располагается в интерстициях идиоморфных зерен раннего плагиоклаза и ортопироксена.

Наиболее вероятный процесс, обусловивший формирование исходных расплавов для мафитовых норитов и фельзитовых норит-диоритов, – ассимиляция корового материала магнезиальной мантийной магмой. Распределение петрогенных и несовместимых элементов показывает, что весь спектр пород массива не мог быть образован в процессе эволюции одного родоначального расплава. Второй расплав, скорее всего, был в большей степени контаминирован коровым материалом, что определило развитие разновидностей диоритов в массиве при его фракционной кристаллизации. Ассимиляционная природа исходных расплавов подтверждается высокими содержаниями редких элементов, преобладанием LILE (K, Ba, Rb, LREE) относительно HREE и Nb-Ta минимумами, сопоставимыми с породами континентальной коры [8].

Гранофир и/или микропегматит часто наблюдается в породах расслоенных комплексов. Значительное количество гранофира отмечается в верхней части разрезов многих расслоенных интрузий: в прикровлевой зоне Имандровского лополита (возраст 2,44–2,43 млрд лет – [13]), в верхней части Верхней зоны Бушвельдского лополита (2,06 млрд лет – [14]), в Скергаардском интрузиве (55,65 млн лет – [15]) и в массиве Маскокк (1,27 млрд лет – [16]).

Повсеместное присутствие значительной доли гранофира во всех породах интрузива, породные разновидности, петрохимические и геохимические особенности пород, а также значительная роль коровой контаминации указывают на то, что массив Ярва-варака наиболее близок к структуре Садбери [8]. Сегодня доминирует точка зрения, согласно которой структура Садбери возраста 1,85 млрд лет представляет собой остатки крупного многокольцевого ударного бассейна [9; 10], формирование которого сопровождалось переплавлением и контаминацией больших масс корового материала мишени.

Аналитические методы

Изучение внутреннего строения циркона в обратно рассеянных электронах (BSE) и в режиме катодолюминесценции, а также качественный анализ состава включений, проводились на электронном сканирующем микроскопе LEO-1450 с энергодисперсионной приставкой XFlash-5010 Bruker Nano GmbH в Геологическом институте КИЦ РАН, г. Апатиты.

Анализы рамановских спектров циркона проводились в Ресурсном центре "Геомодель" Научного парка СПбГУ на рамановском спектрометре HORIBA Jobin-Yvon Labram HR800, Ar-лазер с длиной волны 514,5 нм и 488 нм, время экспозиции 3 с, число повторений – 5, мощность лазера 50 мВт, увеличение микроскопа – 50. Рамановские спектры получены для 10 зерен циркона, 7 из них представлены коричневыми кристаллами, которые лучше сохранились; желтые и бесцветные зерна представляют собой в основном обломки кристаллов (рис. 2–3).

Дифрактограммы циркона получены с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Discover в Ресурсном центре "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ с использованием параллельного пучка фильтрованного характеристического излучения CuK α , точечный фокус; диаметр коллиматора – 100 мкм.

Результаты и обсуждение*Внутренняя структура циркона и рамановские спектры*

Циркон, выделенный из гранофировых норитов, представлен прозрачными светло-коричневыми, желтыми и бесцветными короткопризматическими зернами и их фрагментами. Циркон содержит многочисленные включения состава Al, Si, O, что указывает на полиморфную модификацию: андалузит – силлиманит – кианит; а также состава Si, Al, Na, Ca, O, предполагая минералы группы полевых шпатов. Поскольку минеральная ассоциация Pl+Sill является типичной для глиноземных гнейсов кольской серии, вмещающих массив Ярва-варака, скорее всего, изученный циркон является ксеногенным и захвачен именно из глиноземных гнейсов.

Изображение циркона в обратно рассеянных электронах показало сложное строение зерен с более темными внутренними участками (ядрами) разной формы и, вероятно, разного генезиса, поскольку глиноземистые гнейсы являются парапородами, и светлой в BSE широкой каймой без четко выраженной структуры (рис. 2, 3). Некоторые ядра имеют тонкую зональность и плавные переходы к краевым частям (кайме) (рис. 2, б, з, д), поэтому можно предположить, что и центр, и кайма – это одна генерация циркона. В некоторых зернах граница между ядром и каймой резкая (рис. 3, з, д), что предполагает одновременное образование ядра и каймы. В нескольких зернах видны более поздние, наложенные на кайму процессы изменения – темные криволинейные участки вдоль трещин и вокруг включений (рис. 2, з; 3, а). Фотографий в режиме катодолюминесценции мы не приводим, поскольку они менее информативны, чем BSE; упомянем только, что каймы темные в CL и практически не люминесцируют.

Рамановский спектр кристаллического циркона состоит из восьми полос: 202, 214, 225, 357, 393, 439, 974 и 1008 см⁻¹. Наиболее интенсивные пики на 1008, 439 и 357 см⁻¹ отвечают внутренним колебаниям SiO₄ тетраэдров, в то время как пики на 202, 214 и 225 см⁻¹ соответствуют внешним модам, отвечающим колебаниям SiO₄ тетраэдров и ионов Zr [17–20]. Типичный рамановский спектр кристаллического циркона с четко проявленными пиками приведен для сравнения в нижней части рис. 2 и 3 (циркон из анортозитов Яврозерского массива Кольского полуострова).

В центральных участках зерен циркона рамановский спектр соответствует спектру циркона, хотя пики более широкие, общая интенсивность понижена, пики смещены в сторону меньших волновых чисел (рис. 2–3), что говорит о нарушении структуры [20; 21]. В ядрах, которые отделены от каймы резкими границами, рамановский спектр менее искаженный: точки № 22, 23 (рис. 2, в) и № 53–54 (рис. 3, з). Уменьшение интенсивности обычно сильных полос около 974 и 1008 см⁻¹ в данном случае связано, вероятно, с кристаллографической ориентировкой образца циркона относительно лазерного луча, а не нарушением его структуры. Большинство же ядер показывают искаженный рамановский спектр с сильным уменьшением интенсивности пиков.

Каймы и периферические части зерен демонстрируют полное отсутствие спектральных полос. Только в одном зерне сохраняется рамановский спектр в кайме (рис. 2, в). На фоне отсутствия цирконовых пиков могут появляться пики эпоксидной смолы около 638 и 821 см⁻¹ (рис. 2, а; 3, б, в, д). Рамановские спектры, полученные для включений плагиоклаза и силлиманита, также характеризуются полным отсутствием пиков (рис. 2, а; 3, а), говоря об аморфном состоянии, поскольку спектры этих минералов, как и всех силикатов, лежат в том же диапазоне волновых чисел, что и спектр циркона [22; 23].

В зернах циркона № 15 и 11 появляются дополнительные рамановские полосы на 161–166, 503–506 и 780–782 см⁻¹ (рис. 2, д; 3, б). Возникновение дополнительных полос около 162, 509, 635 см⁻¹ может быть связано с появлением обогащенных Zr кластеров или субмикронных некристаллических Zr-O фаз [24]. В нашем случае пик около 635 см⁻¹ может быть замаскирован близким пиком эпоксидной смолы 637 см⁻¹. Появление дополнительной полосы на 785 см⁻¹ связано с Si-обогаченными фазами, которые образуются вместе с ZrO_n кластерами при сильном нарушении кристаллической решетки циркона [24].

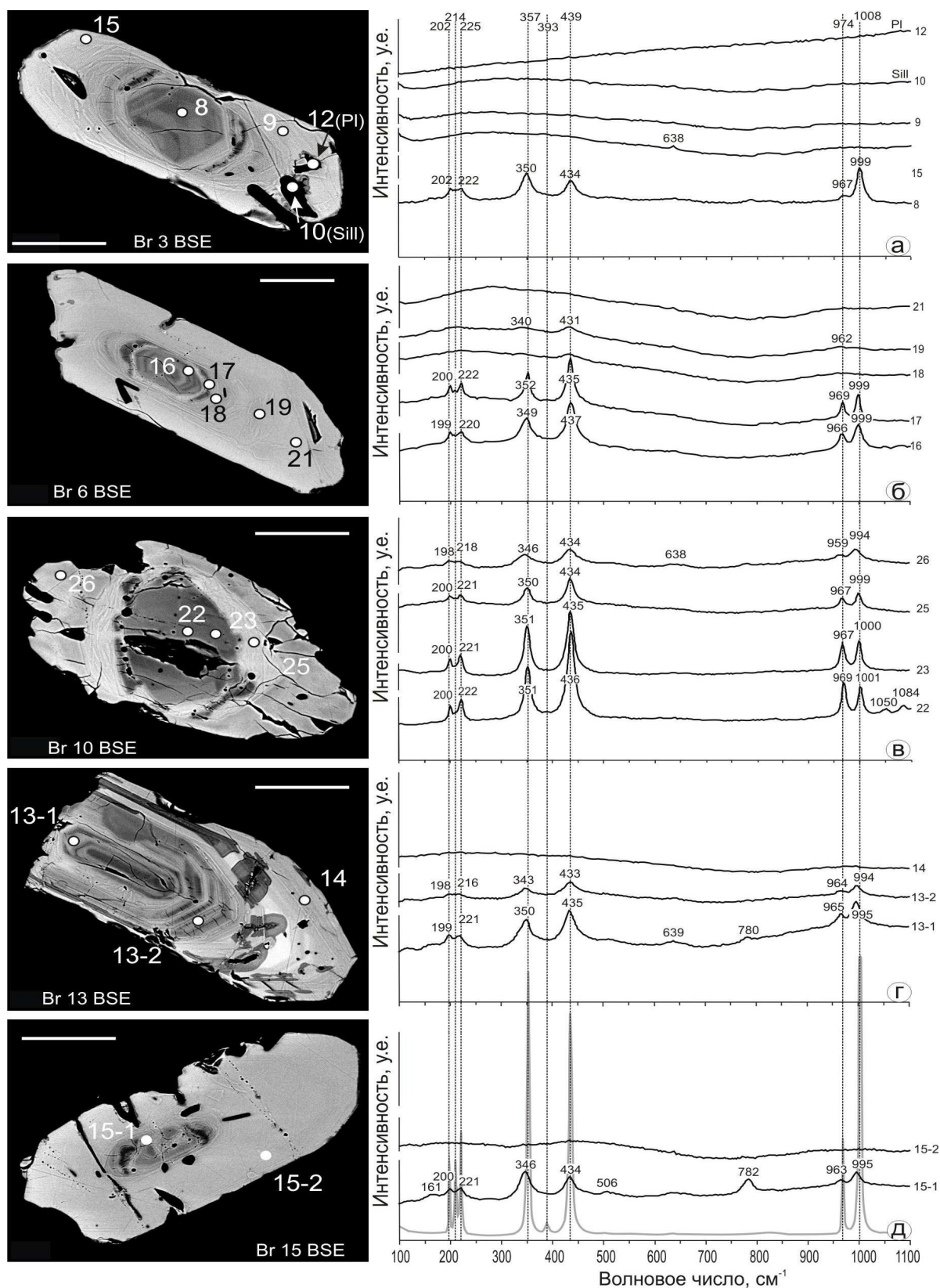


Рис. 2. Фотографии кристаллов коричневого циркона, выделенного из гранофировых норитов массива Ярва-варакка, в обратно рассеянных электронах (BSE) с точками анализов и соответствующими Раман-спектрами для каждой точки. Масштабная линейка – 50 μm .

Серая линия внизу Раман-спектров отвечает спектру кристаллического циркона
Fig. 2. BSE images of brown zircon grains separated from granophyre norites of the Jarva-varaka massif (scale bars – 50 μm) with points of Raman analysis and corresponding Raman spectrum for each point.
The gray line at the bottom of Raman spectra shows the spectrum of crystalline zircon

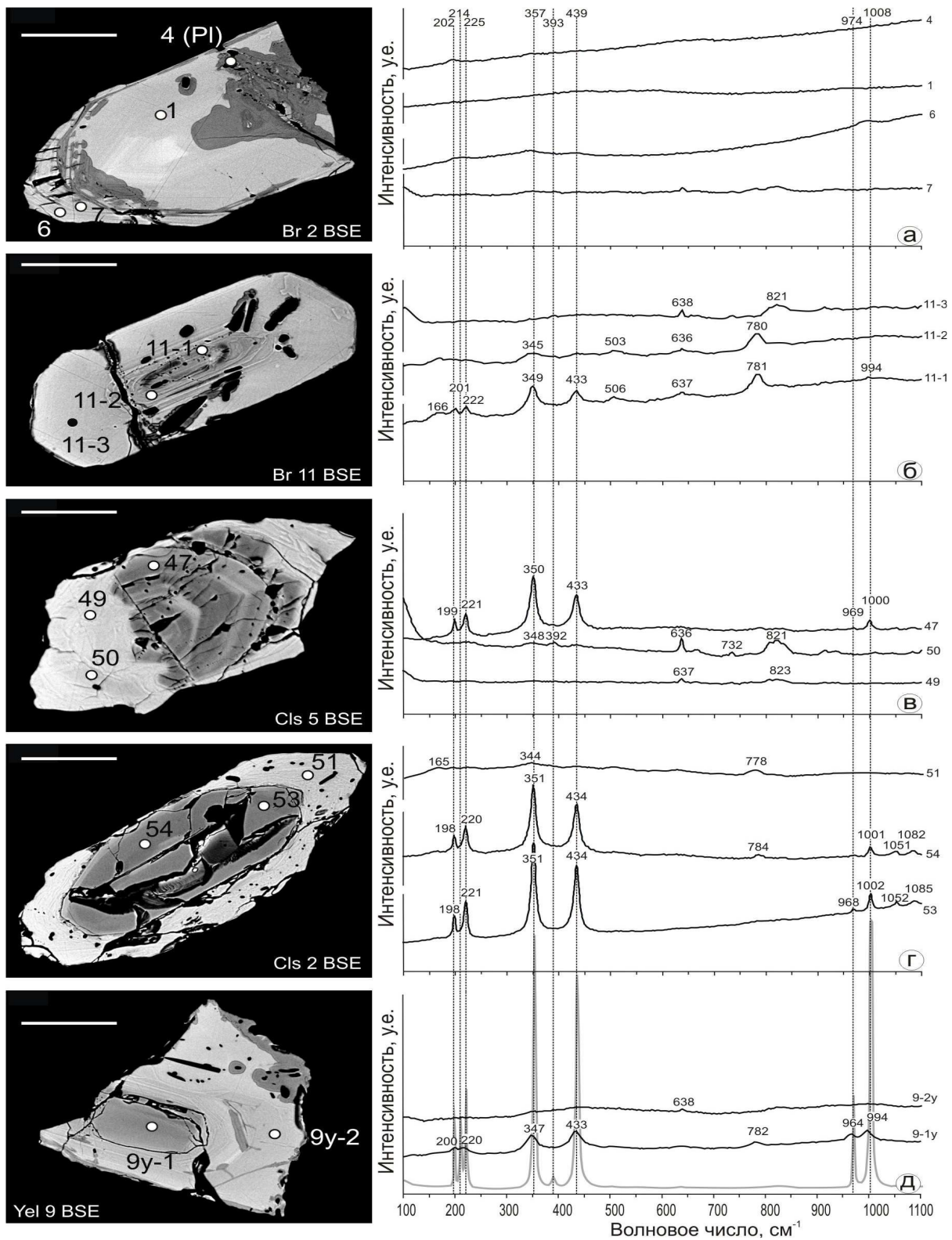


Рис. 3. Фотографии кристаллов циркона в обратно рассеянных электронах с точками анализов и соответствующими Раман-спектрами для каждой точки. Сокращения Br, Cls, Yel на BSE фотографиях рядом с номерами зерен означают цвет циркона – коричневый, бесцветный и желтый соответственно. Масштабная линейка – 50 μm .

Серая линия внизу Раман-спектров отвечает спектру кристаллического циркона
 Fig. 3. BSE images of zircon grains (scale bars – 50 μm) with points of Raman analysis and corresponding Raman spectrum for each point. Abbreviation Br, Cls, Yel at BSE images means brown, colorless and yellow color of zircon grains, respectively, with number of grains.
 The gray line at the bottom of Raman spectra shows the spectrum of crystalline zircon

Анализ полученных рамановских спектров показал, что ядра циркона в основном представлены кристаллическими доменами с умеренной или сильной степенью метамиктизации, в то время как полное отсутствие пиков в спектре кайм указывает на аморфное состояние вещества.

Влияние процесса метамиктизации циркона на положение и ширину рамановских полос аналогично воздействию ударного давления [12]. Аморфизация циркона была достигнута под давлением в 60 ГПа в экспериментах [11]. В результате радиоактивного распада U (и, в меньшей степени, Th), структура циркона нарушается и, как следствие, природный циркон часто может быть метамиктным. Среднее содержание U в исследуемом цирконе (<600 ppm) не могло привести к сильному нарушению его структуры, поскольку выраженная метамиктизация обычна для цирконов с содержанием U выше 1 000 ppm [25]. Рамановский спектр умеренно метамиктного циркона имеет тот же набор пиков, как и кристаллический циркон, но менее интенсивных и более широких [20; 25]. Даже при сильных нарушениях кристаллической решетки в метамиктном цирконе все равно остаются кристаллические домены. Работа Чжана с соавторами [26] показывает, что в спектре метамиктного циркона проявляются сигналы и от искаженной кристаллической решетки, и от аморфной фазы циркона.

Таким образом, в нашем случае полученные спектры в каймах циркона, скорее всего, отвечают диаплектовым $ZrSiO_4$ стеклам, возникшим в результате ударного метаморфизма, а не просто метамиктному циркону. Кроме того, минеральные включения Pl и Sill, которые не могут быть метамиктными ввиду отсутствия радиоактивных элементов в составе, также не имеют пиков в рамановском спектре. Плагноклаз является чувствительным индикатором шоковых давлений, и при давлении выше ~29 ГПа превращается в диаплектовое стекло, известное под названием маскелинит [27]. Факт нарастания искажений в структуре циркона по мере удаления от центра зерна также свидетельствует в пользу ударного эффекта, когда внешняя часть кристалла циркона ("оболочка") экранировала ядерную часть от ударного воздействия. Эксперименты по воздействию ударного метаморфизма показывают, что циркон может преобразоваться в диаплектовое стекло при температуре 1 300–1 500 °C и давлении 60 ГПа [11; 28].

Рентгеновские дифрактограммы были получены только для одного кристалла с наиболее широкой внешней зоной (рис. 4). Анализировались отдельно центральная часть и кайма, при анализе каждого участка другие части кристалла были закрыты свинцовой фольгой. Исследованный кристалл был ориентирован направлением [210] параллельно нормали к поверхности образца. На рис. 4 приведены профили рефлекса 420, зарегистрированные от центрального (область А) и периферического участка (область В) коричневого кристалла № 6. Интенсивность рефлекса в центре циркона существенно выше, чем в периферической области, подтверждая частичную аморфизацию вещества периферической области.

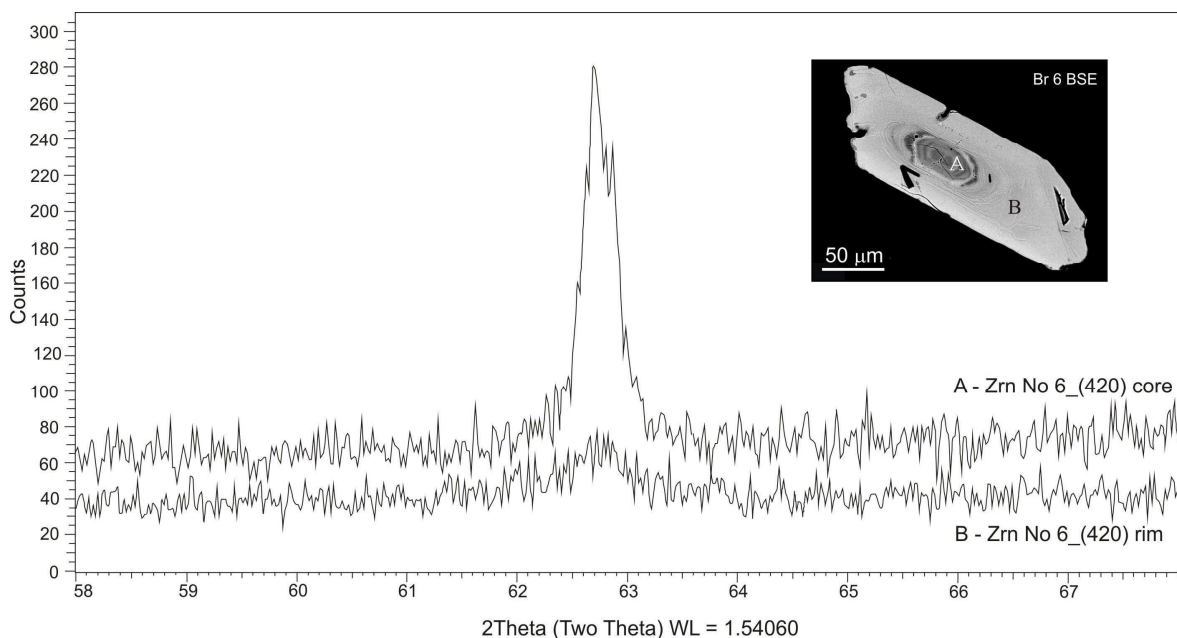


Рис. 4. Рентгенодифрактограмма для зонального ядра и гомогенной каймы в коричневом кристалле 6.

Интенсивность пика – высокая в ядре и слабая в кайме – отражает аморфизацию каймы циркона

Fig. 4. X-Ray diffractograms for zoning core and textureless rim of the brown crystal 6.

The intensity of the peak is strong in the core and weak in the rim reflecting amorphization of zircon structure in rims

Заключение

Таким образом, в цирконах из гранофировых норитов массива Ярва-варака установлены вариации рамановских спектров для разных областей кристаллов: от типичного для циркона рамановского спектра в центре кристаллов до полного отсутствия спектральных линий в периферических зонах и каймах. Такие вариации спектров могут быть связаны с преобразованием кристаллического циркона (и минеральных включений в нем) в диаплектовые стекла под действием ударного метаморфизма. U-Pb возраст Grt-Bt и Sill-Grt-Bt гнейсов кольской серии в Мончегорском районе составляет 2832 ± 11 млн лет, U-Pb возраст бадделеита из диоритов Ярва-вараки определен в 2496 ± 9 млн лет [13]. То есть данное импактное событие могло произойти около 2,5 млрд лет назад; ударная волна вызвала аморфизацию циркона в глиноземистых гнейсах (внутренние части кристаллов экранировались каймами и сохранили свою структуру), фрагменты которых затем были захвачены (образовавшимся при импакте?) расплавом.

Геологическое и геохимическое сходство массивов Ярва-варака и Садбери, вместе с полученными рамановскими спектрами циркона, служат убедительным основанием для дальнейших более детальных исследований пород массива Ярва-варака с целью подтверждения его импактного происхождения.

Благодарности

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 14-05-00443 с использованием оборудования ресурсных центров "Геомодель" и "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Библиографический список

1. Amelin Y. V., Semenov V. S. Nd and Sr isotopic geochemistry of mafic layered intrusions in the eastern Baltic Shield: implications for the evolution of Paleoproterozoic continental mafic magmas // *Contrib Mineral Petrol.* 1996. V. 124. P. 255–272.
2. Puchtel I. S., Haase K. M., Hofmann A. W., Chauvel C., Kulikov V. S., Garbe-Schonberg C. D., Nemchin A. A. Petrology and geochemistry of crustally contaminated komatiitic basalts from the Vetreny Belt, southeastern Baltic Shield: evidence for an early Proterozoic mantle plume beneath rifted Archaean continental lithosphere // *Geochim Cosmochim Acta.* 1997. V. 61. P. 1205–1222.
3. Hanski E., Walker R. J., Huhma H., Suominen I. The Os and Nd isotopic systematics of the c. 2.44 Ga Akanvaara and Koitelainen mafic layered intrusions in northern Finland // *Precam Research.* 2001. V. 109. P. 73–102.
4. Yang S.-H., Hanski E., Li C., Maier W. D., Huhma H., Mokrushin A. V., Latypov R., Lahaye Y., O'Brien H., Qu W.-J. Mantle source of the 2.44–2.50-Ga mantle plume-related magmatism in the Fennoscandian Shield: evidence from Os, Nd, and Sr isotope compositions of the Monchepluton and Kemi intrusions // *Miner Deposita.* 2016. DOI 10.1007/s00126-016-0673-9.
5. Jones A. P., Price G. D., Price N. J., DeCarli P. S., Clegg R. A. Impact-induced melting and the development of large igneous provinces // *Earth and Planetary Science Letters.* 2002. V. 202. P. 551–561.
6. Glikson A. Y., Vickers J. Asteroid impact connections of crustal evolution // *Australian Journal of Earth Sciences.* 2010. V. 57. P. 79–95.
7. Глуховский М. З., Кузьмин М. И. Котуйканская кольцевая структура: возможное свидетельство масштабного импактного события на севере Сибирского кратона // *Геология и геофизика.* 2013. Т. 54, № 1. С. 3–26.
8. Нерович Л. И., Баянова Т. Б., Кунакузин Е. Л., Базай А. В., Некипелов Д. А. Новые результаты геолого-петрографического и геохимического изучения расслоенного массива Ярва-варака, Мончегорский рудный район // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН.* 2015. Т. 12. С. 141–146.
9. Grieve R. A. F. An impact model for the Sudbury structure // *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium: Ontario Geological Survey Special Volume.* 1994. V. 5. P. 119–132.
10. Налдретт А. Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометаллических руд. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003. 487 с.
11. Gucsik A., Koeberl C., Brandstätter F., Reimold W. U., Libowitzky E. Cathodoluminescence, electron microscopy, and Raman spectroscopy of experimentally shock-metamorphosed zircon // *Earth and Planetary Science Letters.* 2002. V. 202. P. 495–509.
12. Gucsik A., Zhang M., Koeberl C., Salje E. K. H., Redfern S. A. T., Pruneda J. M. Infrared and Raman spectra of $ZrSiO_4$ experimentally shocked at high pressures // *Mineral. Mag.* 2004. V. 68. P. 801–811.
13. Смолькин В. Ф., Федотов Ж. А., Нерадовский Ю. Н., Баянова Т. Б., Борисова В. В., Глазнев В. Н. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение. В 2 ч. Ч. 1. Апатиты: КНЦ РАН, 2004. 177 с.
14. Додин Д. А., Чернышев Я. Л., Полферов Д. Я., Тарновецкий Л. Л. Платинометаллические месторождения мира. Т. 1. Кн. 1. Платинометаллические малосульфидные месторождения в ритмично расслоенных комплексах. М.: Геоинформмарк, 1994. 279 с.

15. Wager L. R., Brown G. M. Layered igneous rocks. Edinburgh & London: Oliver & Boyd, 1968. 588 p.
16. Day J., Pearson D. G., Hulbert L. Re-Os isotope and PGE constraints on the origin and evolution of the 1.27 Ga Muskox layered intrusion // *J. Petrol.* 2008. V. 49, N 7. P. 1255–1295.
17. Dawson P., Hargreave M. M., Wilkinson G. R. The vibrational spectrum of zircon ($ZrSiO_4$) // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1971. V. 4. P. 240–256.
18. Hoskin P. W. O., Rodgers K. A. Raman spectral shift in the isomorphous series $(Zr_{1-x}Hf_x)SiO_4$ // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1996. V. 33. P. 1111–1121.
19. Kolesov B. A., Geiger C. A., Armbruster T. The dynamic properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Eur J Mineral.* 2001. N 13. P. 939–948.
20. Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plotze M. Spectroscopic methods applied to zircon // *Zircon. Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2003. V. 53. P. 427–467.
21. Presser V., Glotzbach C. Metamictization in zircon: Raman investigation following a Rietveld approach. Part II: Sampling depth implication and experimental data // *Journal of Raman spectroscopy.* 2009. V. 40. P. 499–508.
22. Freeman J. J., Wang A., Kuebler K. E., Joliff B. L., Haskin L. A. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration // *Can. Mineral.* 2008. V. 46. P. 1477–1500.
23. Mernagh T. P., Liu L. Raman spectra from the Al_2SiO_5 polymorphs at high pressure and room temperature // *Physics and Chemistry of Minerals.* 1991. N 18. P. 126–130.
24. Titorenkova R., Mihailova B., Konstantinov L. Raman spectroscopic study of variably recrystallized metamict zircon from amphibolite-facies metagranites, Serbo-Macedonian massif, Bulgaria // *Canadian Mineralogist.* 2006. V. 44. P. 1357–1366.
25. Nasdala L., Irmer G., Wolf D. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // *Eur. J. Mineral.* 1995. N 7. P. 471–478.
26. Zhang M., Salje E. K. H., Farnan I., Graeme-Barber A., Daniel P., Ewing R. C., Clark A. M., Leroux H. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study // *J. Phys.* 2000. N 12. P. 1915–1925.
27. Stöffler D., Ostertag R., Jammes C., Pfannschmidt G. Shock metamorphism and petrology of the Shergotty achondrite // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1986. V. 50. P. 889–903.
28. Wittmann A., Kenkmann T., Schmitt R. T., Stöffler D. Shock-metamorphosed zircon in terrestrial impact craters // *Meteoritics & Planetary Science.* 2006. V. 41, N 3. P. 433–454.

References

1. Amelin Y. V., Semenov V. S. Nd and Sr isotopic geochemistry of mafic layered intrusions in the eastern Baltic Shield: implications for the evolution of Paleoproterozoic continental mafic magmas // *Contrib Mineral Petrol.* 1996. V. 124. P. 255–272.
2. Puchtel I. S., Haase K. M., Hofmann A. W., Chauvel C., Kulikov V. S., Garbe-Schonberg C. D., Nemchin A. A. Petrology and geochemistry of crustally contaminated komatiitic basalts from the Vetreny Belt, southeastern Baltic Shield: evidence for an early Proterozoic mantle plume beneath rifted Archaean continental lithosphere // *Geochim Cosmochim Acta.* 1997. V. 61. P. 1205–1222.
3. Hanski E., Walker R. J., Huhma H., Suominen I. The Os and Nd isotopic systematics of the c. 2.44 Ga Akanvaara and Koitelainen mafic layered intrusions in northern Finland // *Precam Research.* 2001. V. 109. P. 73–102.
4. Yang S.-H., Hanski E., Li C., Maier W. D., Huhma H., Mokrushin A. V., Latypov R., Lahaye Y., O'Brien H., Qu W.-J. Mantle source of the 2.44–2.50-Ga mantle plume-related magmatism in the Fennoscandian Shield: evidence from Os, Nd, and Sr isotope compositions of the Monchepluton and Kemi intrusions // *Miner Deposita.* 2016. DOI 10.1007/s00126-016-0673-9.
5. Jones A. P., Price G. D., Price N. J., DeCarli P. S., Clegg R. A. Impact-induced melting and the development of large igneous provinces // *Earth and Planetary Science Letters.* 2002. V. 202. P. 551–561.
6. Glikson A. Y., Vickers J. Asteroid impact connections of crustal evolution // *Australian Journal of Earth Sciences.* 2010. V. 57. P. 79–95.
7. Gluhovskiy M. Z., Kuzmin M. I. Kotuykanskaya koltsevaya struktura: vozmozhnoe svidetelstvo masshtabnogo impaktnogo sobytiya na severe Sibirskogo kratona [The Kotuikan ring structure as possible evidence for a large impact event in the northern Siberian craton] // *Geologiya i geofizika.* 2013. V. 54, N 1. P. 3–26.
8. Nerovich L. I., Bayanova T. B., Kunakkuzin E. L., Bazay A. V., Nekipelov D. A. Novye rezultaty geologo-petrograficheskogo i geohimicheskogo izucheniya rassloennogo massiva Yarva-varaka, Monchegorskii rudnyi rayon [New results of geological-petrographic and geochemical study of layered Jarva-varaka massif, Monchegorsk ore region] // *Trudy Fersmanovskoy nauchnoy sessii GI KNTs RAN.* 2015. V. 12. P. 141–146.
9. Grieve R. A. F. An impact model for the Sudbury structure // *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium: Ontario Geological Survey Special Volume.* 1994. V. 5. P. 119–132.
10. Naldrett A. Dzh. Magmaticheskie sulfidnye mestorozhdeniya medno-nikelevykh i platinometalnykh rud [Magmatic sulfide deposits of copper-nickel and PGM ores]. SPb. : Izd-vo SPbGU, 2003. 487 p.

11. Gucsik A., Koeberl C., Brandstätter F., Reimold W. U., Libowitzky E. Cathodoluminescence, electron microscopy, and Raman spectroscopy of experimentally shock-metamorphosed zircon // *Earth and Planetary Science Letters*. 2002. V. 202. P. 495–509.
12. Gucsik A., Zhang M., Koeberl C., Salje E. K. H., Redfern S. A. T., Pruneda J. M. Infrared and Raman spectra of $ZrSiO_4$ experimentally shocked at high pressures // *Mineral. Mag.* 2004. V. 68. P. 801–811.
13. Smol'kin V. F., Fedotov Zh. A., Neradovskiy Yu. N., Bayanova T. B., Borisova V. V., Glaznev V. N. Rassloennye intruzii Monchegorskogo rudnogo rayona: petrologiya, orudnenie, izotopiya, glubinnoe stroenie [Layered intrusions of the Monchegorsk ore region: petrology, mineralization, isotope features and deep structure]. V 2 ch. Ch. 1. Apatity : KNTs RAN, 2004. 177 p.
14. Dodin D. A., Chernyshev Ya. L., Polferov D. Ya., Tarnovetskiy L. L. Platinometalnye mestorozhdeniya mira [PGM deposits in the world]. T. 1. Kn. 1. Platinometalnye malosulfidnye mestorozhdeniya v ritmichno rassloennykh kompleksakh. M. : Geoinformmark, 1994. 279 p.
15. Wager L. R., Brown G. M. Layered igneous rocks. Edinburgh & London: Oliver & Boyd, 1968. 588 p.
16. Day J., Pearson D. G., Hulbert L. Re-Os isotope and PGE constraints on the origin and evolution of the 1.27 Ga Muskox layered intrusion // *J. Petrol.* 2008. V. 49, N 7. P. 1255–1295.
17. Dawson P., Hargreave M. M., Wilkinson G. R. The vibrational spectrum of zircon ($ZrSiO_4$) // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1971. V. 4. P. 240–256.
18. Hoskin P. W. O., Rodgers K. A. Raman spectral shift in the isomorphous series $(Zr_{1-x}Hf_x)SiO_4$ // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1996. V. 33. P. 1111–1121.
19. Kolesov B. A., Geiger C. A., Armbruster T. The dynamic properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Eur J Mineral.* 2001. N 13. P. 939–948.
20. Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plotze M. Spectroscopic methods applied to zircon // *Zircon. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2003. V. 53. P. 427–467.
21. Presser V., Glotzbach C. Metamictization in zircon: Raman investigation following a Rietveld approach. Part II: Sampling depth implication and experimental data // *Journal of Raman spectroscopy*. 2009. V. 40. P. 499–508.
22. Freeman J. J., Wang A., Kuebler K. E., Joliff B. L., Haskin L. A. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration // *Can. Mineral.* 2008. V. 46. P. 1477–1500.
23. Mernagh T. P., Liu L. Raman spectra from the Al_2SiO_5 polymorphs at high pressure and room temperature // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1991. N 18. P. 126–130.
24. Titorenkova R., Mihailova B., Konstantinov L. Raman spectroscopic study of variably recrystallized metamict zircon from amphibolite-facies metagranites, Serbo-Macedonian massif, Bulgaria // *Canadian Mineralogist*. 2006. V. 44. P. 1357–1366.
25. Nasdala L., Irmer G., Wolf D. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // *Eur. J. Mineral.* 1995. N 7. P. 471–478.
26. Zhang M., Salje E. K. H., Farnan I., Graeme-Barber A., Daniel P., Ewing R. C., Clark A. M., Leroux H. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study // *J. Phys.* 2000. N 12. P. 1915–1925.
27. Stöffler D., Ostertag R., Jammes C., Pfannschmidt G. Shock metamorphism and petrology of the Shergotty achondrite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. V. 50. P. 889–903.
28. Wittmann A., Kenkmann T., Schmitt R. T., Stöffler D. Shock-metamorphosed zircon in terrestrial impact craters // *Meteoritics & Planetary Science*. 2006. V. 41, N 3. P. 433–454.

Сведения об авторах

Каулина Татьяна Владимировна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, д-р геол.-мин. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: kaulina@geoksc.apatity.ru; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, кафедра геологии и полезных ископаемых, профессор

Kaulina T. V. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Dr of Geol. & Miner. Sci., Leading Researcher; e-mail: kaulina@geoksc.apatity.ru; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Department of Geology and Mineral Resources, Professor

Нерович Людмила Ивановна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-мин. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: nerovich@geoksc.apatity.ru; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, кафедра геологии и полезных ископаемых, доцент

Nerovich L. I. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Senior Researcher; e-mail: nerovich@geoksc.apatity.ru; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Department of Geology and Mineral Resources, Associate Professor

Бочаров Владимир Николаевич – Ульяновская ул., 1, г. Санкт-Петербург, Россия, 198504; Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр "Геомодель", специалист; e-mail: bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Bocharov V. N. – 1, Ulyanovskaya Str., St. Petersburg, Russia, 198504; St. Petersburg State University, Resource Centre "Geomodel", Researcher; e-mail: bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Лялина Людмила Михайловна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-мин. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: lialina@geoksc.apatity.ru; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, кафедра геологии и полезных ископаемых, доцент

Lyalina L. M. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Senior Researcher; e-mail: lialina@geoksc.apatity.ru; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Department of Geology and Mineral Resources, Associate Professor

Ильченко Вадим Леонидович – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-мин. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: vadim@geoksc.apatity.ru

I'chenko V. L. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Senior Researcher; e-mail: vadim@geoksc.apatity.ru

Кунаккузин Евгений Леонидович – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник; e-mail: kunakkuzin@geoksc.apatity.ru

Kunakkuzin E. L. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Junior Researcher; e-mail: kunakkuzin@geoksc.apatity.ru

Касаткин Игорь Александрович – Университетский пр., 26, г. Санкт-Петербург, Россия, 198504; Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр "Рентгенодифракционные методы исследования", канд. геол.-мин. наук, вед. специалист; e-mail: igor.kasatkin@spbu.ru

Kasatkin I. A. – 26, Universitetsky Avenue, St. Petersburg, Russia, 198504; St. Petersburg State University, Resource Centre "X-rays diffraction methods", Cand. of Geol. & Miner. Sci., Leading Researcher; e-mail: igor.kasatkin@spbu.ru

T. V. Kaulina, L. I. Nerovich, V. N. Bocharov, L. M. Lyalina,
V. L. Il'chenko, E. L. Kunakkuzin, I. A. Kasatkin

Raman spectra of impact zircons in the Jarva-varaka layered massif (the Monchegorsk ore region, the Kola Peninsula)

Zircon crystals from granophyre norites of the Jarva-varaka massif of the Monchegorsk ore region (the Kola Peninsula) have been studied by means of back-scattered electron (BSE) imaging and Raman spectroscopy. The Jarva-varaka massif according to geological and geochemical data has been compared with the Sudbury structure, for which an impact origin is assumed. Zircon study is stipulated by zircon ability to keep signs of shock metamorphism even under granulite-facies conditions, thus it can be used for identification of ancient impact structures. BSE images reveal complicated internal texture – darker central domains (cores) and light rims without texture. Mineral inclusions in zircon are represented by sillimanite and plagioclase which indicates that the studied zircon grains were inherited from the host aluminous gneisses. Zircon crystals show variation of Raman spectra from the core of crystals with typical zircon Raman pattern to complete absence of spectral bands in the marginal parts and rims. Mineral inclusions in zircon rims also have no Raman spectra. Such patterns may be associated with the transformation of crystalline zircon (and mineral inclusions in it) to diaplectic glass under the influence of shock metamorphism, core domains were screened by rims and thus preserved their structure. The received data suggest the participation of the meteorite impact in the formation of the Jarva-varaka massif that requires further investigation.

Key words: zircon, Raman spectroscopy, impacts, shock metamorphism, Monchegorsk ore region.