

**Оловоносные метасоматиты месторождения Моховое в пределах гранитоидов Бамбукойского комплекса (Западное Забайкалье): петрография, геохронология, изотопные характеристики Sr, Nd, Pb**

**Абушкевич В.С., Ларин А.М.**

ИГГД РАН, Санкт-Петербург, Россия, [v.s.abushkevich@ipgg.ru](mailto:v.s.abushkevich@ipgg.ru)

*На основе детального петрографического и изотопно-геохимического (Rb-Sr, Sm-Nd, Pb-Pb изотопные системы) изучения оловоносных метасоматитов месторождения Моховое в пределах Бамбукойского комплекса (Западное Забайкалье) и связанной с ними рудной минерализации установлена многостадийность проявления метасоматических процессов в пределах конкретного месторождения, выявлены временные рамки проявления метасоматических процессов и возраста формирования рудной минерализации (касситерит, магнетит). Опираясь на сопоставления изотопных характеристик Sr, Nd, Pb исследуемых пород и минералов сделаны предположения о степени мантийно-корового взаимодействия при формировании рудной минерализации и вмещающих метасоматитов, показано воздействие различных источников на разных этапах проявления метасоматического процесса.*

*On the basis of detailed study of petrographic and isotopic-geochemical (Rb-Sr, Sm-Nd, Pb-Pb isotopic system) of tin-bearing metasomatites of Mokhovoye deposit within Bambukoyskiy complex (Western Transbaikalia) and related ore mineralization, multistage manifestations of metasomatic processes within a specific deposit was found, the timing of metasomatic processes manifestations and age of formation of ore mineralization (cassiterite, magnetite) was revealed. Based on the comparison of isotope characteristics of Sr, Nd, Pb study of rocks and minerals, assumptions about the degree of mantle-crust interaction in the formation of ore mineralization and host metasomatites were made, the effect of different sources at different stages of manifestation of the metasomatic process was shown.*

Одной из важнейших фундаментальных проблем современной геологической науки и, в частности, изотопной геохимии, является выявление источника рудной минерализации, как правило, ассоциирующей с гранитоидами, степени мантийно-корового взаимодействия при ее формировании, а также характера генетических связей с гранитоидным магматизмом. В настоящем исследовании нами предпринята попытка подойти к решению этой проблемы на примере всестороннего (петрографического, геохронологического, изотопно-геохимического) изучения оловоносной минерализации и вмещающих ее многостадийных метасоматитов, развитых в пределах гранитоидов Бамбукойского комплекса (Западное Забайкалье).

**Петрография.** На основе детального петрографического изучения установлено, что породы месторождения Моховое, вмещающие касситеритовое оруденение, представляют собой метасоматиты многостадийного развития: (1) карбонат-магнетитовые метасоматиты; (2) калиевополевошпатовые метасоматиты; (3) альбититы. Завершающим этапом, с которым, вероятно, связано касситеритовое оруденение, явилось гидротермально-метасоматическое преобразование, выраженное в окварцевании и серицитизации (4).

(1). Наиболее ранними из метасоматитов следует признать, вероятно, карбонат-магнетитовые метасоматиты, в которых на фоне неравномернозернистого карбоната отмечаются обильные радиально-лучистые сростки полных псевдоморфоз микрозернистого магнетита по длиннопризматическим радиально-лучистым формам (вероятно, по метасоматическому амфиболу актинолит-тремолитового ряда), размером 0,5-2,5мм по длинной стороне при ширине 0,05-0,1мм. Количество магнетита до 70-80%.

(2). Реликты карбонат-магнетитовых псевдоморфоз отмечаются на фоне метасоматического калиевого полевого шпата, замещающего на следующем этапе метасоматоза другие минеральные образования с практически полным уничтожением исходных структурно-текстурных особенностей материнской породы. Калиевополевошпатовые метасоматиты характеризуются в основном крупнозернистыми структурами, размеры индивидов варьируют от 1 до 3мм.

(3). Следующим этапом метасоматических преобразований явилась альбитизация, практически полностью уничтожившая калиевополевошпатовую составляющую, при этом сохранились реликты более ранних карбонат-магнетитовых псевдоморфоз по длиннопризматическим формам, что определило неоднородную текстуру пород. Метасоматический шахматный альбит образует порфиробласты, размером 3-5мм, погруженные в более мелкозернистую основную ткань, состоящую из агрегата табличевидных индивидов альбита, размеры которых варьируют от 0,3 до 1,5мм.

(4). Последующие гидротермально-метасоматические преобразование породы выразились в широком развитии кварца и серицита, в основном в области трещинок и ослабленных зон. При усилении процессов метасоматоза породы превращаются в кварц-серицитовые метасоматиты; при этом во многих участках сохраняются реликты карбонат-магнетитовых псевдоморфоз и происходит нарастание неравномерно окрашенного оранжево-желтого касситерита на эти псевдоморфозы. Касситерит, генетически связанный с серицитом и кварцем, образует, как правило, хорошо оформленные зерна, размером 0,01-0,3мм.

Таким образом, на основе детального петрографического изучения метасоматитов месторождения Моховое выявлено, по меньшей мере, три этапа метасоматического преобразования исходных пород, завершающееся гидротермально-метасоматическим процессом, который определил металлогеническую специализацию объекта.

**Геохронология.** Задача оценки возраста метасоматитов сводилась к определению возраста исходного или наиболее раннего метасоматического процесса и позднего кварц-серицитового. Важным этапом проведения изотопных исследований явилось определение возраста формирования рудной минерализации (касситерит, магнетит) метасоматитов

месторождения Моховое. Для решения поставленных задач были применены Rb-Sr и Sm-Nd методы датирования на породном и минеральном уровне.

Наиболее древние значения возраста для метасоматитов зафиксированы при изучении Sm-Nd изотопной системы. Так, фигуративные точки составов, отвечающие валовым пробам изучаемых пород, образуют эрохрону с возрастом  $602 \pm 64$ Ma (рис. 1). Полученный возраст близок (в пределах погрешности) к возрасту формирования собственно гранитоидов Бамбукойского комплекса ( $727 \pm 22$  Ma) и, вероятно, отражает возраст образования наиболее ранних типов метасоматитов. При изучении Rb-Sr изотопной системы рассматриваемых пород фигуративные точки составов, отвечающие валовым пробам метасоматитов, образуют эрохрону с возрастом  $276 \pm 25$ Ma (рис. 2).

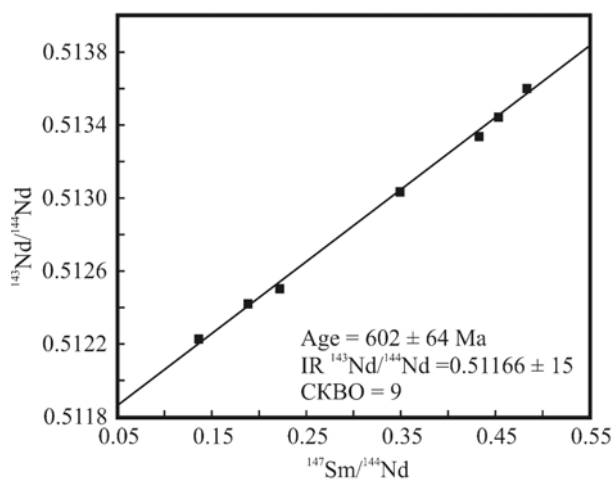


Рис. 1. Диаграмма в координатах  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  -  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  демонстрирует эрохрону для валовых проб оловоносных метасоматитов (м-е Моховое).

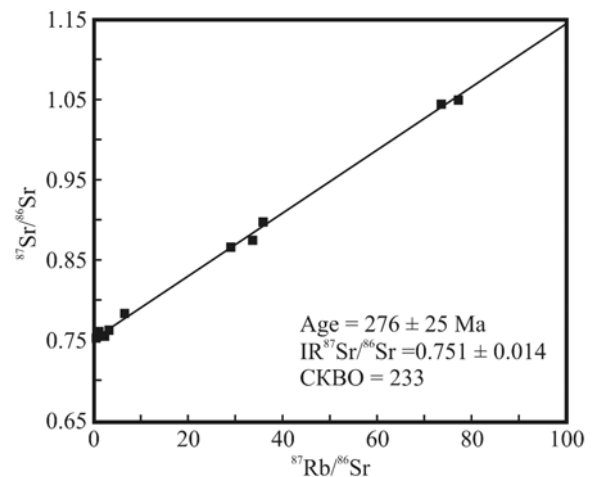


Рис. 2. Диаграмма в координатах  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  -  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  демонстрирует эрохрону для валовых проб оловоносных метасоматитов (м-е Моховое)

Полученный возраст, вероятно, соответствует наиболее позднему термальному процессу в пределах изучаемого региона и отвечает времени завершающего этапа преобразования пород – гидротермально-метасоматической проработке, с которой, вероятно, связано продуктивное касситеритовое оруденение. Важно заметить, что тот же возраст, в пределах погрешности, а именно 280Ma фиксируется на минеральном уровне в гранитоидах Бамбукойского комплексов.

Геохронологические исследования рудной минерализации (касситерит, магнетит) метасоматитов показали, что фигуративные точки составов, отвечающие пробам касситеритов, соответствуют изохронной модели и определяют возраст его формирования в интервале  $295.9 \pm 6.2$  Ma, при  $\text{IR}(\text{Sr}) = 0.74127 \pm 13$  и  $\text{СКВО} = 1.4$  (рис. 3). Сходный возраст формирования касситеритов (в пределах погрешности) демонстрирует Sm-Nd метод датирования ( $313 \pm 21$  Ma, при  $\text{IR}(\text{Nd}) = 0.512065 \pm 47$  и  $\text{СКВО} = 0.78$ ) (рис. 4).

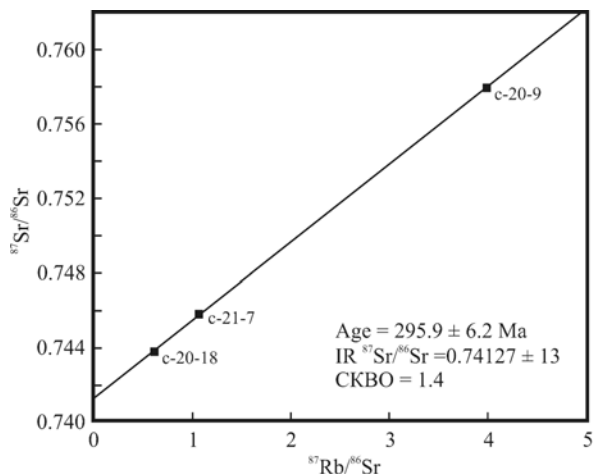


Рис. 3. Диаграмма в координатах  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  -  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для касситеритов из оловоносных метасоматитов (м-е Моховое)

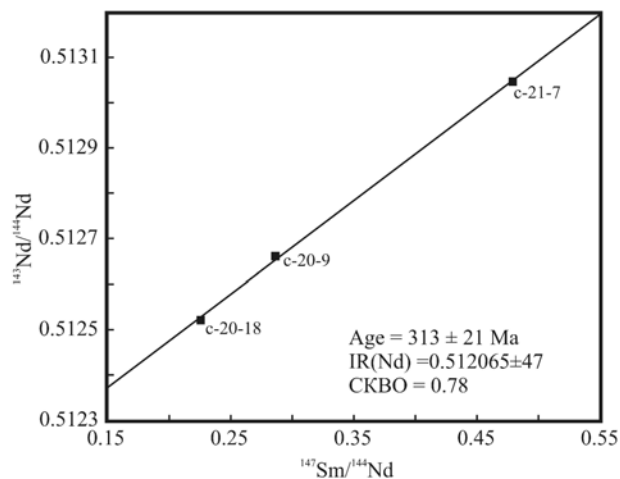


Рис. 4. Диаграмма в координатах  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  -  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  для касситеритов из оловоносных метасоматитов (м-е Моховое)

Установленные значения возраста формирования касситерита на основе изучения двух изотопных систем утверждают связь касситеритовой минерализации с поздним гидротермально-метасоматическим этапом преобразования пород и окончательно устанавливают возраст этого процесса. В свою очередь, фигуративные точки составов магнетитов образуют эрохрону с возрастом в интервале  $293 \pm 17$  Ма (рис. 5). Учитывая, что магнетитовый метасоматоз относится к наиболее раннему метасоматическому процессу, неполное переуравновешивание Rb-Sr изотопной системы магнетитов вполне допустимо. Однако, при исследовании Sm-Nd изотопной системы фигуративные точки составов, отвечающие магнетитам, указывают на соответствие изохронной модели и определяют возраст формирования в интервале  $484 \pm 17$  Ма, при  $\text{IR}(\text{Nd}) = 0.511746 \pm 40$  и  $\text{СКВО} = 0.26$  (рис. 6).

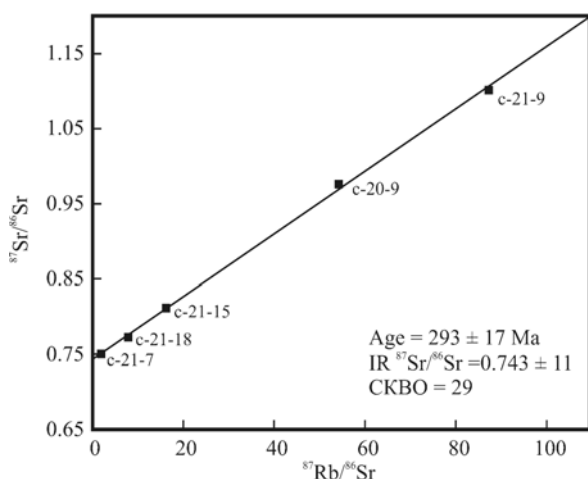


Рис. 5. Диаграмма в координатах  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  -  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для магнетитов из оловоносных метасоматитов (м-е Моховое)

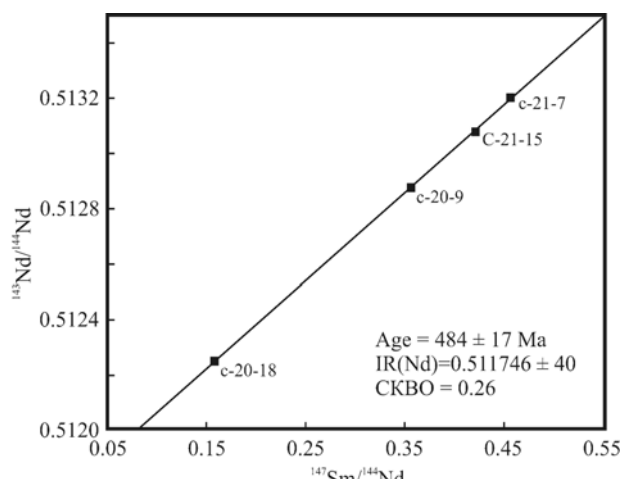


Рис. 6. Диаграмма в координатах  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  -  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  для магнетитов из оловоносных метасоматитов (м-е Моховое)

Полученный ранее возраст  $602 \pm 64$  Ма для валовых проб метасоматитов, вероятно, отражает неполное переуравновешивание Sm-Nd изотопной системы при начальном этапе метасоматических преобразований (карбонат-магнетитовые метасоматиты) или фиксирует наиболее ранний этап – амфиболлизацию. Выявленный возраст формирования магнетита,

вероятно, указывает на время проявления первого этапа метасоматоза и образование карбонат-магнетитовых метасоматитов. Поскольку последующие метасоматические преобразования были низкотемпературным, Sm-Nd изотопная система магнетитов оставалась закрытой.

**Изотопная геохимия.** Впервые нами была предпринята попытка подойти к решению проблемы выявления источников и степени мантийно-корового взаимодействия при формировании оловоносных метасоматитов. Проведенные изотопные исследования (Sr, Nd, Pb) выявили следующие особенности:

- метасоматиты характеризуются высокими первичными отношениями стронция  $0.751 \pm 0.014$ , что в совокупности с изотопными характеристиками Nd, а именно, отрицательным значением величины  $\epsilon Nd(600)$  (-2.7 – -4.2), указывает на существенно коровую природу агентов, воздействующих на породу;

- с другой стороны, следует отметить аномально высокие значения  $^{147}Sm/^{144}Nd$  отношения (0.1886-0.4591) как для рудных минералов, так и для породы в целом, указывающее, вероятно, на воздействие ювенильного источника. Подобные аномальные значения фиксируются в редкометальных гранитах мезозойского возраста на территории Забайкалья и ряде других редкометальных провинций фанерозоя [1, 2]. Следует отметить, что рудные минералы характеризуются большей деплетированностью по Nd и Sr, чем вмещающие их метасоматиты;

- исследование Pb-Pb изотопной системы полевых шпатов метасоматитов выявило неоднородность источников последних (рис. 7). Из рисунка видно, что фигуративные

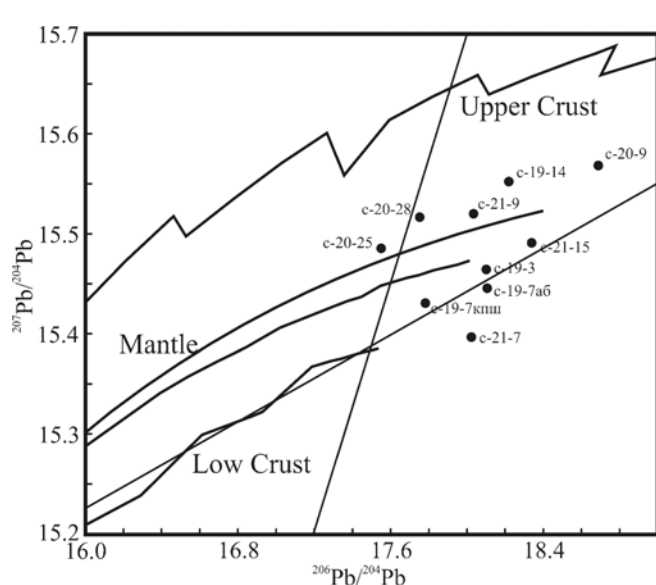


Рис. 7. Диаграмма в координатах  $^{206}Pb/^{204}Pb$  -  $^{207}Pb/^{204}Pb$  для калиевых полевых шпатов оловоносных метасоматитов месторождения Моховое (Бамбукойский гранитный комплекс).

точки составов, отвечающие полевым шпатам из различных типов метасоматитов, занимают обособленное положение. Так, альбититы соответствуют в большей степени нижнекоровому источнику, в то время как калиевополевошпатовые метасоматиты фиксируют среднее положение между мантийным и верхнекоровым источником. Таким образом, учитывая многостадийность и

разновременность проявления метасоматических процессов, можно, вероятно, говорить о различных источниках воздействующего на породы вещества на разных этапах метасоматических преобразований.

Таким образом, на основе петрографического и изотопно-геохимического изучения оловоносных метасоматитов месторождения Моховое и связанной с ними рудной минерализации установлена многостадийность проявления метасоматических процессов, выявлены временные рамки проявления метасоматических процессов и возраста формирования рудной минерализации, показано воздействие различных источников на разных этапах метасоматоза. При этом, вероятно, наиболее поздний этап метасоматических преобразований, с которым связано оловянное оруденение, обусловлен нижнекоревым источником.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №09-05-01222)*

1. *Абушкевич В.С., Сырицо Л.Ф.* Изотопно-геохимическая модель формирования Li-F гранитов Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье. СПб: Наука, 2007. 147 с.

2. *Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Абушкевич В.С. и др.* Геохимия ультракалиевых риодацитовых магм из ареала Орловского массива Li-F гранитов в Восточном Забайкалье на основании изучения расплавных включений в кварце // Петрология. 2008. Т.16. №3. С.317-330.

**Изотопно-геохимическая характеристика органического вещества и нефтей олигоцен-миоценовых отложений Западного борта Южно-Каспийской впадины****Бабазаде А.Н., Аббасова С.В.**ИГ НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан,  
[afshan\\_babazade@yahoo.com](mailto:afshan_babazade@yahoo.com); [sabinaabbasova@yahoo.com](mailto:sabinaabbasova@yahoo.com)**Введение**

Территория Азербайджана геологически представлена межгорной Куринско-Южно-Каспийской впадиной, окаймленной с севера горным массивом Б. Кавказа, с юга – М. Кавказа и Талыша. Эти горные массивы, являясь поставщиками осадков в морской палеобассейн, играли важную роль в формировании его осадочного разреза и геохимической характеристики ОВ пород. Изучение УВ потенциала слагающих их пород и их производных-нефтей, имеет важное научное и практическое значение. В этой связи, в данном сообщении, на основании сравнительного анализа рассматриваются закономерности изменения вдоль западного борта Южно-Каспийского бассейна (ЮКБ) УВ потенциала нефтегазоматеринских олигоцен-миоценовых пород и изотопно-геохимическая характеристики нефтей.

**Методика и объем исследований**

УВ потенциал пород и зрелость органического вещества (ОВ) оценивался на основании данных программированного пиролиза на приборе LECO TНА–200.

Содержание в породах суммарного содержания ОВ (ТОС) определялся на приборе LECO CS 444 после удаления карбонатной части предварительно раздробленной породы. При определении типа пород были использованы также результаты оптического исследования ОВ пород.

Всего было исследовано около 110 образцов пород с 8 естественных обнажений Б. Кавказа и Талыша.

Образцы нефти были подвергнуты комплексным изотопно-геохимическим исследованиям: газ-хроматографическим, хроммасспектрометрическим (биомаркерным) и изотопным, выполненным в компании Амоко.

**Результаты исследования**

Как показано на приведенном схематическом рисунке 1 отмечается отчетливое уменьшение количественных геохимических параметров ОВ (ТОС и  $S_1+S_2$ ) с севера (ЮВ окончание Б.Кавказа) на юг (Талыш).

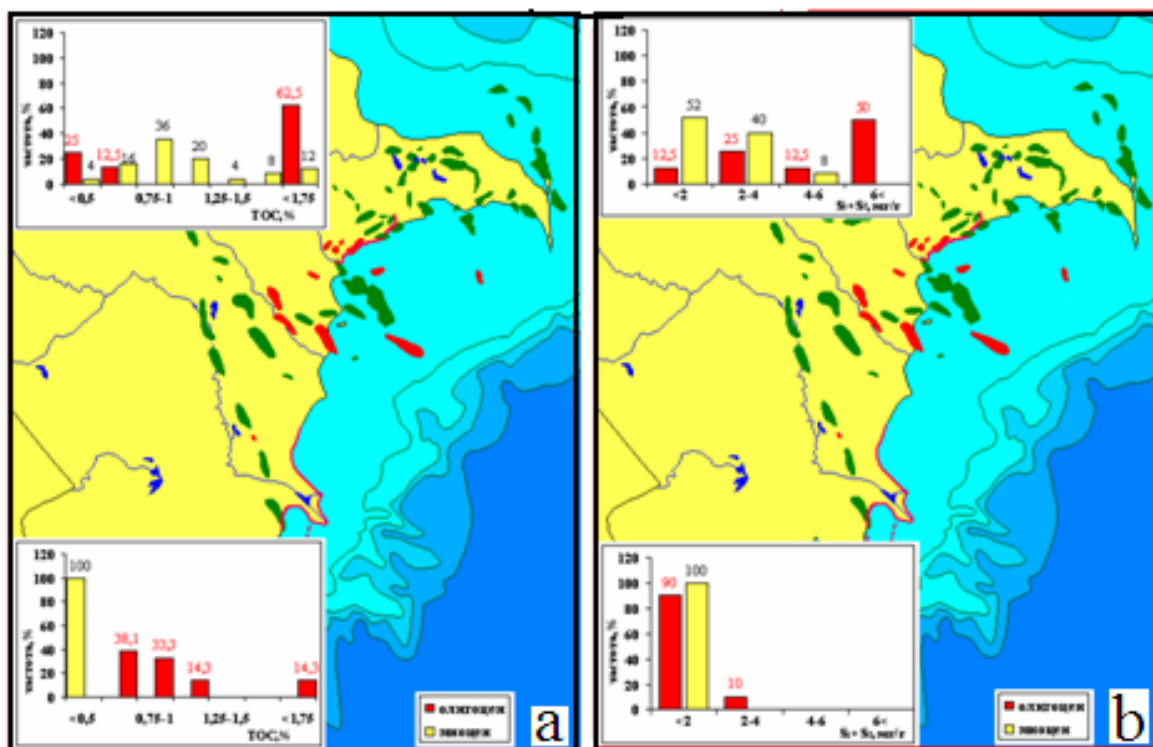


Рис.1 Изменение содержания ТОС (а) и генерационного потенциала ( $S_1+S_2$ ) (б) олигоценых и миоценовых пород Б.Кавказа (наверху) и Талыша (внизу)

Сравнение качества ОВ олигоценых и миоценовых пород Б. Кавказа и Талыша на основании значений Водородного Индекса (HI) показывает, что с севера на юг происходит смена нефтегазопродуцирующих свойств, как олигоценых, так и миоценовых пород преимущественно газопродуцирующими свойствами (значения HI на Талыше  $< 200$ ).

Выявленный характер изменения в пространстве качества ОВ находит свое подтверждение и по результатам оптических его исследований (рис.2). ОВ как миоценовых, так и олигоценых пород Талыша характеризуется преимущественно (до 60-75%) континентальным типом, то время как ОВ пород Б.Кавказа того же возраста представлен преимущественно (до 85-90%) морской составляющей.

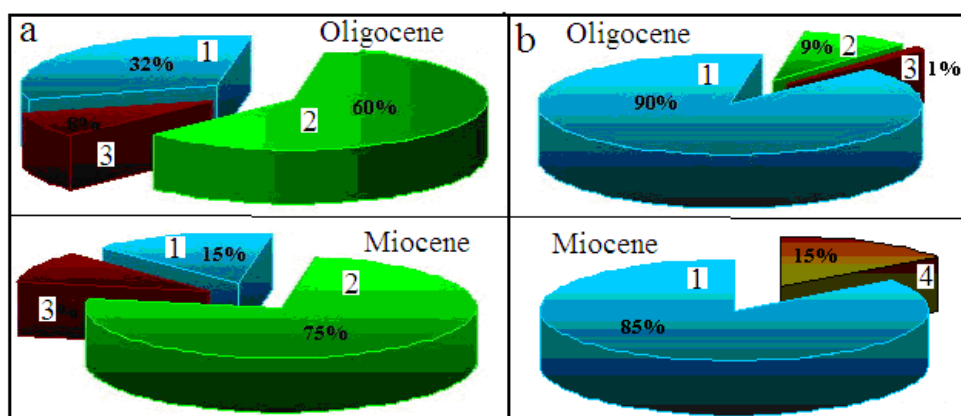


Рис. 2 Круговые диаграммы, отражающие результаты оптического изучения ОВ олигоценых и миоценовых пород Талыша (а) и Б.Кавказа (б): 1-морское ОВ; 2-4 – континентальное ОВ: 2-растительное; 3-древесное; 4-растительное/древесное.



В направлении от Б.Кавказа к Талышу наблюдается увеличение степени преобразованности ОВ, как миоценовых, так и олигоценовых пород, которое было оценено по показателю пиролиза пород –  $T_{max}$  (рис.3). Это возможно связано с влиянием на Талыше эоценового вулканизма. Этим, видимо, объясняется и более высокие температуры минеральных источников на Талыше, в сравнении с таковыми на Б.Кавказе [1].

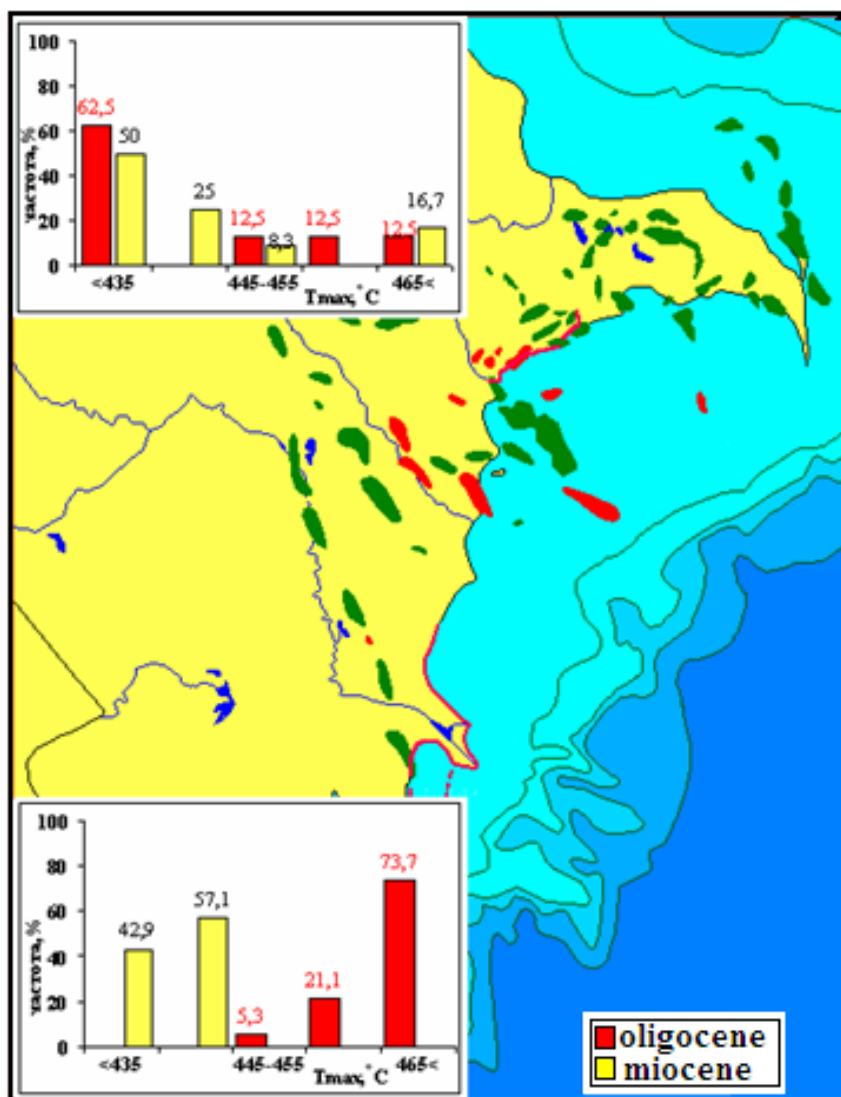


Рис.3 Изменение степени преобразованности ОВ (по  $T_{max}$ ) олигоценовых и миоценовых пород Б.Кавказа и Талыша

Согласно газохроматографическому анализу, нефти Талыша, как неизмененные вторичными процессами (Агдаш), так и биодegradированные (Гасанли) (рис. 4).

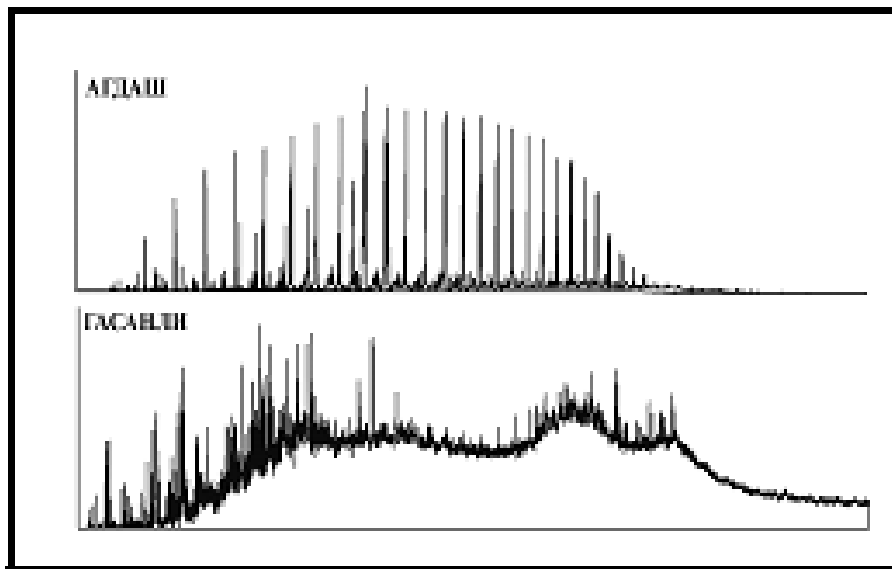


Рис. 4. Диаграмма распределения в нефтях Агдаш и Гасанли нормальных и изо-алканов

Несмотря на это, по изотопному составу углерода оба исследованных образца нефтей генетически сходны и имеют, вероятнее всего, единый источник. Этот вывод подтверждается и результатами хроматометрического анализа нефтей.

Прогноз возможного стратиграфического источника нефтей Талыша был осуществлен с использованием ранее составленной диаграммы корреляции ИСУ насыщенной и ароматической фракций нефтей и экстрактов пород ЮВ окончания Б.Кавказа и прилегающей акватории Каспия [2]. Положение образцов нефтей Талыша на этой диаграмме (рис. 5) позволило прийти к выводу, что эти нефти являются производными миоценовых отложений.

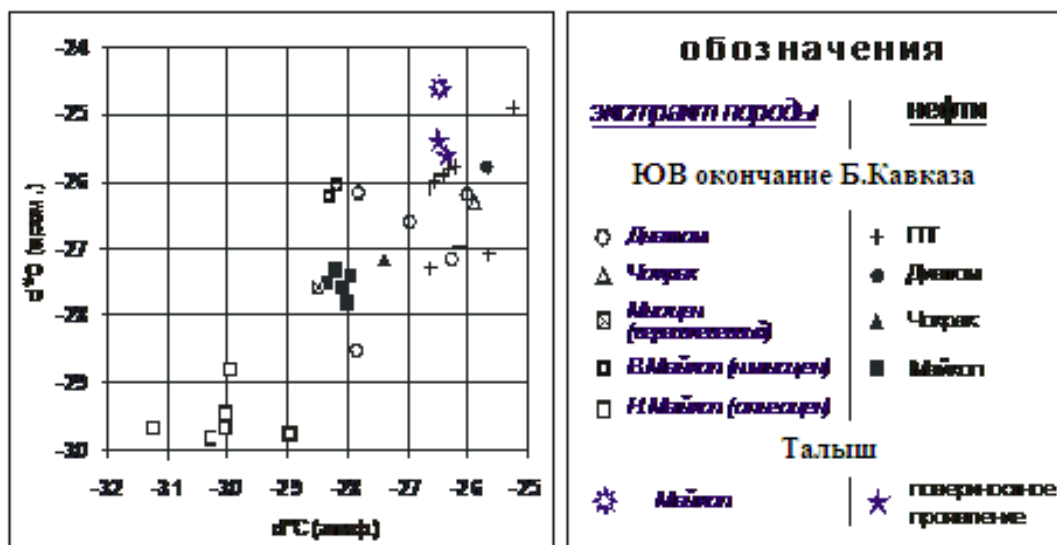


Рис. 5. Корреляция ИСУ насыщенной и ароматической фракций нефтей и экстрактов пород ЮВ окончания Б.Кавказа и прилегающей акватории Каспия, а также Талыша

1. *Feyzullayev A.A., Abbasova S.V.* The peculiarities of geothermal and geochemical fields of Talysh. Proceedings of V Azerbaijan International Geophysical Conference «Geodynamics and hydrocarbon potential of deeply buried reservoirs through geophysical studies». Baku. 2004. A1, p. 141-143

2. *Feyzullayev A.A., Guliyev I.S., Tagiyev M.F.* Source potential of the Mesozoic-Cenozoic rocks in the South Caspian Basin and their role in forming the oil accumulations in the Lower Pliocene reservoirs, *Petroleum Geoscience*. 2001. V.7, No.4, p.409-417.

**Базитовый магматизм Западного Забайкалья: возраст, геохимические и изотопные данные****Бадмацыренова Р.А.**ГИН СО РАН, Улан-Удэ, Россия, [brose@gin.bscnet.ru](mailto:brose@gin.bscnet.ru)

*Проведено геохимическое и изотопное исследование габброидов. Породы Арсентьевского и Оронгойского массивов обогащены LREE относительно HREE, обогащены Sr, Ba, Nb, Ta, Ti и обеднены Zr, Hf. Sr-Nd изотопные соответствуют мантийному источнику EM-II. К настоящему времени получены убедительные изотопно-геохронологические данные о том, что габброидные массивы этого региона сформировались в позднем палеозое.*

*Geochemical and isotopic studies of the gabbroids were carried out. The rocks of the Arsenyev and Orongoi intrusions are enriched in LREE relative to HREE, and exhibit the positive Sr, Ba, Nb, Ta, Ti and negative Zr, Hf anomalies. The Sr-Nd isotopic data suggests about the involvement of EM-II mantle source. By present, the reliable isotope-geochronological data that the gabbroid massifs in the region formed in the Late Paleozoic have been obtained.*

Массивы габбро-сиенитового формационного типа широко распространены в структурах Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП): когтахский комплекс кузнецкого Алатау, гутарский комплекс Восточного Саяна, зубовский комплекс Тувы, массивы Западной Монголии и др. [2]. В Западном Забайкалье к этому формационному типу относится Арсентьевский и Оронгойский массивы, входящие в монотойский интрузивный комплекс [1].

Габброиды Западного Забайкалья характеризуются высокими концентрациями Sr, Ba, Nb, Ta, Zr, Hf. Для наиболее меланократовых прослоев (обогащенных Fe) в габбро наблюдается увеличение содержания Mn, Ni. Наоборот, для лейкократовых прослоев наиболее характерны микроэлементы Sr и Ba, входящие в состав полевого шпата. Для рудных габброидов характерны высокие концентрации Sr, Ba и широкий диапазон содержаний Zr (4-640 ppm), Hf (0.62-25 ppm), Nb (1.5-90 ppm) и Ta (0.03-10 ppm).

В габброидах Арсентьевского и Оронгойского массивов наблюдаются более высокие концентрации Ba и Sr относительно базальтов островных дуг и океанических островов, а также более низкие содержания Rb, Cs, Th, U, Nb, Ta, Zr и Hf по сравнению с базальтами океанических островов.

Первичные  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  отношения для пород Арсентьевского и Оронгойского массивов обладают составами, обогащенными, относительно деплетированной мантии, радиогенным стронцием ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  – до 0.7055) и имеющими значения  $\epsilon\text{Nd}$  -2.01. Изотопные составы близки к CHUR, соответствуют мантийному источнику EM-II и ложатся в поле базальтов островов Кергелен [6]. Повышенные начальные отношения

изотопов стронция ( $I_{Sr} = 0.70572$ ) не могут трактоваться как признак ассимиляции основными магмами корового материала, поскольку такие значения обычны для основных пород повышенной щелочности [3].

Изотопно-геохимические данные для пород массива отвечают производным щелочно-базальтовых магм, связанных с палеозойским мантийным плюмом. Об этом свидетельствуют высокие содержания щелочей, титана, фосфора, бария, стронция, легких РЗЭ, фтористая специализация расплава, которая фиксируется по апатиту и флогопиту. Присутствие же субдукционных меток на мультиэлементных диаграммах, которые выражаются в минимумах по Nb, обусловлено взаимодействием мантийного плюма [7] с литосферной мантией [5], образовавшейся на раннем островодужном этапе формирования земной коры данного региона [6].

Габброиды Арсентьевского массива датированы локальным U-Pb методом по цирконам (SHRIMP-II, ЦИИ ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского), отобранным из габбро расслоенной серии. Возраст составляет  $279 \pm 2$  млн. лет (СКВО=0.002). В работах Б.А. Литвиновского и др. приводятся Rb-Sr изохронные определения возраста гранитоидов бичурского комплекса: 268, 275, 277, 287, 289 млн. лет, отвечающие перми [4]. Позднепермский возраст пород бичурского комплекса установлен на основании эруптивных контактов их с ниже- и верхнепермскими вулканитами унгуркуйской и тамирской свит, а с другой стороны - прорыванием щелочными сиенитами куналейского комплекса раннего триаса. Более того, развитые в районе массива крупнозернистые щелочные сиениты имеют сходство с подобными породами бичурского комплекса (сиреневая окраска, присутствие из темноцветных минералов крупнозернистого биотита, а также некоторые общие геохимические черты). На основании этих датировок массив отнесен к первой фазе бичурского комплекса. В.В. Ярмолюком был определен возраст Оронгойского массива Ag-Ag методом по амфиболу (устное сообщение). Был получен возраст  $278,8 \pm 1,7$  млн. лет. Учитывая все ошибки, можно говорить, что формирование комплекса произошло около 280 млн. лет.

1. *Богатилов О.А.* Петрология и металлогения габбро-сиенитовых комплексов Алтае-Саянской области. - М.: Наука, 1966. - 240 с.

2. *Изох А.Э., Богнибов В.И., Поляков Г.В., Мельгунов М.С.* Геохимические особенности и геодинамические условия формирования высокотитанистых габброидов Центрально-Азиатского складчатого пояса // Докл. РАН, 1998. Т. 360. № 5. - С. 360-362

3. *Литвиновский Б.А., Занвилевич А.Н.* Направленность изменения химических составов гранитоидных и основных магм в процессе эволюции Монголо-Забайкальского подвижного пояса // Геология и геофизика, 1998. Т. 39 (2). - С. 157-177.

4. *Литвиновский Б.А., Посохов В.Ф., Занвилевич А.Н.* Необычные рубидий-стронциевые данные о возрасте двух эталонных щелочно-гранитоидных массивов Забайкалья // Геология и геофизика, 1995, т. 36, № 12. - С. 65-72.

5. *Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Кузьмин М.И.* Северо-Азиатский суперплюм в фанерозое: магматизм и глубинная геодинамика // Геотектоника, 2000. № 5. – С. 3-29.

6. *Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Ковач В.П. и др.* Ранние стадии формирования Палео-Азиатского океана: результаты геохронологических, изотопных и геохимических исследований позднерифейских и венд-кембрийских комплексов Центрально-Азиатского складчатого // Докл. РАН, 2006. Т. 410. № 5. - С. 657-662.

7. *Maruyama Sh.* Plume tectonics // J. Geol. Soc. Japan, 1994. V. 100. - P. 24-49.

8. *Zindler A., Hart S.R.* Geochemical geodynamics // Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1986. V. 14. - P. 493-571.

**Методика изучения природных вариаций содержания  $^{234}\text{U}$  на основе применения метода MC-ICP-MS**

**Баранова А.Н., Чернышев И.В., Чугаев А.В., Голубев В.Н.**

ИГЕМ РАН, Москва, Россия, baranova.arina@gmail.com

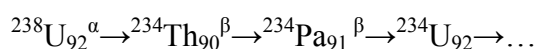
*Изучение природных вариаций содержания  $^{234}\text{U}$ , направленное на расшифровку хронологии современных процессов, а также определение условий миграции и концентрирования  $\text{U}$  в геологической среде, является одним из важных направлений в изотопной геологии. Развитие этого направления долгое время сдерживалось методическими сложностями проведения такого рода исследований, прежде всего, трудностями масс-спектрометрического анализа  $\text{U}$ . В настоящем докладе обсуждается методика высокоточных измерений изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ , а также результаты изучения содержания малораспространенного изотопа  $^{234}\text{U}$  в трещинных водах и породах Тулукуевского карьера, расположенного в пределах крупнейшего в России Стрельцовского урановорудного района (Восточное Забайкалье).*

*One of the important trends in isotope geology is searching for natural variations in  $^{234}\text{U}$  abundance. The aim of the studies is deciphering contemporary processes chronology, as well as determination of uranium migration peculiarities and conditions of its accumulation. Until recently investigations of this type were limited by methodological difficulties, especially by problems of uranium mass-spectrometry analysis. In this report we discuss a method of  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$  precise measurement with MC-ICP-MS and our data on  $^{234}\text{U}$  abundance in meteoric water and rocks of Tulukuevsky Quarry located within largest Russian Streltsovsky uranium ore field (Eastern Transbaikalia).*

Изучение U-Pb изотопной системы занимает важное место в современных геохронологических и изотопно-геохимических исследованиях. Одно из актуальных направлений в этих исследованиях - изучение вариаций изотопного состава урана в различных природных объектах с целью датирования молодых (менее 1 млн. лет) процессов и определения условий миграции и концентрирования урана в геологической среде.

Изотопный состав естественного урана определяется присутствием трех изотопов -  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , последний из которых имеет наибольшее распространение (около 99.27%). Интерес представляет изучение вариаций содержания малораспространенного изотопа  $^{234}\text{U}$  в природном уране.

Малораспространенный  $^{234}\text{U}$  - чувствительный индикатор состояния радиоактивного равновесия и процессов миграции радионуклидов в ряду распада  $^{238}\text{U}$ :



Неравновесное соотношение между  $^{238}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$  было обнаружено еще в 50-е гг. XX в. и с тех пор является объектом изотопных исследований с применением методов альфа-спектрометрии, а также термоионизационной масс-спектрометрии. Нарушение радиоактивного равновесия между  $^{238}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$  объясняется, главным образом, эффектом

Сцилларда – Чалмерса [1]. Этот эффект состоит в том, что атомы  $^{234}\text{U}$  за счет энергии ядер отдачи, возникающих при распаде  $^{238}\text{U}$ , смещаются относительно первоначального положения  $^{238}\text{U}$  в кристаллической решетке урансодержащей фазы и, попадая в дефекты кристаллической решетки, при контакте с флюидной фазой легче выщелачиваются из минерала. По причине малой распространенности  $^{234}\text{U}$  (менее 0.0054 %) измерение изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  относится к одной из сложнейших задач масс-спектрометрического анализа.

В настоящем докладе рассматривается методика высокоточного изотопного анализа урана, базирующаяся на применении метода MC-ICP-MS, а также полученные на ее основе результаты изучения содержания малораспространенного  $^{234}\text{U}$  в метеорных водах и горных породах на примере Тулукуевского карьера (Восточное Забайкалье). Данная методика разработана в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NEPTUNE (Германия, ThermoFinnigan).

При разработке методики использованы два образца урана с естественным изотопным составом: УЕ-1 и С-85/67. Оба образца выделены из массивного настурана соответственно с урановых гидротермальных месторождений Чаули (Узбекистан) и Стрельцовское (Россия). Для образца УЕ-1 величины изотопных отношений  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  были установлены ранее с помощью метода TIMS [2].

К одному из существенных факторов, влияющих на правильность измеряемых значений изотопных отношений урана, относится изотопическая чувствительность масс-спектрометра, которую в изотопных масс-спектрометрах принято оценивать по соотношению интенсивностей ионных токов в области 237 М/е и  $^{238}\text{U}^+$ . В заданных условиях для масс-спектрометра NEPTUNE эта величина составляет около  $3 \times 10^{-6}$ , что всего в 1.5 раза хуже, чем для современных TIMS. На рисунке 1 представлен масс-спектр урана образца УЕ-1, зарегистрированный на центральном коллекторе Фарадея. Из него видно, что интенсивности ионного тока в области массы 233 находятся на уровне шума электрометрического усилителя, тогда как в области 236, 237 и 239 М/е присутствуют ионные токи. Установлено, что ионные токи на этих массах обусловлены: на 236 и 239 М/е гидридными ионами  $^{235}\text{UH}^+$  и  $^{238}\text{UH}^+$  соответственно, а на 237 М/е – фоновыми токами рассеянных ионов от пика  $^{238}\text{U}^+$ .



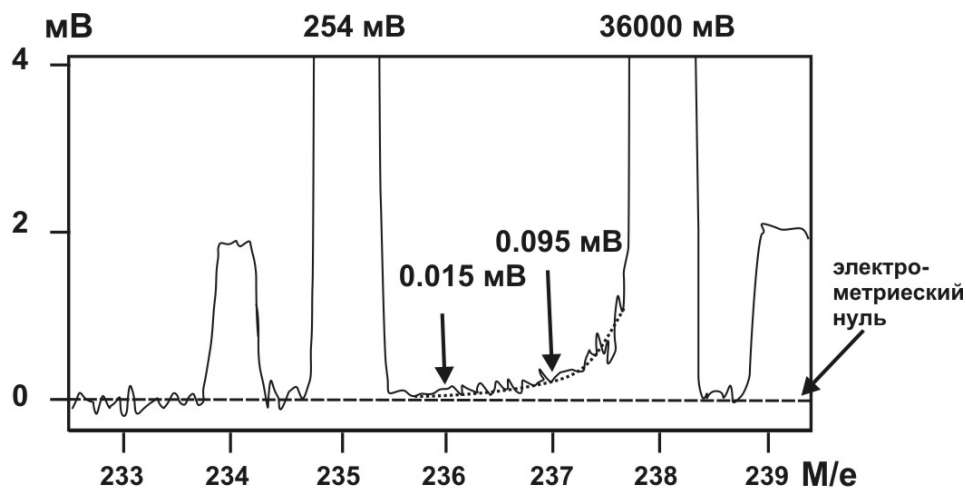


Рисунок 1. Масс-спектр урана, полученный при сканировании на центральном коллекторе Фарадея при интенсивности пика  $^{238}\text{U}^+$  около  $3.6 \times 10^{-10}$  А (или 36 В) на MC-ICP-MS NEPTUNE.

Очевидно, что для получения правильных значений отношений  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  необходимо оценить вклад фоновых токов рассеянных ионов от  $^{238}\text{U}^+$  в интенсивность пиков  $^{234}\text{U}^+$  и  $^{235}\text{U}^+$ , а также вклад фоновых токов рассеянных ионов от  $^{235}\text{U}^+$  в интенсивность пика  $^{234}\text{U}^+$ . Показано, что единственным значимым фоновым сигналом, который необходимо учитывать в конкретных условиях проведения анализа при измерении интенсивности ионного тока изотопа  $^{234}\text{U}^+$ , является фоновый ток рассеянных ионов от  $^{235}\text{U}^+$ .

В процессе анализа изотопного состава урана вычислялись следующие отношения: измеренное  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  и нормированные  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Нормирование измеренных отношений  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  по опорному  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 7.252 \times 10^{-3}$  проводилось при измерении каждого спектра с использованием экспоненциального закона. Анализ предусматривал измерение интенсивностей ионных токов в 27 масс-спектрах урана, которые разбивались на девять блоков по три масс-спектра в каждом. Определение уровня нулей электрометрических усилителей проводилось перед началом измерения каждого блока. Время интегрирования на пиках составляло 16.7 с.

Отношение  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в природном уране, который представляют образцы UE-1 и C-85/67, составляет  $0.007252 \pm 0.000003$ . Это значение использовалось в качестве опорного при коррекции результатов на эффект изотопной масс-дискриминации, т.е. при нормировании измеренных отношений  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Измеренные в разных опытах значения отношения  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  лежат в диапазоне от 0.007085 до 0.007149. Таким образом, суммарный эффект масс-дискриминации изотопов урана  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в масс-спектрометре MC-ICP-MS NEPTUNE весьма значителен и составляет величину от 2.3 до 1.4 %.

Результаты изотопного анализа образцов UE-1 и C-85/67, проведенного по описанной выше методике, характеризовались сходимостью значений изотопных отношений  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  внутри опыта ( $\pm 2\text{SE}$ ) от 0.13 до 0.28 %. Воспроизводимость единичного результата в серии параллельных анализов ( $\pm 2\text{SD}$ ) для

образцов УЕ-1 и С-85/67 равна 0.33 % и 0.27 % соответственно, что сопоставимо со сходимостью результатов внутри отдельных опытов. Равенство относительных погрешностей ( $\pm 2SD$ ) для обоих изотопных отношений  $^{234}U/^{235}U$  и  $^{234}U/^{238}U$  объясняется тем, что определяющий вклад в аналитическую погрешность вносит измерение пика малой интенсивности  $^{234}U^+$ . Установленное среднее значение изотопного отношения  $^{234}U/^{238}U$  в образце УЕ-1 методом MC-ICP-MS на 0.6% выше величины, полученной ранее методом TIMS. Значительная часть этой разницы (0.45%) перекрывается погрешностями анализа обоих методов, что позволяет сделать заключение об удовлетворительном согласовании результатов анализа образца УЕ-1 этими методами. Полученные методом MC-ICP-MS значения изотопного отношения  $^{234}U/^{238}U$  для образцов урана УЕ-1 и С-85/67 составляют  $0.00005460 \pm 18$  и  $0.00005503 \pm 14$  соответственно и отличаются на 0.8 %. Это различие выходит за рамки аналитических погрешностей и объясняется реальным различием содержания изотопа  $^{234}U$  в анализируемых природных образцах урана.

Разработанная методика высокоточного MC-ICP-MS изотопного анализа U применена для изучения содержания малораспространенного изотопа  $^{234}U$  в вулканических породах и трещинных водах из источников Тулукуевского карьера, сформированного в результате отработки Тулукуевского уран-молибденового месторождения (Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье). Целью исследования являлось изучение поведения урана в процессах гидротермального и гипергенного преобразования пород, в том числе в результате просачивания современных трещинных вод.

Установлено существенное обогащение изотопом  $^{234}U$  вод из всех исследованных источников. Показано, что носящие разнонаправленный характер вариации изотопного отношения  $^{234}U/^{238}U$  в водах одних и тех же источников, мониторинг которых проводился несколько лет, обусловлены изменением как уровня зеркала подземных вод, так и временем взаимодействия в системе вода-порода. Напротив, для большей части валовых проб вулканитов, отобранных на разных уровнях Тулукуевского карьера, установлен дефицит  $^{234}U$ . В некоторых валовых пробах и их легко- и труднорастворимых фракциях этот дефицит достигает 50 % и более. Неравновесное соотношение  $^{234}U/^{238}U$  в пробах и реститах проб с верхних горизонтов карьера вызвано длительным воздействием на них подземных вод, зеркало которых до начала отработки карьера находилось на этом уровне. В результате этого воздействия из минеральных компонентов пород было экстрагировано значительное количество урана с преобладанием в экстракте изотопа  $^{234}U$  относительно его радиоактивного предшественника – изотопа  $^{238}U$ .

Применение описанного метода MC-ICP-MS позволяет успешно решать одну из наиболее сложных задач масс-спектрометрии – изучение вариаций малораспространенного изотопа  $^{234}\text{U}$  (0.0054 % и менее) в геологических объектах. Благодаря реализуемой в этом методе высокой точности измерения отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , создается возможность изучения тонких эффектов нарушения радиоактивного равновесия в урансодержащих породах и минералах. На примере изучения вариаций изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в игнимбритах и взаимодействующих с ними подземных водах в Тулукуевком карьере на Стрельцовском урановорудном поле в Восточном Забайкалье выявлены закономерности распределения и нахождения урана, а также его миграции во времени и пространстве.

1. *Чердынцев В.В.* Уран-234. - М.: Атомиздат, 1969. - 308 с.
2. *Чернышев И. В., Троицкий В.А, Сердюк Н.И.* и др. // Разработка стандартных образцов для аттестации изотопных твердофазных масс-спектрометров. - М.: ИГЕМ РАН, 1983.- 33 с.

**Результаты изотопно-геохронологического исследования камптонитов агардагского комплекса Западного Сангилен****Гибшер А.А., Мальковец В.Г., Травин А.В.**ИГМ СО РАН, Новосибирск, Россия, [n.gibsher@gmail.com](mailto:n.gibsher@gmail.com)

*В пределах Западного Сангилен обнаружен дайковый комплекс камптонитов. Дайки разделяются на две группы – ультраосновные (А) с множеством мантийных ксенолитов, и основные (Б) без глубинных включений. Ar/Ar методом продатированы мегакристаллы амфибола, биотита, полевого шпата и основная масса камптонитов из даек обеих групп. Результаты показали возраст формирования даек около  $443,3 \pm 1,3$  млн. лет. Таким образом, мантийные ксенолиты из камптонитовых даек Западного Сангилен являются наиболее древними фрагментами литосферной мантии, вынесенными щелочными базальтоидами.*

*The swarms of camptonitic dykes are found in West Sangilen (southeast Tuva, Russia). Dikes divided in two groups – ultramafic (A) with numerous mantle xenoliths and mafic (B) without deep xenoliths. Megacrysts of amphibole, biotite, feldspar and bulk rock of camptonites of both groups were date by Ar-Ar. Results provides an age of  $\sim 443,3 \pm 1,3$  Ma. Thus mantle xenoliths from West Sangilen camptonites are the oldest fragments of lithospheric mantle carried out by basaltic host.*

**Введение.** Щелочные базальтоиды и кимберлиты выносят на поверхность фрагменты мантийных и нижнекоровых пород, не доступных для непосредственного изучения *in situ*. Быстрая скорость подъема ксенолитсодержащего расплава приводит к «замораживанию» минеральных парагенезисов, что позволяет рассматривать мантийные ксенолиты как прямой источник информации о составе, строении и метасоматических процессах протекающих в литосферной мантии [10]. В пределах складчатых поясов подавляющее большинство мантийных ксенолитов вынесены базальтоидами олигоцен-четвертичного возраста [10]. Наиболее древним проявлением ксенолитсодержащего щелочнобазальтоидного вулканизма, описанным в мировой литературе, являются карбон-пермские щелочные базальты и лампрофиры Шотландии [9]. Находка на Западном Сангилене ордовикских лампрофиров, в изобилии содержащих ксенолиты мантийного происхождения, представляет большой интерес для петрологии литосферной мантии и открывает перспективы для построения единой схемы эволюции внекратонной субконтинентальной литосферной мантии во времени, начиная с раннего палеозоя [1, 2].

Как показали результаты  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования камптонитов агардагского щелочнобазальтоидного комплекса [4], образование даек происходило во время кратковременного эпизода вулканической активности в позднем ордовике. В ходе минералого-петрологического изучения камптонитов агардагского комплекса было установлено наличие двух групп даек (А и Б), дискретных по составу, текстуре и наличию либо отсутствию глубинных ксенолитов [1]. Геологическое положение даек обеих групп

совпадает. Определение возраста даек, приведенное нами в работе [4] проводилось по мегакристаллам амфибола и биотита из даек группы А, в то время как группа Б датирована не была. В данной работе мы приводим результаты комплексного изотопно-геохронологического изучения обеих групп камптонитовых даек агардагского щелочнобазальтоидного комплекса Западного Сангиленга  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  методом.

**Геологическое положение и состав даек агардагского комплекса.** В общей сложности нами было обнаружено и изучено 26 даек камптонитов, принадлежащих к агардагскому щелочнобазальтоидному комплексу, выделенному В.М. Немцовичем [5]. Дайки прорывают разновозрастные метаморфические и магматические образования – metabазиты Агардагского пояса, метаморфические породы тесхемской и мугурской толщ (468 млн. лет [7]), расслоенные габброиды Правотарлашкинского, габброиды и монцодиориты Башкымугурского массивов ( $524 \pm 9$  и  $465 \pm 1,2$  млн. лет, соответственно [3]) и аляскитовые гранитоиды байдагского комплекса ( $473 \pm 7$  млн. лет [7]) и являются самым молодым проявлением магматической активности региона.

Среди изученных даек по химическому составу, текстурным особенностям, а также наличию или отсутствию мантийных ксенолитов выделяются две группы – А и Б [1]. Камптониты группы А – меланократовые породы с неоднородной глобулярной текстурой, для которых характерно наличие пойкилитового биотита в основной массе, что свидетельствует о насыщенности расплава летучими на этапе становления даек. По химическому составу камптониты группы А попадают в поле ультраосновных щелочных пород и характеризуются пониженным содержанием  $\text{SiO}_2$  (34,4-41,6 вес.%) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10,6-14,2 вес.%), и повышенным содержанием  $\text{CaO}$  (9,5-15 вес.%),  $\text{MgO}$  (8,9-14,2 вес.%),  $\text{Ni}$  (149-726 г/т),  $\text{Cr}$  (223-934 г/т) и  $\text{Mg\#}$  (73,5-82,6 %). Кроме того, дайки группы А насыщены ксенолитами лерцолитов, клинопироксенитов и габброидов.

Камптониты группы Б – более лейкократовые, с однородной текстурой основной массы. Составы камптонитов группы Б лежат в поле основных щелочных пород и отличаются повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  (43,3-50,4 вес.%) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,2-16,2 вес.%), пониженным содержанием  $\text{CaO}$  (4,6-7,8 вес.%),  $\text{MgO}$  (3,6-10,2 вес.%),  $\text{Ni}$  (6,5-79,3 г/т),  $\text{Cr}$  (10,9-164 г/т) и  $\text{Mg\#}$  (53,7-78 %). Дайки этой группы не содержат глубинных ксенолитов. Две дайки из группы Б имеют комбинированное строение – сиенит в камптоните. Сиенитовая часть содержит  $\text{SiO}_2 = 54-56,8$  вес.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21-22$  вес.%,  $\text{CaO} = 1,33-3,65$  вес.%,  $\text{Na}_2\text{O} = 5,9-9,8$  вес.%,  $\text{MgO} = 1,07-0,23$  вес.%.

**Возраст камптонитовых даек по данным  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метода датирования.** Для выяснения времени образования камптонитов отбирались образцы крупных мегакристаллов керсутита (6 – 8 см в поперечнике), биотита (5 – 6 см в поперечнике) и полевого шпата (3 см в поперечнике), а также валовые образцы камптонита. Всего было

получено 12 датировок по мегакристаллам биотита (2 определения), амфибола (6 определений), полевого шпата (1 определение) и основной массе камптонита (3 определения).

Датирование проводилось в лаборатории радиогенных и стабильных изотопов ИГМ СО РАН А.В. Травиным. Минеральные фракции крупностью не менее 0,15 мм были запакованы в Al фольгу и запаяны после предварительной откачки в кварцевых ампулах. Облучение производилось в кадмированном канале исследовательского ВВР-К реактора Томского политехнического института. Для калибровки нейтронного потока между образцами были помещены навески стандартного образца биотита МСА-11 (возраст  $311,0 \pm 1,5$  млн. лет), откалиброванного с помощью международных стандартных образцов биотита LP-6 и мусковита Вепп 4m [8]. Градиент нейтронного потока не превышал 0,5% в размере образца. Выделение аргона проводилось в кварцевом реакторе с печью внешнего прогрева. Холостой опыт по  $^{40}\text{Ar}$  при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 40 мин. не превышал  $5 \cdot 10^{-10}$  нсм<sup>3</sup>. После очистки выделенного аргона с использованием Ti и ZrAl SAES геттеров изотопный состав аргона измерялся на масс-спектрометре "noble gas 5400" фирмы Микромасс (Англия).

Таблица

Возраст камптонитов и мегакристаллов из даек групп А и Б, определенный  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  методом. Курсивом выделены датировки не соответствующие, на наш взгляд, действительности (пояснения в тексте).

дайки группы А		Возраст плато
<b>3Н</b>	<b>Амфибол</b>	<b>446 ± 4 млн. лет</b>
<b>3Н</b>	<b>Биотит</b>	<b>441,3 ± 2,4 млн. лет</b>
<i>3Н</i>	<i>Камптонит</i>	<i>356,9 ± 2,1 млн. лет</i>
<b>5Н</b>	<b>Амфибол</b>	<b>445,8 ± 2,5 млн. лет</b>
<i>5Н</i>	<i>Камптонит</i>	<i>384,5 ± 5,5 млн. лет</i>
<b>20Н</b>	<b>Амфибол</b>	<b>443,9 ± 4,4 млн. лет</b>
<i>22Н</i>	<i>Амфибол</i>	<i>542,4 ± 5,2 млн. лет</i>
дайки группы Б		Возраст плато
<i>2Н</i>	<i>Полевой шпат</i>	<i>256,2 ± 6 млн. лет</i>
<i>2Н</i>	<i>Камптонит</i>	<i>379,2 ± 2,4 млн. лет</i>
<b>4Н</b>	<b>Амфибол</b>	<b>439,1 ± 4,3 млн. лет</b>
<i>23Н</i>	<i>Амфибол</i>	<i>482,9 ± 7,4 млн. лет</i>
<b>30Н</b>	<b>Биотит</b>	<b>443,3 ± 5 млн. лет</b>

Большая часть датировок (6 образцов), рассчитанных методом плато для мегакристаллов амфибола и биотита, попадают в узкий интервал значений от  $439,1 \pm 4,3$  до  $446 \pm 4$  млн. лет (таблица). Следует отметить, что согласующиеся между собой в

пределах ошибки значения возраста плато как слюд, так и амфиболов наблюдаются для обеих групп даек. На этом основании можно сделать вывод о возрасте формирования обеих групп даек агардагского комплекса равном  $443,3 \pm 1,3$  млн. лет (среднее взвешенное).

Значительно меньшие значения возраста получены методом плато для валового образца камптонита дайки 3Н ( $356,9 \pm 2,1$  млн. лет), по промежуточному плато для валовых образцов камптонитов даек 2Н ( $379,2 \pm 2,4$  млн. лет), 5Н ( $384,5 \pm 5,5$  млн. лет), для мегакристалла полевого шпата из дайки 2Н ( $256,2 \pm 6,0$  млн. лет).

Необходимо отметить, что вариации значений, полученных  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  методом датировок, наблюдаются даже в пределах одной дайки. Например, в дайке 3Н датировки по мегакристаллам биотита и амфибола составляют  $441,3 \pm 2,4$  и  $446 \pm 4$  млн. лет соответственно и резко отличаются от датировки по валу камптонита, составляющей  $356,9 \pm 2,1$  млн. лет. Подобное несоответствие наблюдается и для дайки 5Н – датировка мегакристалла амфибола имеет значение  $445,8 \pm 2,5$  млн. лет, а по валу камптонита –  $384,5 \pm 5,5$  млн. лет. Для дайки 2Н по валу камптонита получена датировка со значением  $379,2 \pm 2,4$  млн. лет, а по мегакристаллу полевого шпата –  $256,2 \pm 6$  млн. лет.

Вероятно, причина занижения абсолютных возрастов кристаллизации камптонитовых даек заключается в «переустановлении» аргоновой системы полевых шпатов, в изобилии содержащихся в матриксе камптонита, в результате более позднего прогрева.

С целью проверки данного предположения мегакристалл продатированного полевого шпата (образец 2Н66) был исследован рентгеноскопическим методом. Съемка велась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 при напряжении 35 кV, силе тока 30 мА, скорости счетчика 1 градус в минуту, с применением монохроматора излучения  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ . Результаты рентгенографического исследования показали, что исследуемый образец представляет собой смесь ортоклаза, разупорядоченного (высокого) альбита и гидрослюды. Структура ортоклаза характеризуется микромасштабным локальным упорядочением катионов Al и Si с образованием доменов триклинной структуры в моноклинной, отражая медленное остывание системы [6]. Следовательно, температура закрытия аргоновой системы не соответствует температуре кристаллизации полевого шпата из расплава, а время закрытия изотопной системы не совпадает со временем внедрения даек. Кроме того, наличие кислого плагиоклаза и гидрослюды указывает на позднее гидротермальное изменение калишпата. По этой причине датировки, полученные по валу камптонита ( $356,9 \pm 2,1$  –  $384,5 \pm 5,5$  млн. лет), также не могут быть интерпретированы как возраст формирования даек, поскольку матрикс камптонита в изобилии содержит микролиты полевого шпата.

Две наиболее древние датировки ( $542,4 \pm 5,2$  и  $482,9 \pm 7,4$  млн. лет), рассчитанные по отдельным высокотемпературным ступеням мегакристаллов амфибола, скорее всего, обусловлены присутствием в кристаллической решетке избыточного  $^{40}\text{Ar}^*$ . Этот вывод согласуется с геологическими данными, поскольку дайки прорывают габброиды и монцодиориты Башкымугурского массива, имеющего возраст  $465 \pm 1,2$  млн. лет (Изох и др., 2001а). Удревнение возраста, в данном случае, может быть связано с захватом древнего аргона из вмещающих толщ. Для выяснения возможности поправки на захваченный  $^{40}\text{Ar}^*$  методом изохронной регрессии требуется получение  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  возрастных спектров названных образцов с гораздо большим количеством ступеней в области высоких температур.

**Выводы.** Таким образом, приведенный выше анализ данных, полученных в результате  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования камптонитовых даек агардагского щелочнобазальтоидного комплекса, позволил установить, что время внедрения даек совпадает со временем закрытия К/Аг изотопной системы в мегакристаллах темноцветных минералов – амфибола и биотита. Геологическое положение даек указывает на формирование их в результате кратковременного эпизода вулканической активности, происходившей  $443,3 \pm 1,3$  млн. лет назад. Содержащиеся в дайках мантийные ксенолиты представляют собой самое древнее вещество литосферной мантии, вынесенное внекратонными щелочными базальтоидами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (гос. контракт 02.740.11.0328 от 7 июня 2009 г.).*

1. *Гибшер А.А.* Состав и строение ордовикской литосферной мантии Западного Сангилен (Центрально-Азиатский складчатый пояс) по данным изучения мантийных ксенолитов из камптонитовых даек агардагского щелочнобазальтоидного комплекса: Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. - Новосибирск, 2009. - 16 с.

2. *Гибшер А.А., Мальковец В.Г., Литасов К.Д.* и др. Состав ордовикской литосферной мантии по данным изучения ксенолитов перидотитов из камптонитов нагорья Сангилен, Центрально-Азиатский складчатый пояс // Докл. РАН. 2010. Т.433. №3. - С.369-373.

3. *Изох А.Э., Каргополов С.А., Шеленаев Р.А.* и др. Базитовый магматизм кембро-ордовикского этапа Алтае-Саянской складчатой области и связь с ним метаморфизма высоких температур и низких давлений // Актуальные вопросы геологии и минералогии юга Сибири: Материалы научно-практической конференции. - Новосибирск: Изд-во ИГиЛ СО РАН, 2001а.. - С.68-73.

4. *Изох А.Э., Поляков Г.В., Мальковец В.Г.* и др. Позднеордовикский возраст камптонитов агардагского комплекса Юго-Восточной Тувы // Докл. РАН. 2001б. Т.378. №6. - С.1-4.



5. *Немцович В.М.* Агардагский комплекс щелочных базальтоидов на Юго-Востоке Тувы // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. №2. - С.442-444.

6. *Патнис А., Мак-Коннелл Дж.* Основные черты поведения минералов: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1983. - 304 с.

7. *Петрова А.Ю., Костицын Ю.А.* Сравнение U-Pb и Rb-Sr возрастов гранитоидов Западного Сангилена (Юго-Восточная Тува): полемический пересмотр опубликованных данных // Изотопное датирование геологических процессов: новые методы и результаты: Тез. докл. Всероссийской конференции по изотопной геохронологии. Москва, 2001. - С.261-264

8. *Baksi A.K., Archibald D.A., Farrar E.* Intercalibration of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating standarts // Chemical Geology. 1996. V.129. - P.307-324.

9. *Downes H.* Geochemistry of mafic and ultramafic xenoliths from Fidra (Southern Uplands, Scotland): Implications for lithospheric processes in Permo-Carboniferous time // Lithos. 2001. V.58. - P.105-124.

10. *Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Afonso J.C. et al* The composition and evolution of lithospheric mantle: a Re-evaluation and its tectonic implications // Journal of Petrology. 2009. - P.1-20.

**Определение РЗЭ в сульфидных минералах и Sm-Nd датирование рудоносных  
расслоенных интрузии Балтийского щита****Екимова Н.А., Серов П.А.**ГИ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, [nordgirl@list.ru](mailto:nordgirl@list.ru)

*В работе представлены данные о распределении РЗЭ в сульфидных минералах из рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пеникат и габброноритов месторождения Малая Пана и приведены результаты их изотопно-геохронологического Sm-Nd исследования. Новая методика определения РЗЭ в образцах без предварительного разделения и концентрирования была опробована на стандартных образцах, а затем использовалась при анализе сульфидных минералов. Анализ спектров распределения РЗЭ в сульфидах отражает сходный с изученной валовой породой тренд распределения и позволяет сделать вывод о том, что характер распределения РЗЭ в сульфидных минералах из габброноритов расслоенной интрузии Пеникат наследовался из родоначального магматического расплава, а образование сульфидов происходило на стадии кристаллизации породы. Проведенные комплексные исследования позволяют считать, что сульфиды могут успешно применяться совместно с породообразующими минералами в изотопном Sm-Nd датировании рудоносных мафит-ультрамафитовых интрузий.*

*The article presents data on the distribution of REE in sulfide minerals from the ore-bearing layered intrusions Penikat gabbronorite and gabbronorite from the deposit Malaya Pana and the results of their isotopic Sm-Nd geochronological studies. A new method for determination of REE in the samples without prior separation and concentration was tested on standard samples, and then used in the analysis of sulfide minerals. Analysis of the spectra of REE distribution in sulfides reflects similar to that studied the distribution of whole rock trend and suggests that the character of REE distribution in sulfide minerals from gabbronorite layered intrusions Penikat inherited from the parent magma melt, and sulfide formation occurred during crystallization of the rock. The comprehensive studies suggest that the sulfides can be successfully used in conjunction with the rock-forming minerals in the Sm-Nd isotopic dating of ore-bearing mafic-ultramafic intrusions.*

Изотопно-геохронологические и геохимические исследования пород и минералов расслоенных интрузивов, наряду с другими методами изучения, несут важную информацию для понимания процессов пороодо- и рудообразования и металлогении в пределах как отдельных геологических тел, так и целых областей их развития. Одним из наиболее популярных изотопно-геохронологических методов определения возраста пород мафит-ультрамафитовых интрузий является Sm-Nd метод, поскольку он позволяет использовать в качестве минералов-геохронометров главные породообразующие минералы – плагиоклазы, орто- и клинопироксены, оливины. Однако в практику Sm-Nd исследований постоянно вводятся новые минералы-геохронометры, позволяющие датировать различные рубежи образования и преобразования пород. Такими минералами-геохронометрами могут служить сульфиды, так как именно с ними тесно связана промышленная Pt-Pd минерализация. Определение возраста по сульфидам является

прямым методом, поскольку в этом случае датируется непосредственно время рудообразования.

Данных о непосредственных изотопно-геохронологических исследованиях сульфидов Sm-Nd методом, за исключением единичных попыток, не имеется ни в мировой, ни в отечественной литературе, доступной коллективу. Исследования распределения РЗЭ в сульфидах также практически не ведутся. Известные коллективу исследования А.В. Дубинина и его коллег [1,4] посвящены изучению РЗЭ в сульфидах из гидротермальных источников срединно-океанических хребтов. Влияние кристаллохимических параметров на накопление РЗЭ в мономинеральных фракциях сульфидов рассматривается в работах [10, 9, 5]. Одним из основных выводов этих работ является возможность вхождения РЗЭ в кристаллическую решетку сульфидных минералов с замещением главных катионов в решетке лантаноидами.

Для определения РЗЭ в образцах без предварительного разделения и концентрирования были воспроизведены аттестованные значения их концентраций в стандарте ГСО 2463 (апатит), в сульфиде из месторождения Талнах (был использован в качестве стандартного образца в работе [4]) и в международных стандартных образцах Национального центра петрографических и геохимических исследований из г. Нанси (Франция) с использованием квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) в ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты. Условия вскрытия проб подробно описаны в работе [3]. Подобранные условия вскрытия и анализа проб дали возможность провести определение макро- и микрокомпонентов, РЗЭ и Y в пробах геостандартов, результаты которых хорошо воспроизводят аттестованные значения.

Таким же образом были проведены анализы сульфидных минералов и валовой породы из рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пенникат, Финляндия (рис.1, табл.1). Исследования показывают вполне ощутимые и измеряемые концентрации легких РЗЭ, включая Sm и Nd, достаточные для использования сульфидов в Sm-Nd методе датирования.

Анализ спектров РЗЭ в сульфидах показывает общий с валовой породой характер распределения. Это может говорить о том, что характер распределения редкоземельных элементов в сульфидах был унаследован из их родоначального магматического расплава, а образование сульфидов происходило на стадии кристаллизации породы. Подтверждением этого предположения служат изотопно-геохронологические Sm-Nd данные, полученные для этих габброноритов финской расслоенной интрузии Пенникат. Sm-Nd изотопные исследования проводились по методике, описанной в работах [2, 6]. Изотопный Sm-Nd возраст по сульфидным минералам, плагиоклазу и породе в целом

составил  $2426 \pm 38$  млн. лет (рис. 2, табл. 1). Этот возраст в пределах ошибки согласуется с ранее полученным для интрузии Пенникат Sm-Nd возрастом, равным  $2410 \pm 64$  млн. лет [8].

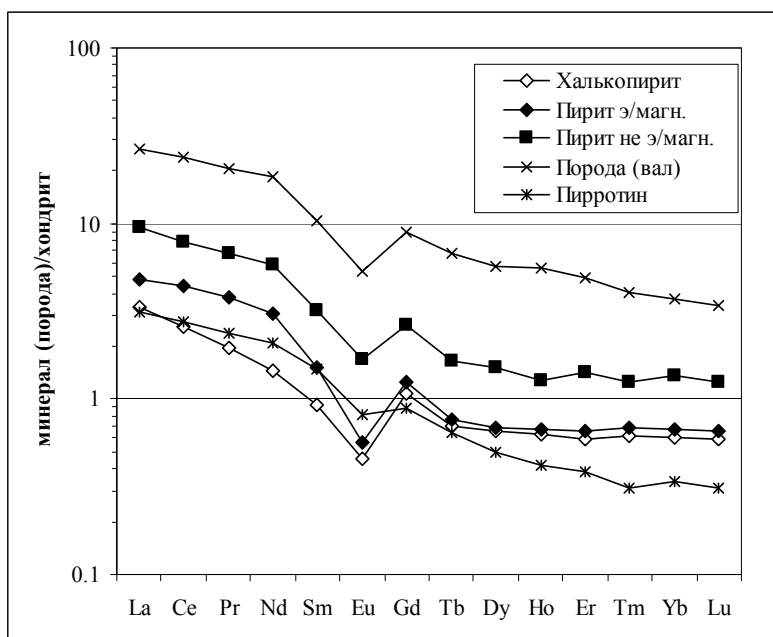


Рис. 1. Распределение РЗЭ в сульфидах и валовой породе из рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пенникат, Финляндия.

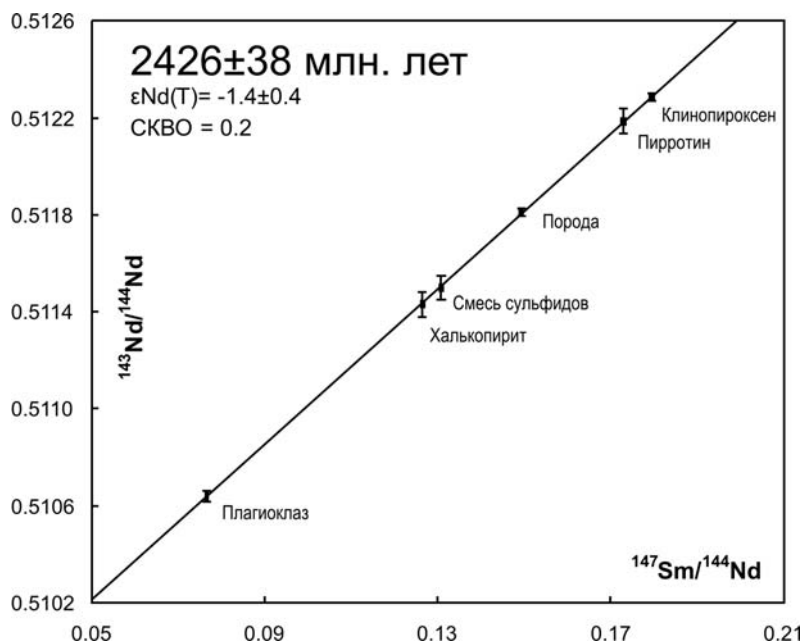


Рис. 2. Минеральная Sm-Nd изохрона для рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пенникат (Финляндия).

Таким же образом была получена Sm-Nd изохрона для рудоносных габброноритов месторождения Малая Пана (Федорово-Панский расслоенный интрузив). Изотопный Sm-Nd возраст по породе в целом, породообразующим и сульфидным минералам составил  $2467 \pm 39$  млн. лет (рис. 3, таблица). Этот возраст хорошо согласуется с уже известным U-Pb возрастом для габброноритов нижнего расслоенного горизонта, который равен  $2470 \pm 9$  млн. лет [7].

В обоих случаях фигуративные точки сульфидов лежат на изохронах, что подтверждает тезис о синхронности образования сульфидов и кристаллизации породы.

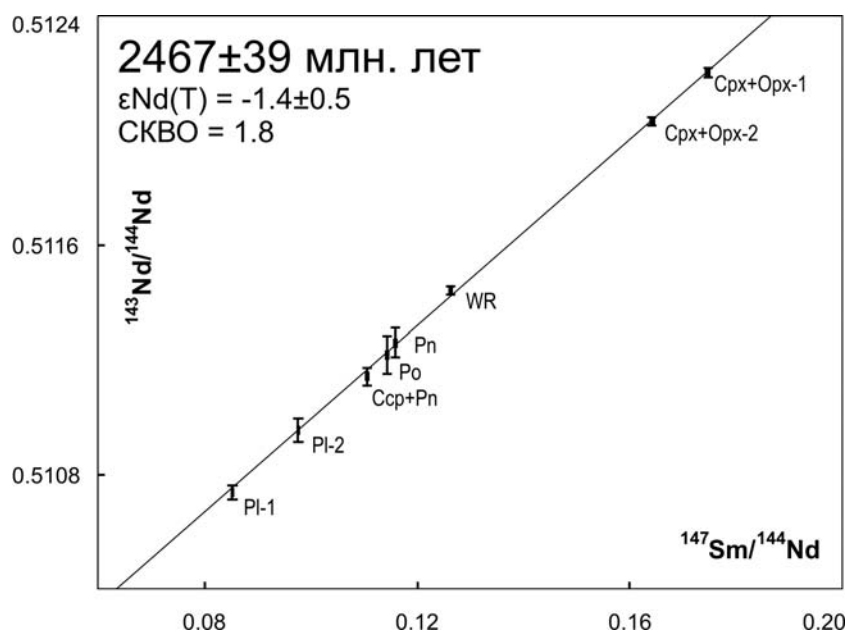


Рис. 3. Минеральная Sm-Nd изохрона для габброноритов месторождения Малая Пана.

Таблица

Изотопные Sm-Nd данные для исследованных образцов

	Концентрация, ppm		Изотопные отношения			T <sub>DM</sub> , млн. лет	ε <sub>Nd</sub>
	Sm	Nd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	Err.		
Рудный габбронорит (Пеникат)							
Порода	2.00	10.07	0.14938	0.511811	28	3158	-1.4
Плагиоклаз	0.65	3.66	0.07654	0.510639	22		
Клинопироксен	1.90	6.40	0.17956	0.512285	9		
Халькопирит	1.00	0.65	0.13085	0.511499	53		
Пирротин	0.30	2.02	0.17299	0.512185	47		
Смесь сульфидов	0.11	0.71	0.12648	0.511431	46		
Габбронорит (Северный Риф, Малая Пана)							
WR	1.04	4.99	0.12632	0.511441	10	2967	-1.7
Po	0.03	0.15	0.11439	0.511217	69		
Pn	0.01	0.04	0.11600	0.511259	53		
Csp + pn	0.02	0.12	0.11064	0.511143	27		
Pl - 1	0.33	2.30	0.08528	0.510738	24		
Pl - 2	0.07	0.46	0.09767	0.510957	39		
Cpx + opx 1	4.75	16.44	0.17467	0.512203	7		
Cpx + opx 2	2.54	9.34	0.16412	0.512033	9		

Таким образом, на основании исследований можно сделать следующие выводы:

- впервые с использованием сульфидных минералов в качестве минералов-геохронометров в Sm-Nd методе были датированы сингенетичные сульфидные

рассеянные вкрапленности промышленно рудных объектов - рудоносные габбронориты интрузии Пеникат и габбронориты месторождения Малая Пана.

- впервые были получены спектры распределения РЗЭ в сульфидных минералах из рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пеникат (Финляндия) и обоснована их кристаллизация из расплава, одновременная с породообразующими минералами.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-05-00058, НШ 1413.2006.5, Госконтракта с Федеральным агентством по науке и инновациям 02.445.11.7403 и Российско-финского проекта Interreg Tacis K-0193.*

1. *Дубинин А.В.* Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: Определение редкоземельных элементов в стандартных образцах донных отложений океанского генезиса // *Геохимия*. 1993 б, № 11. - С. 1605-1619.

2. *Екимова Н.А., Серов П.А., Баянова Т.Б. и др.* Распределение РЗЭ в сульфидных минералах и Sm-Nd датирование рудогенеза расслоенных базитовых интрузий // *Доклады АН*, 2011, т. 436, №1 (в печати).

3. *Елизарова И.Р., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П. и др.* // мат. III Всероссийской конф. с междунар. участием “Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы”, 18-22 мая 2009 г., Москва, НУ-8, - 110 с.

4. *Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В.* Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // *Доклады АН*, 2003, Т. 389, № 5 - С. 672-676.

5. *Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Иванов В.М.* Определение РЗЭ в сульфидных минералах методом ICP-MS после ионообменного концентрирования // *Журнал аналитической химии*, 2003, Т. 58, № 9. - С. 975-979.

6. *Серов П.А., Екимова Н.А.* Возможности Sm-Nd датирования рудных процессов с использованием сульфидов // *Вестник МГТУ*, 2009, т. 12, №3. - С. 456-460.

7. *Balashov Y.A., Bayanova T.B., Mitrofanov F.P.* Isotope data on the age and genesis of layered basic-ultrabasic intrusions in the Kola Peninsula and northern Karelia, northeastern Baltic Shield // *Precambrian Res.*, 1993. V 64, № 14. – P. 197-205.

8. *Huhma H., Cliff R., Perttunen V. ea.* Sm-Nd and Pb isotopic study of mafic rocks associated with early Proterozoic continental rifting: the Peraipohja schist belt in northern Finland // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1990. V. 104 - P. 369-379.

9. *Mills R.A., Elderfield H.* Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26 °N Mid-Atlantic Ridge // *Ibid.* 1995. V. 59, №17 - P. 3511-3524.

*Morgan J.W., Wandless G.A.* Rare earth element distribution in some hydrothermal elements: evidence for crystallographic control // *Geochim. Et Cosmochim. Acta.*, 1980. V. 44 - P. 973-980

## Изучение изотопного состава кислорода пород сложного состава методом фторирования с применением лазерного нагрева

Иконникова Т.А., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С.

ИГЕМ РАН, Москва, Россия, [ikonnikova\\_tanya@mail.ru](mailto:ikonnikova_tanya@mail.ru)

*Измерение изотопного состава кислорода пород сложного состава проводилось в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН методом фторирования (использовался реактив  $BrF_5$ ) с применением лазерного ( $CO_2$  лазер) нагрева на масс-спектрометре DELTA<sup>plus</sup> (ThermoQuest, Finnigan) с двойной системой напуска.*

*Для аттестации метода было проведено измерение величины  $\delta^{18}O$  в международных стандартах (UWG2 гранат, NBS-28 кварц, NBS-30 биотит), образцах сравнения (San Carlos оливин, Lausanne кварц, GeeWhiz кварц) и внутрилабораторных стандартах.*

*Показано, что данный метод дает правильные результаты для пород карбонат-силикатного состава в отличие от метода объемного фторирования, которое приводит к получению заниженных значений величин  $\delta^{18}O$ .*

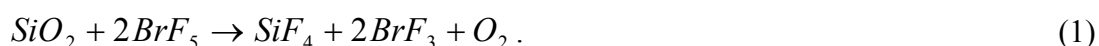
*Oxygen isotope composition of carbonate bearing silicate rocks were studied using  $CO_2$  laser- $BrF_5$  fluorination technique and dual inlet MS DELTA<sup>plus</sup> (ThermoQuest, Finnigan) at the laboratory of isotope geochemistry and geochronology IGEM RAS.*

*For the method verification the  $\delta^{18}O$  values of international standards (UWG2 garnet, NBS-28 quartz, NBS-30 biotite), reference samples (San Carlos olivine, Lausanne quartz, GeeWhiz quartz) and laboratory standards were measured.*

*We have show that  $CO_2$  laser base fluorination technique is the most accurate for carbonate bearing silicate rocks in contrast to the bulk fluorination technique, which results in underestimated  $\delta^{18}O$  values.*

### Изотопный анализ кислорода с применением методов фторирования

Количественное выделение кислорода из силикатных минералов и оксидов осуществляется по реакции с сильным окислительным реагентом, например,  $ClF_3$  и  $BrF_5$ . В начале 60-х годов для выделения кислорода использовали смесь  $F_2$  и  $HF$  [8] или реагент  $BrF_5$  [4]:



Условия проведения этой реакции – нагрев до температуры не менее  $500^\circ C$ . При более низких температурах реакция протекает медленно, а так как фторирование проводят в вакуумированном реакционном объеме, с увеличением длительности реакции возрастает вероятность появления атмосферных примесей, что влияет на точность анализа. Выделенный из навесок кислород очищается от продуктов реакции и остатков реагента криогенным способом и собирается на молекулярное сито NaX при температуре жидкого азота. Полученный газ ( $O_2$ ) поступает на масс-спектрометрические измерения. В лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН измерения изотопного



состава кислорода проводились на приборе DELTA<sup>plus</sup> (ThermoQuest, Finnigan), оборудованном универсальным тройным коллектором и двойной системой напуска.

Классическое объемное фторирование дает точные и качественные результаты для силикатных минералов, но требует большого количества вещества и много времени для анализа. В лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН для проведения разложения силикатных образцов методом объемного фторирования использовалась экспериментальная установка, состоящая из вакуумного поста, никелевой системы для дозирования  $\text{VtF}_5$  и проведения реакции фторирования. Вся процедура выделения кислорода из образцов занимает 24 часа, в течение рабочей недели установка позволяет проводить фторирование 24 образцов. Воспроизводимость получаемых данных контролировалась путем разложения внутренних и международных стандартов (кварц ГИН-1 и NBS-28). Погрешность значений  $\delta^{18}\text{O}$  для данного метода находилась на уровне  $\pm 0.5 \text{ ‰}$ .

В начале 90-ых стали развиваться методы разложения минералов с помощью лазера, где  $\text{CO}_2$  лазер стал использоваться как источник нагрева проб [5, 6, 7]. Размер образца был уменьшен приблизительно в 10 раз от размера навесок, используемых при объемном фторировании, стал возможен анализ трудно разлагаемых минералов, например оливина, циркона и граната.

В лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН используется  $\text{CO}_2$  лазер с максимальной мощностью 30 W и длиной волны 10.63  $\mu\text{m}$  (New Wave™ Research, USA, Модель MIR10-30). Линия выделения кислорода включает стальную реакционную камеру, закрытую  $\text{BaF}_2$  стеклом, системы очистки реактива и выделенного газа, систему видеоконтроля за протеканием реакции. Вся процедура выделения кислорода из образца занимает 15-20 минут, дальнейшие измерения изотопного состава кислорода на масс-спектрометре длятся еще 15 минут. В результате, в течение рабочей смены можно провести анализ 12-18 образцов, в зависимости от сложности поведения образца во время реакции.

Для аттестации метода была проведена калибровка величины  $\delta^{18}\text{O}$  в международных стандартах (UWG2 гранат, NBS-28 кварц, NBS-30 биотит), образцах сравнения (San Carlos оливин, Lausanne кварц, GeeWhiz кварц) и внутрилабораторных стандартах. На рисунке 1 показана зависимость измеренных величин  $\delta^{18}\text{O}$  от рекомендованных значений, на основе которой была проведена калибровка образцов сравнения и внутрилабораторных стандартов (таблица 1). Поправка, полученная при анализе международных стандартов, была внесена в измеренные величины  $\delta^{18}\text{O}$  образцов сравнения и внутренних стандартов, и используется при определении величин  $\delta^{18}\text{O}$  измеряемых образцов. Данная поправка является постоянной и не зависит от времени, поэтому она является неотъемлемой

характеристикой данной конкретной линии, состояния прибора и чистоты реактива. Данные, приведенные в таблице, были получены в течение 2010 года, за это время было проанализировано в общей сложности 1000 образцов и стандартов.

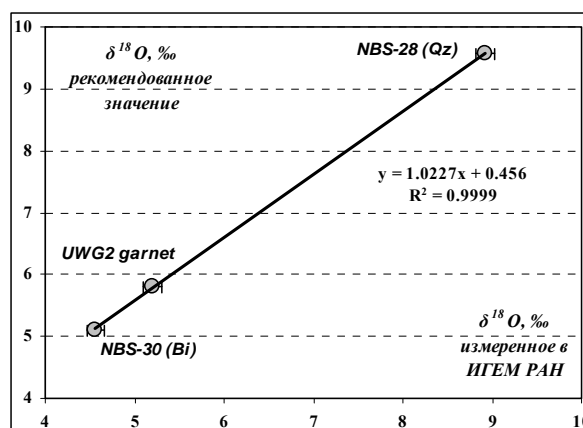


Рис. 1. Сравнение рекомендованных значений величин  $\delta^{18}\text{O}$  международных стандартов и значений, полученных в ИГЕМ РАН.

Таблица

Изотопные составы кислорода международных стандартов

Название стандарта	Рекомендованное значение $\delta^{18}\text{O}$ , ‰	Измеренное значение (ИГЕМ РАН)		
		$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ с поправкой	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ измеренно	Погрешность
UWG2 garnet (Gore Mountain, Adirondack, NY)	5.8	5.7	5.2	$\pm 0.1$ (n = 4)
NBS-28 quartz (African galss sand)	9.6	9.4	8.9	$\pm 0.2$ (n = 20)
NBS-30 biotite (Lakeview tonalite, CA)	5.1	5.1	4.6	$\pm 0.1$ (n = 11)
San Carlos olivine (Fo89.2)	4.7 - 5.5	5.2	4.7	$\pm 0.2$ (n = 36)
Lausanne quartz	18.15 (Z. Sharp)	18.2	17.7	$\pm 0.2$ (n = 23)
GeeWhiz quartz	12.35 (Z. Sharp)	12.4	11.9	$\pm 0.1$ (n = 13)

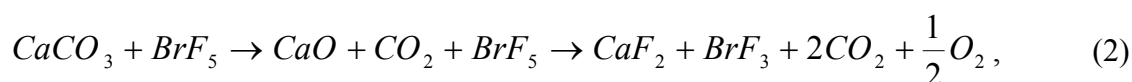
Опыт работы двумя методами фторирования позволил провести их сравнение. В целом, фторирование с применением лазерного нагрева (ЛФ) имеет несомненные преимущества перед методом объемного фторирования (ОФ). Размер образца уменьшается при ЛФ до 1-2 мг, что позволяет использовать более тщательно очищенные от механических примесей образцы минералов; производить измерения с высокой детальностью; анализировать минералы, которые в природе встречаются в малых количествах и для разложения которых требуется высокая температура (оливин, циркон, гранат). Проведение реакции в оперативном режиме позволяет визуально контролировать ее ход и полноту разложения образца, менять режим (мощность и фокусировку лазерного луча) для достижения полного разложения образца.

#### Фторирование силикатных проб, содержащих карбонаты

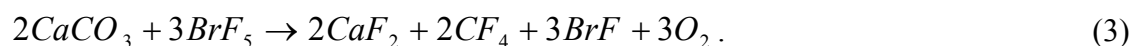
При изучении образцов силикатных пород, содержащих карбонаты, возникают серьезные методические трудности. Обработка раствором HCl таких образцов перед анализом не всегда приводит к корректным результатам, особенно если в образце имеются минералы, содержащие гидроксильную группу. В лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН отработывалась методика изотопного анализа кислорода в таких образцах на коллекции проб терригенно-карбонатных пород золотого месторождения Сухой Лог. Эти образцы анализировались как объемным фторированием (ОФ), так и фторированием с применением лазерного нагрева (ЛФ).

Для стандартных образцов кварца (ГИН-1 и NBS-28) и образцов кварца (не содержащих примесей карбоната) с данного месторождения величины  $\delta^{18}\text{O}$ , определенные с помощью обоих методов, являются близкими в пределах суммарной погрешности методов. Однако образцы терригенно-карбонатных пород, подготовленные методом ОФ, показали широкий диапазон вариаций  $\delta^{18}\text{O}$  и более легкий изотопный состав кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$  от 7.8 до 16.3 ‰), нежели подготовленные методом ЛФ ( $\delta^{18}\text{O}$  от 13.0 до 17.3 ‰). Причиной этому может являться присутствие в исследуемых образцах пород значительного количества карбонатного материала. Средние оценки минерального состава изучавшихся пород показывают, что их основными породообразующими минералами являются кварц (30-50%), карбонаты (10-30%), хлорит (10-25%), серицит (10-30%) и полевые шпаты (1-3%) [1]. Таким образом, применение солянокислого выщелачивания к таким пробам нежелательно.

Фторирование силикатных пород, содержащих карбонатный материал, можно формально описать следующими химическими реакциями. Силикатная часть образца разлагается согласно приведенной выше реакции (1), а взаимодействие карбонатной части образца с фторирующим реагентом можно представить в виде реакций либо с образованием  $\text{CO}_2$ :



либо без образования  $\text{CO}_2$ :



При подготовке проб методом ОФ реакция протекает при 550-500°C, и применение внешнего нагрева не позволяет достичь заданной температуры мгновенно, поэтому весьма вероятно, что происходит отделение  $\text{CO}_2$  по реакции (2). Считается, что молекула  $\text{CO}_2$  не вступает в реакцию с пентафторидом брома, даже при повышенных температурах [2]. Поскольку углекислота переходит в твердое состояние при температуре жидкого азота, при очистке выделенного из силикат-карбонатной пробы газа часть кислорода образца теряется. Эти потери вносят закономерную ошибку если происходит фракционирование между отделившейся  $\text{CO}_2$  и оставшимся образцом. Например, при температуре 550-500°C

коэффициент фракционирования в системе  $\text{CO}_2$ -кальцит составляет 7.5-8 ‰ [3]. Следовательно, оставшийся кислород карбонатной части образца будет иметь более легкий изотопный состав кислорода. Чем медленнее протекает реакция, и чем ниже температура этой реакции, тем вероятнее равновесное фракционирование при выделении  $\text{CO}_2$  из карбоната и тем сильнее происходит искажение изотопного состава образца, причем это искажение должно быть направлено в сторону занижения величины  $\delta^{18}\text{O}$ .

Если применяется метод ЛФ вероятность реализации изотопно-кислородного обмена между  $\text{CO}_2$  и оставшимся карбонатным материалом по реакции (2) минимальна в силу высокой температуры (около  $1000^\circ\text{C}$ ) и быстрого нагрева образца, но все-таки возможна. Хотя более вероятно, что при температуре, обеспечиваемой лазерным нагревом, протекает реакция (3) – с полным разложением карбоната.

Для ответа на вопрос – какая именно из реакций реализуется при ЛФ, нами была проведена проверка с использованием двух искусственных смесей кварца с кальцитом. В качестве кварца использовался внутренний стандарт POLARIS (кварц с месторождения Желанное, Полярный Урал,  $\delta^{18}\text{O}=12.9$  ‰), в качестве кальцита международный стандарт NBS-18 (кальцит из карбоната,  $\delta^{18}\text{O}=7$  ‰).

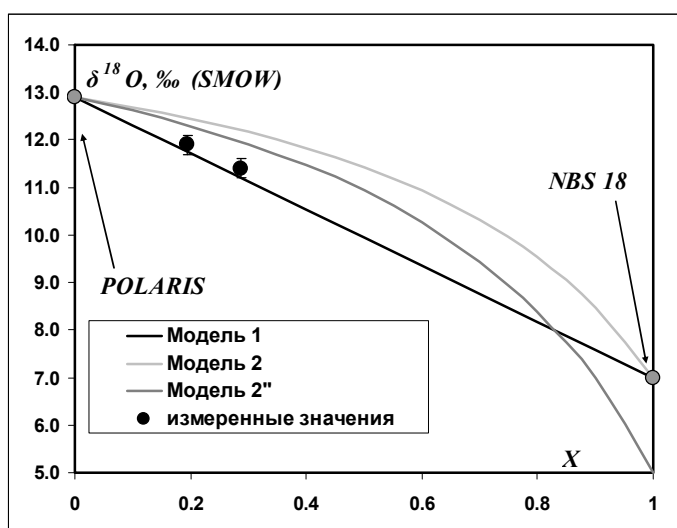


Рис. 2. Сопоставление измеренных с применением лазерного нагрева величин  $\delta^{18}\text{O}$  с модельными расчетами

происходить без изотопного фракционирования в силу высоких температур, либо с неким изотопным сдвигом (в расчете величина этого сдвига принята равной 3 ‰ в соответствии с оценками [9] для системы  $\text{CO}_2$ -карбонат).

Измеренные с применением лазерного нагрева величины  $\delta^{18}\text{O}$  искусственных карбонат-силикатных смесей, показывают полное соответствие расчетам по модели с полным разложением образца по реакции (3). Полное разложение образца, позволяющее без искажений определить изотопный состав кислорода делает пригодными метод фторирования с применением лазерного нагрева для изучения силикат-карбонатных проб. Этот метод может быть рекомендован для дальнейшего использования, в то время как к

Ожидаемый изотопный состав кислорода смеси может быть рассчитан исходя из двух разных моделей (рисунок 2). Первая предполагает полное разложение как силикатной, так и карбонатной части смеси без образования  $\text{CO}_2$  (реакция (3)). Вторая предполагает, что при фторировании происходит образование  $\text{CO}_2$  по реакции (2), при котором отделение  $\text{CO}_2$  может

результатам, полученным методом объемного фторирования для силикатных проб, содержащих значительное количество карбонатного материала, нужно относиться с большой осторожностью.

1. Буряк В.А. *Метаморфизм и рудообразование*. - М.: Недра, 1982. - 256 с.
2. Устинов В.И. *Принципы и методы изучения изотопной неравновесности минеральных ассоциаций: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.02*. - М., 1991. - 50 с.
3. Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water // *Phys. Chem.* 1968. V. 72. - P. 800–808.
4. Clayton R.N., Mayeda T.K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for the isotopic analysis // *Geohim. Cosm. Acta.* 1963. V. 27. - P. 43–52.
5. Kusakabe M., Maruyama S., Nakamura T., Yada T. CO<sub>2</sub> laser-BrF<sub>5</sub> fluorination technique for analysis of oxygen three isotopes of rocks and minerals // *Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 2004. V. 52. № 4. - P. 205–212.
6. Mathey D., Macpharson C. High-precision oxygen isotope microanalysis of ferromagnesian minerals by laser-fluorination // *Chem. Geol.* 1993. V. 105. № 4. - P. 305–318.
7. Sharp Z. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1990. V. 54. - P. 1353–1357.
8. Taylor H.P., Epstein S. Relationship between <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Part I. Principles and experimental results // *Geol. Soc. Am. Bull.* 1962. V.73. - P.461–480.
9. Zheng Y.-F. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // *Geochemical Journal.* 1999. V. 33. - P. 109–126.

**Новые Sm-Nd изотопно-геохронологические данные рудоносных пород  
Центрального рудного тела Пильгуярвинского Cu-Ni месторождения  
(Кольский п-ов)**

**Кунаккузин Е.Л.<sup>1</sup>, Серов П.А.<sup>1</sup>, Екимова Н.А.<sup>1</sup>, Лобанов К.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ГИ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, [kunakkuzin\\_evgeniy@mail.ru](mailto:kunakkuzin_evgeniy@mail.ru)

<sup>2</sup>ИГЕМ РАН, Москва, Россия

*В 2010 году в лаборатории геохронологии и изотопной геохимии КНЦ РАН впервые были проведены Sm-Nd изотопно-геохронологические исследования рудоносных пород Центрального рудного тела Пильгуярвинского месторождения Печенгско-Аллареченского рудного района по сульфидам. Полученные результаты как по минералам (главным породообразующим и по рудным), так и по всей породе хорошо коррелируются с ранее известными U-Pb и Re-Os возрастными данными.*

*In 2010 year in laboratory of geochronology and isotope geochemistry of KSC RAS the Sm-Nd isotope-geochronological study by sulphides were first carried out for ore rocks of the Central orebody of Pilguyarvinskogo field of Pechengo-Allarechenskogo ore district. Results as in minerals (mainly rock-forming and ore), and throughout the whole rock is well correlated with previously known U-Pb and Re-Os ages data.*

Пильгуярвинское («Ждановское») Cu-Ni месторождение расположено на Кольском полуострове (Россия) в центральной части Восточного рудного узла Печенгско-Аллареченского рудного района [1].

Формирование и локализация рудных тел Пильгуярвинского месторождения теснейшим образом связаны прежде всего с внутренним строением и тектоникой Главного дифференцированного габбро-перидотитового массива, хотя на площади месторождения распространено еще более десяти других никеленосных интрузивных тел аналогичного состава, но меньших размеров. *Главный массив* имеет форму изогнутой межпластовой интрузии общей протяженностью до 6 км, падающей на юго-запад под углом 45-60°. Наибольшая мощность его (до 600 м) приурочена к мульдообразному прогибу в центре месторождения. Массив со всех сторон окаймлен интенсивно смятыми туфогенно-осадочными породами, залегает в общих чертах согласно с ними и в своей морфологии отражает складчатую структуру участка. Сравнительно пологие открытые поперечные складки, ориентированные осями на юго-запад, в направлении общего падения пород, по существу контролируют форму и внутреннюю структуру массива в целом и всех рудных тел в особенности. Внутренняя структура массива характеризуется первично-полосчатым расположением слагающих его пород и руд (от подошвы к кровле): 1) оруденелые, серпентинизированные оливиниты и перидотиты - вкрапленные сингенетические сульфидные руды, 2) безрудные серпентинизированные перидотиты, 3) пироксениты, 4) габбро, составляющие около 65% объема массива, тогда как на долю

серпентинизированных перидотитов приходится около 30% и на пироксениты - 5%. Форма и условия залегания слоя оруденелых серпентинизированных оливинитов и перидотитов в целом согласны с нижней многократно изогнутой контактовой поверхностью массива. Поэтому рудные тела Пильгуярвинского месторождения представляют собой не что иное, как оруденелые приподошвенные слои первичнорасслоенного интрузива. Мощность залежей сингенетических вкрапленных руд с промышленными концентрациями сульфидов никеля и меди достигает максимальных значений в области *Центрального рудного тела* [3].

*Центральное рудное тело* - самое крупное на месторождении - приурочено к области максимального прогиба дна Главного массива. Обращает внимание увеличение мощности рудной залежи во всех наиболее значительных прогибах дна массива, и наоборот - уменьшение ее в области антиклинальных поднятий. Резкое сокращение мощности, вплоть до полного выклинивания, происходит на обоих крутых бортах мульды - в областях соединительных крыльев флексур. Простираение рудного тела юго-восточное  $126^\circ$ , падение на юго-запад под углом  $45-79^\circ$ . По простиранию оно разведано на 1800 м, по падению - более чем на 2100 м при мощности от 15 до 100 м, в среднем 53 м. Рудное тело на 95% сложено рядовыми вкрапленными рудами и лишь около 5% составляют богатые вкрапленные брекчиевидные и сплошные сульфидные руды в оруденелой тектонической зоне и ее ответвлениях вдоль нижнего контакта интрузива [3].

В 2010 году были проведены Sm-Nd изотопные исследования пород Центрального рудного тела в лаборатории геохронологии и изотопной геохимии КНЦ РАН. Из пробы перидотита ПЛ-140 (коллекция К. В. Лобанова, ИГЕМ РАН) были выделены при сепарации пороодообразующие минералы, такие как клинопироксен и оливин, и концентраты (оливин-клинопироксен-сульфиды-магнетит, пирротин-магнетит).

Измерения изотопного состава Nd и концентраций Sm и Nd проводились на семиканальном твердофазном масс-спектрометре Finnigan - MAT 262 (RPQ) в статическом двухленточном режиме с использованием ренийевых и танталовых лент.

Изотопные Sm-Nd измерения проводились как по пороодообразующим минералам (оливин, клинопироксен) и рудным минералам (магнетит, пирротин), так и по породе. Впервые для данного месторождения проводились измерения по сульфидам.

Полученный Sm-Nd возраст равен  $1950 \pm 58$  млн.лет (рис.1, таблица). Этот возраст хорошо коррелируется в пределах ошибок измерений с полученным ранее U-Pb данными по бадделеиту -  $1980 \pm 10$  млн.лет [4]. Можно отметить, что этот возраст хорошо сопоставляется с данными по Re-Os методу, полученному по породе, шпинели и ильмениту -  $1969 \pm 18$  млн. лет. [5].

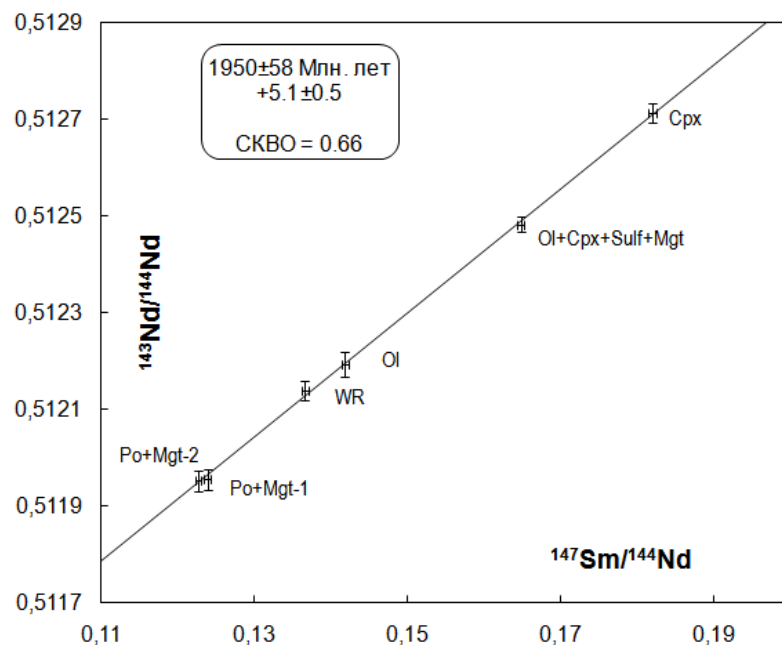


Рис 1. Минеральная Sm-Nd изохронна для передотита (ПЛ-140) Центрального рудного тела Пильгуйярвинского месторождения Печенги.

Впервые для Sm-Nd исследований рудоносных пород Пильгуйярвинского месторождения Печенги были использованы сульфидные концентраты, которые совместно с породообразующими минералами позволяют проводить точное датирование процессов рудогенеза.

Таблица  
Изотопные Sm-Nd данные для рудного перидотита (проба ПЛ-140) Пильгуйярвинского месторождения.

	Концентрация, ppm		Изотопные отношения		T <sub>DM</sub> , млн. лет	ε <sub>Nd</sub>
	Sm	Nd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd		
<b>ПЛ-140 WR</b>	0.03	0.15	0.13661	0.512138±20	1980	+5.3
<b>ПЛ-140 Ol</b>	0.01	0.04	0.14184	0.512193±27		
<b>ПЛ-140 Po+Mgt-1</b>	0.33	2.30	0.12383	0.511954±22		
<b>ПЛ-140 Po+Mgt-2</b>	4.75	16.44	0.12266	0.511951±21		
<b>ПЛ-140 Ol+Px+Sulf+Mgt</b>	2.54	9.34	0.16475	0.512482±6		
<b>ПЛ-140 Mgt</b>	0.02	0.12	0.14387	0.512181±33		
<b>ПЛ-140 Cpx</b>	1.04	4.99	0.18191	0.512713±19		

Погрешность изотопного состава неодама в стандарте La Jolla = 0.511857±7 (n=7) не превышает 0.003 % (2σ). Ошибка в <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd отношениях составляет 0.3% (2σ) – среднее значение из 7 измерений в стандарте BCR. Холостое внутри лабораторное загрязнение по Nd равно 0.3 нг и по Sm равно 0.06 нг. Изотопные отношения были нормализованы по отношению <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd=0.7219, а затем пересчитаны на отношение <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd в стандарте JNdi-1=0.512088 [2].

Научные исследования поддержаны грантами РФФИ ОФИ-М 09-0512028 и 10-05-00058.



1. *Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В.* Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2002. 359 с.;
2. *Серов П. А.* Возрастные рубежи формирования платинометалльного оруденения федорово-Панского расслоенного интрузива по Sm-Nd и Rb-Sr изотопным характеристикам: Автореф. дисс.... к. геолого-минералогических наук. ГИ КНЦ РАН–Апатиты, 2008. 130 с.
3. Медно-никелевые месторождения Печенги. М.: ГЕОС, 1999. 236 с. (Тр. ин-та ИГЕМ РАН. Новая серия. Вып.2);
4. *Скуфьин П.К., Баянова Т.Б.* Раннепротерозойский вулкан центрального типа в Печенгской структуре и его связь с рудоносным габбро-верлитовым комплексом, Кольский полуостров // Петрология. Том 14, №6, 2006. С. 649-669;
5. *Puchel I. S., Brugmann G. E., Hofmann A. W.* Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield). Earth and Planetary Science Letters 170 (1999). P. 447-461;

## Геодинамическая интерпретация U-Pb возрастов сфенов Карельского кратона и Беломорского подвижного пояса Фенноскандинавского щита

Нестерова Н.С.

ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, [nesterovan@krc.karelia.ru](mailto:nesterovan@krc.karelia.ru)

*На примере Беломорского подвижного пояса и Карельского кратона Фенноскандинавского щита показаны различные варианты геодинамической интерпретации U-Pb возрастов сфенов. В пределах Беломорского подвижного пояса возраст сфенов отражает время вывода тектонических пластин из области высоких температур в область с температурой ниже температуры закрытия изотопной системы сфена, а также время поздней флюидной переработки. В Карельском кратоне, чаще всего, возраст сфена связан с финальными стадиями формирования континентальной коры.*

*Different variants of the geodynamic interpretation of the U-Pb sphene ages are shown on the example of the Belomorian mobile belt and the Karelian craton of the Fennoscandian shield. Within the Belomorian mobile belt the sphene age reflects the time of the tectonic slices exhumation from high temperature level to the level with the temperature, which is lower than the temperature of the closure of isotopic sphene system and the time of later fluid processing. The sphene age in the Karelian craton is deal with the final stages of continental crust formation, mostly.*

Сфен (титанит)  $\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O},\text{OH},\text{F})$  является широко распространенным акцессорным минералом, как в магматических, так и в метаморфических горных породах. Для него характерен широкий спектр изоморфных замещений [10]. Благодаря изоморфному вхождению урана в его кристаллическую решетку на место кальция, сфен может быть использован в качестве геохронометра.

Возраст изотопной U-Pb системы сфена отражает время, в которое минерал остыл до температуры закрытия ( $T_{\text{закр}}$ ) – температуры при которой скорость потерь изотопов Pb за счет диффузии становится незначительной по сравнению со скоростью его накопления. На основании экспериментальных данных  $T_{\text{закр}}$  U-Pb системы сфена оценивается в 650-700 °C [10 и ссылки там]. Однако в пределах Беломорского подвижного пояса температура метаморфизма, как правило, не превышала 500-550 °C (в отдельных случаях 800-850 °C) [3], а «перезапуск» изотопной системы сфенов происходил. Это означает, что вопрос о  $T_{\text{закр}}$  изотопной системы сфена требует дополнительного изучения, но, вместе с тем, она ниже, чем у циркона и выше, чем у рутила [2, 10].

Данные о геохронологии сфена, в сочетании со знаниями о геологии региона и информации об изотопном возрасте других минералов (цирконов, рутилов и так далее), позволяют проводить тестирование геодинамических моделей.

Полученный возраст может отражать время остывания:

- блока коры после отмирания плюма. В результате прогрева коры (если  $T > T_{\text{закр сфена}}$ ) изотопная система уже существующих сфенов нарушается и их возраст "обнуляется", сфен в таком случае отражает время «ухода» изотермы 650 (550) °С (рис. 1 а). К данной модели следует обращаться, когда установлены комплексы-индикаторы плюма;

- континентальной новообразованной коры сформированной в ходе субдукционно-аккреционных процессов. В этом случае возраст сфена и завершающих стадий становления коры (например, возраст цирконов в гранитах) близок (рис. 1 б);

- интрузии после ее внедрения, при этом разница в возрасте сфена и циркона, если не отмечены наложенные процессы, будет отражать скорость остывания породы (рис. 1 в). При этом во вмещающих породах в приконтактной зоне изотопные системы уже существующих сфенов могут быть нарушены;

- блока коры после тектонического выведения со среднекоровых глубин, где температура выше  $T_{\text{закр}}$  изотопной системы сфена, то есть изотопная система открыта, в приповерхностную область с температурой ниже  $T_{\text{закр}}$  сфена (рис. 1 г). Геологическим обоснованием данной модели является присутствие крупных надвигов и комплексов, метаморфизованных в высокобарических и высокотемпературных условиях, а также отсутствие корреляции между возрастом сфена и пород (по цирконам).

Кроме того, возраст сфена может фиксировать время воздействия гидротермального флюида, в результате формируются как новые генерации сфенов, так и нарушаются (полностью или частично) U-Pb системы уже существующих. При частичном нарушении изотопной системы в ней сохраняются более древние ее реликты (рис. 1 д).

На основе данных об U-Pb возрасте сфена можно протестировать модели некоторых стадий формирования главных структур Фенноскандинавского щита – Карельского кратона и Беломорского подвижного пояса.

Карельский кратон занимает центральную часть и составляет своеобразное ядро Фенноскандинавского щита. Он представляет собой классический пример гранит-зеленокаменной области. В пределах кратона выделяют следующие террейны: Водлозерский, Рануа, Иисалми, Помокайра, в составе которых установлены фрагменты наиболее древних пород (3.1-3.4 (до 3.7) млрд. лет), а также Кианта, Иломантси-Вокнаволоцкий и Центрально-Карельский с возрастом слагающих их комплексов 2.7-3.0 млрд. лет [8 и ссылки там].

Беломорский подвижный пояс сложен сформированными в архее (2.7-2.9 млрд. лет) неоднократно метаморфизованными в архее и палеопротерозое зеленокаменными и парагнейсовыми комплексами, а так же гранитоидами. Протерозойские образования представлены гранитоидами, пегматитами и друзитами [8 и ссылки там].

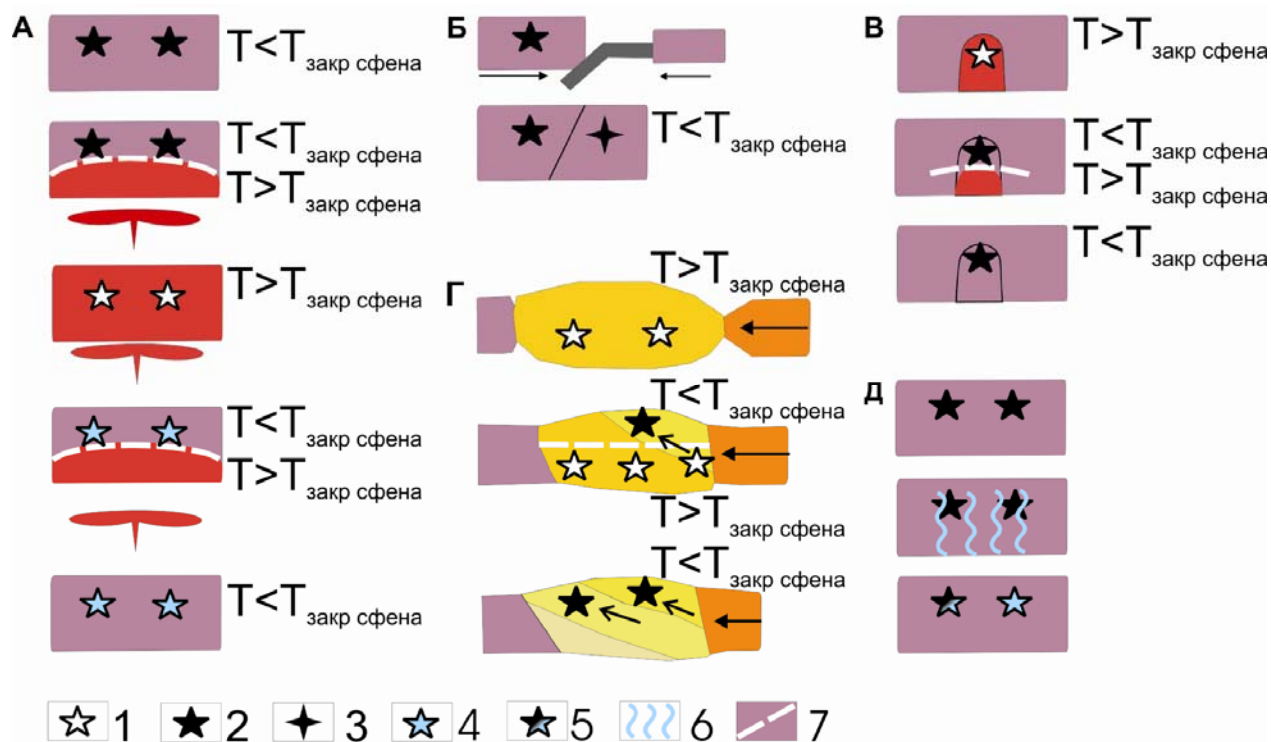


Рис. 1. Геодинамическая интерпретация изотопного U-Pb возраста сфена:

Условные обозначения: 1 - сфены с открытой изотопной системой; 2 - сфены с закрытой изотопной системой; 3 - новообразованные сфены; 4 - сфены с полностью нарушенной изотопной системой; 5 - сфены с частично нарушенной изотопной системой; 6 - флюид; 7 - изотерма, соответствующая температуре закрытия изотопной системы сфена ( $T_{\text{закр сфена}}$ )

Возраст сфенов в пределах Карельского кратона варьирует от 2.64 до 2.86 млрд. лет, в Беломорском подвижном поясе, за редким исключением, от 1.74 до 1.95 млрд. лет, отмечается возрастание возрастов сфенов пояса с юго-запада на северо-восток [2, 5].

Тестируемые модели формирования кратона и подвижного пояса изложены в ряде работ [1, 4, 8 и другие]:

Около 3.1 млрд. лет были сформированы «сиалические ядра» – наиболее древние структуры Фенноскандинавского щита. Примером таких ядер могут служить террейны Водлозерский, Рануа, Иисалми, Помокайра. Более поздние процессы в их пределах проявлены локально. Сфены Водлозерского террейна имеют наиболее древний возраст – древнее 2.8 млрд. лет.

В следующий период главенствующая роль принадлежит субдукционно-аккреционным процессам, ответственным за формирование континентальной коры террейнов Кианта, Иломантси-Вокнаволоцкого и Центрально-Карельского, а также Беломорского подвижного пояса. К 2.70 млрд. лет произошло сгущивание всех вышеперечисленных образований, которое сопровождалось внедрением большого количества интрузий. Возраст сфена в пределах Карельского кратона отражает, вероятно, время именно этого процесса.

Таким образом, возраст сфенов связан с финальными стадиями формирования континентальной коры кратона (рис. 1 б).

Следует отметить, что в подвижном поясе, скорее всего, также были сформированы сфены этого возраста, но в результате неархейской коллизии они были погружены в среднюю кору.

Около 2.6 млрд. лет назад Карельский кратон прошел стадию кратонизации и в протерозое реагировал на тектонические события как относительно жесткий блок.

В начале палеопротерозоя (2.4-2.5 млрд. лет) земная кора пояса и кратона находилась под влиянием мантийных плюмов, в результате произошло заложение рифтогенных структур приуроченных к границам крупных архейских блоков, предполагается, что одна из таких структур развилась в бассейн с океанической корой с ее последующей субдукцией. В палеопротерозое (1.86-2.0 млрд. лет) Беломорский подвижный пояс являлся краевой частью Лапландско-Кольского орогена. В ходе коллизионной стадии здесь происходило формирование новых генераций покровно-надвиговых структур, что, вероятно, привело к эксгумации архейских и палеопротерозойских пород со среднекоровых глубин. Предполагается, что возраст сфена фиксирует время вывода тектонических пластин из области высоких температур в область с температурой ниже температуры закрытия изотопной системы сфена (рис. 1 г). Более молодые возрасты сфенов (1.74-1.79 млрд. лет) вблизи границы между Карельским кратоном и Беломорским подвижным поясом могут быть связаны с более поздней флюидной переработкой (рис. 1 д).

Следует также отметить, что возраст сфенов из интрузий Карельского кратона коррелируется с возрастом цирконов. Примером могут служить Панозерский, Чалкинский и другие массивы. Возраст сфенов из Панозерского санукитоидного массива оценивается в  $2691 \pm 5.8$  млн. лет [6], тогда как возраст цирконов – 2.74 млрд. лет [9]. Сфен из пород Чалкинского санукитоидного массива имеет возраст  $2695 \pm 2.3$  млн. лет [6], циркон –  $2744.5 \pm 4.7$  млн. лет [7]. Разница в возрасте сфенов и цирконов для этих массивов составляет около 50 млн. лет, что, вероятно, объясняется разницей в температуре закрытия этих минералов и отражает скорость остывания массивов – около  $7$  °C/млн. лет, что соизмеримо с оценками скорости для других объектов [2], но существенно меньше, вычисленной на основе теплофизических расчетов (устное сообщение Бурдюха Е.В.) (рис. 1 в).

1. Балаганский В. В, Минц М. В., Дэйли Дж. С. Палеопротерозойский Лапландско-Кольский ороген // Строение и динамика литосферы Восточной Европы. Результаты

исследований по программам EUROPROBE. Под ред. Морозова А. Ф., Павленковой Н. И. М.: ГЕОКАРТ. ГЕОС. 2006. С. 158-171.

2. Бибилова Е. В., Слабунов А. И., Богданова С. В., Шельд Т. Тектоно-термальная эволюция земной коры Карельской и беломорской провинции Балтийского щита в раннем докембрии по данным изотопного U-Pb-исследования сфенов и рутилов // Геохимия. 1999. № 8. С. 842-857.

3. Володичев О. И. Беломорский комплекс Карелии (геология и петрология). Л.: Наука, 1990. 248 с.

4. Минц М. В., Берзин Р. Г., Заможняя Н. Г. и др. Строение и эволюция коры и верхней мантии восточной части Балтийского щита: геологическая интерпретация сейсморазведочных материалов по профилю 4В // Глубинное строение и эволюция земной коры восточной части Фенноскандинавского щита: профиль Кемь-Калевала. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. С. 157-190.

5. Нестерова Н. С., Фугзан М. М., Кирилова Т. И. U-Pb возраст сфенов Фенноскандинавского щита: новые данные // Изотопные системы и время геологических процессов. Материалы IV Российской конференции по изотопной геохронологии. Том 2. СПб.: ИП Каталкина, 2009. С. 49-52.

6. Нестерова Н.С., Фугзан М.М., Кирилова Т.И. U-Pb возраст сфена Центрально-Карельского и Водлозерского террейнов Карельского кратона // Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии. Материалы XXI молодежной научной конференции, посвященной памяти К.О. Кратца. СПб, 2010. С. 59-62.

7. Овчинникова Г. В., Матреничев В. А., Левченков О. А. и др. U-Pb и Pb-Pb изотопные исследования кислых вулканитов Хаутаваарской зеленокаменной структуры, Центральная Карелия // Петрология. 1994. Т. 2. № 3. С. 266–281.

8. Слабунов А.И. Геология и геодинамика архейских подвижных поясов (на примере Беломорской провинции Фенноскандинавского щита). Петрозаводск: изд-во КарНЦ РАН, 2008. 320 с.

9. Bibikova E. V., Petrova A., Claesson S. The temporal evolution of sanukitoids in the Karelian Craton, Baltic shield: an ion microprobe U-Th-Pb isotopic study of zircons // Lithos. 2005. V. 79. P. 129–145.

10. Frost B. R., Chamberlain K. R., Schumacher J. C. Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer // Chemical Geology. 2000. V. 172. P. 131-148.

**U – Pb и Lu – Hf изотопные системы в цирконах из мезозойских грантов юго-восточного Забайкалья****Полянский Р.В., Лохов К.И.**СПбГУ, Санкт–Петербург, Россия, [Polyanskiy\\_Rom@mail.ru](mailto:Polyanskiy_Rom@mail.ru); [Kirill\\_Lokhov@vsegei.ru](mailto:Kirill_Lokhov@vsegei.ru)

*При помощи локальных изотопных методов (SIMS, LA-MC-ICP-MS) изучены U-Pb и Lu-Hf изотопные системы в цирконах из гранитоидов, и осуществлена корреляция Lu-Hf системы в цирконах с Sm-Nd в породах. Это позволило обосновать магматический генезис большинства цирконов, что обеспечило корректные оценки возраста магматической кристаллизации пород.*

*By means of local methods of isotopic analysis (SIMS, LA-MC-ICP-MS) the U-Pb and Lu-Hf systems in zircons from granitoids has been studied, and isotopic Lu-Hf system in zircons was correlated with Sm-Nd system in the rocks. This approach give evidence of zircon genesis, so the robust estimates of age of magmatic crystallization were obtained.*

**Введение.** На территории юго – восточного Забайкалья располагается множество крупных магматических гранитоидных комплексов, которые являются четкими реперами этапов тектоно-магматической активизации Киммерийского этапа складчатости. Одними из таких комплексов являются Шахтаминский и Кукульбейский. Изучение возраста магматической кристаллизации этих пород проводились ранее, однако среди магматических цирконов в кислых породах как правило присутствуют унаследованные цирконы, а практически все предыдущие исследования возраста цирконов проводились классическим U-Pb методом по небольшим навескам, что естественно могло привести к ошибочным оценкам возраста. Мы исследовали U – Pb систему в цирконах локальным методом, для оценки генезиса индивидуальных кристаллов была осуществлена корреляция Lu-Hf системы в них с Sm-Nd изотопной системой породы, магматический генезис циркона может быть установлен в случае принадлежности расчетных параметров  $\epsilon_{\text{Hf}}(T)$  и  $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$  полю корреляции для магматических пород “terrestrial array” [1].

**Материалы и методы.** Для изучения U – Pb и Lu - Hf систем были отобраны цирконы из пород Шахтаминского (21 циркон) и Кукульбейского (20 цирконов) магматических комплексов. U – Pb система в цирконах изучалась локальным методом при помощи вторично–ионного высокоразрешающего масс–спектрометра (SIMS) SHRIMP-II, Lu - Hf система в цирконах изучалась при помощи мультиколлекторного масс–спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (MC-ICP-MS) ThermoQuest Finnigann NEPTUNE с системой лазерной абляции DUV-193. Изучение Sm-Nd системы в породе производилось посредством общепринятой методики: химических процедур и последующих измерений при помощи термоионизационного масс–спектрометра (TIMS) ThermoQuest Finnigann Tritone.

**U – Pb и Lu – Hf системы в цирконах.** Породы Шахтаминского комплекса представляют собой породы второй фазы внедрения. Это:

1 – проба 19405. Диорит трахитоидной структуры, основными минералами являются: кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, биотит, по плагиоклазу развивается серицит, по биотиту хлорит. В биотите часто встречаются включения сфена

По результатам U-Pb датирования конкордантный возраст цирконов данной пробы составляет  $167.4 \pm 2.5$  Ma.

Изотопная Hf - Nd систематика показывает, что данная порода содержит нормальные магматические цирконы, поскольку соответствующие расчетные значения принадлежат полю корреляции магматических пород.

2 – проба 19431-1. Гранодиорит - порода порфирированной структуры, в основной массе минералы представлены калиевым полевым шпатом, биотитом, роговой обманкой, в шлифе встречены зональные, сильно трещенованные цирконы. По трещинам в породе развивается карбонат. По результатам U - Pb датирования конкордантный возраст магматических цирконов составляет  $165.4 \pm 1.9$  Ma. Точки относятся как к темным высоко урановым краевым частям, так и к центральным.

Результаты изучения гафний - неодимовой систематики показывают, что все цирконы относящиеся к конкордантному кластеру магматические, только лишь в одном зерне зафиксированы несущественные избытки радиогенного гафния, возможно за счет небольшой контаминации магмы на позднемагматической стадии кристаллизации. И одно зерно с возрастом 286 млн. лет унаследованное или захваченное.

Породы Кукульбейского комплекса представлены пробой 19404. Гранит - порода гиподиоморфнозернистой структуры, основные минералы: кварц, биотит, плагиоклаз (25 – олигоклаз), калиевый полевой шпат, мусковит. По плагиоклазу развивается серицит, по трещинкам развивается биотит, хлорит, мусковит. На рисунке 1 изображена U – Pb система в цирконах из грантов Кукульбейского комплекса.

По результатам U-Pb датирования конкордантный возраст данной пробы по всем цирконам составляет  $148.0 \pm 1.5$  Ma и по краевым  $151.5 \pm 2.0$ . Точки относятся, как к темным высоко урановым краевым частям, так и к центральным. В краевых частях кристаллов содержание урана повышено, низкие Th/U характерные для метасоматических цирконов. В центральных частях кристаллов содержание урана ниже.



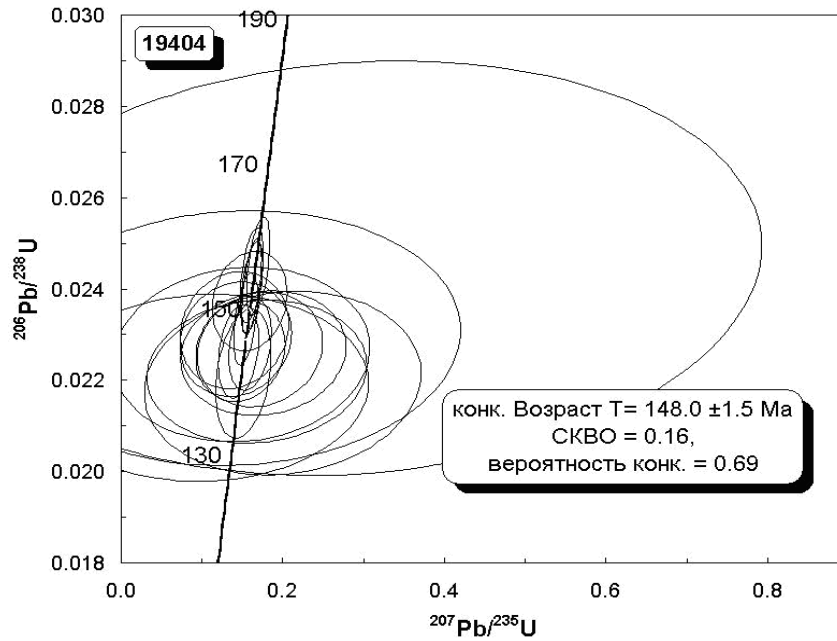


Рис. 1. U – Pb система в цирконах из грантов Кукульбейского комплекса

На рисунке 2 показана изотопная Hf - Nd систематика. Которая показывает, что часть цирконов не могут быть магматическими для «нормальных» магматических пород и содержат различные количества избыточного радиогенного гафния. При этом наибольшие его количества наблюдаются в наиболее темных – соответственно высокоурановых зернах, наибольшие и значимые в зерне 6.1, небольшие избытки в зернах 11.1, 19.1, 7.1 и отчасти приурочены к высокоурановым краевым частям, сформированных на позднемагматической стадии, а наиболее близки к «нормальным» магматическим для данной породы – центральные части цирконов.

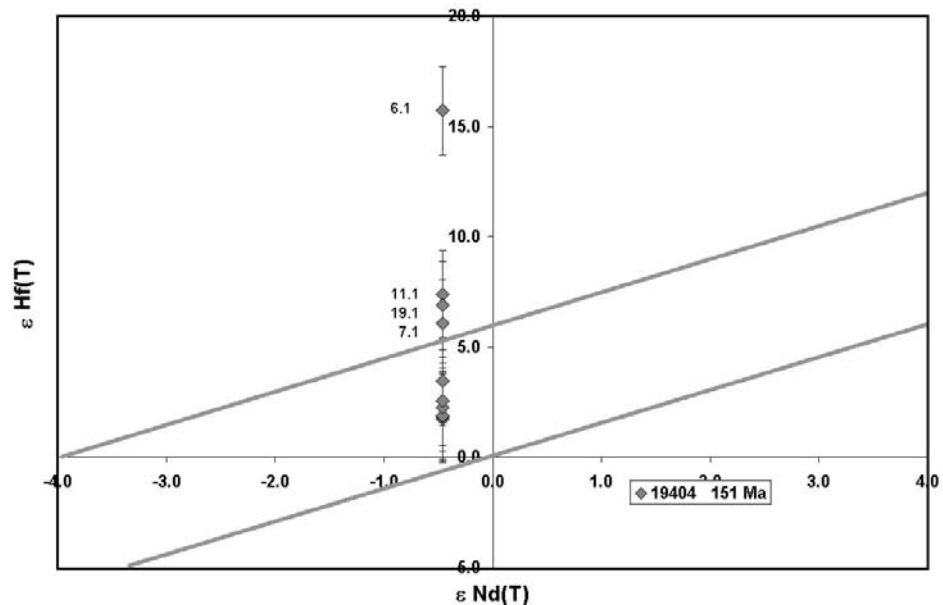


Рис. 2. Изотопная Hf-Nd систематика. Серыми линиями обозначено поле корреляции для магматических пород “terrestrial array”

Таким образом, на позднемагматической стадии порода испытала метасоматическое воздействие с привнесом урана и радиогенного гафния, источником которого могли быть относительно древние породы, содержащие минералы с высоким Lu/Hf отношением, например гранат или фосфаты [2].

Граниты Кукульбейского комплекса являются наиболее поздними образованиями, характер распределения редкоземельных элементов (рисунок 3) для этих пород схож с редко-метальными гранитами (например Вознисенских гранитов Приханкайского района [3]) в них существует четко выраженная, характерная отрицательная европиевая аномалия и относительно резкое обогащение легкими РЗЭ (по сравнению с породами Шахтаминского комплекса). Такие образования практически всегда фиксируют своим возрастом посторогенный этап.

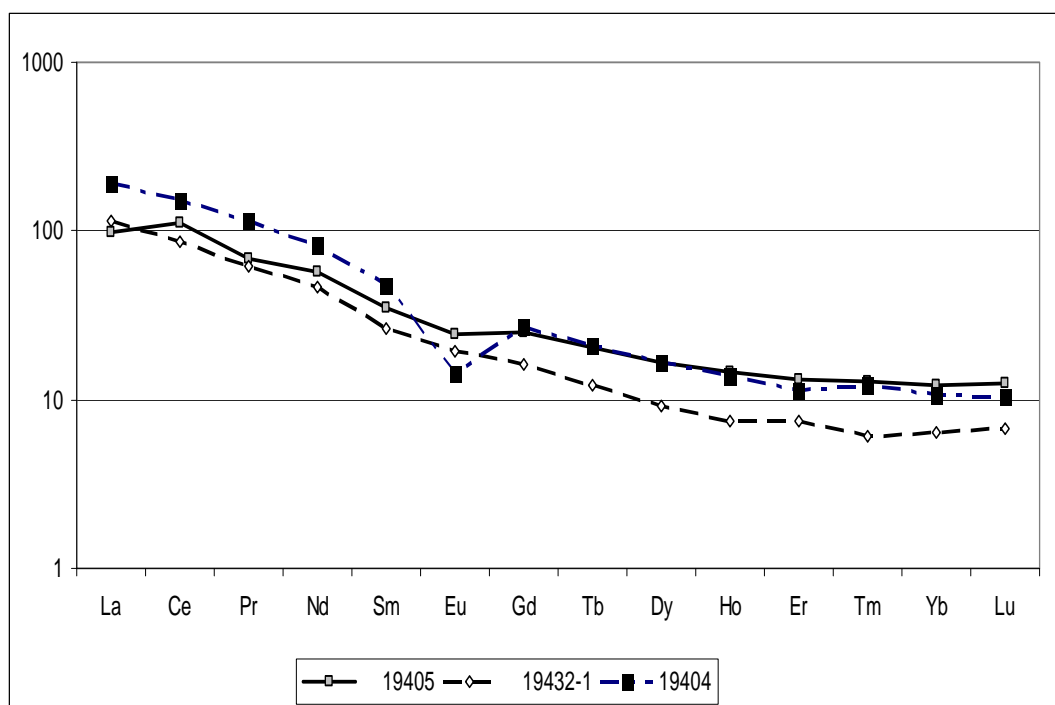


Рис. 3. Спайдер-диаграммы распределения РЗЭ нормированных по хондриту (Evensen, 1978) для пород Шахтаминского и Кукульбейского комплексов.

**Выводы.** Проанализировав все выше сказанное можно сделать следующие выводы: киммерийский этап тектоногенеза для Юго – восточной части Забайкалья имеет рубеж перехода от орогенного к посторогенному этапу в 148-+1,5 миллионов лет, это фиксируется по возрасту кристаллизации гранитов Кукульбейского комплекса. Также важно отметить, что метасоматические процессы, прошедшие в данных породах привели к привнесу избыточного радиогенного гафния в поздне/постмагматические цирконы гранитов Кукульбейского комплекса, по сравнению с Шахтаминскими образованиями.

Это скорее всего связано с составом флюида в первом случае они существенно водные, во втором углекислотные.

1. *Лохов К.И. и др.* Избыточный радиогенный гафний в цирконах – индикатор низкотемпературных флюидно-метасоматических и рудных процессов // Тез. Докл. XIX Симпозиума по геохимии изотопов им. Акад. А.П.Виноградова 16-18 ноября 2010 г. М., ГЕОХИ 2010, с.227-229.

2. *Лохов К.И. и др.* Корректная интерпритация U-Pb возраста по цирконам на основе изотопной геохимии гафния и неодима (на примере некоторых магматических комплексов фундамента восточно – европейской платформы) // Региональная геология и металлогения. № 38, 2009. С.62-72.

3. *Сырицо Л.Ф.* Мезозойские гранитоиды восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. Санкт – Петербург, 2010 г.

**Сопоставление Sm-Nd (по породообразующим и сульфидным минералам) и U-Pb (по циркону и бадделеиту) возрастов расслоенных интрузий Балтийского щита****Серов П.А., Екимова Н.А., Баянова Т.Б.**ГИ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, [serov@geoksc.apatity.ru](mailto:serov@geoksc.apatity.ru)

*В статье представлены новые Sm-Nd данные для основных рудоносных пород расслоенного Федорово-Панского интрузива, Мончетундровского массива и Пильгуярвинского месторождения Печенги с использованием породообразующих и сульфидных минералов. Результаты сопоставлены с имеющимися и новыми U-Pb датировками по циркону и бадделеиту и показана их хорошая сходимость.*

*Показана возможность использования сульфидных минералов в качестве геохронометров для Sm-Nd изотопно-геохронологического метода датирования мафит-ультрамафитовых интрузий.*

*The article presents new Sm-Nd data for the main ore-bearing rocks of the layered Fedorovo-Pansky intrusion, Monchetundra massif and Pilguyarvi deposit (Pechenga) used with rockforming and sulfide minerals. The results are compared with existing and new U-Pb ages of zircon and baddeleyite and shows their good agreement.*

*The possibility of using sulfide minerals as geochronometry for Sm-Nd isotope-geochronological dating method mafic-ultramafic intrusions is shows.*

Расслоенные пироксенит – габбронорит - анортозитовые рудоносные интрузивы палеопротерозоя образуют два пояса в восточной части Балтийского щита с протяженностью каждого более 300 км. К Северному поясу интрузий относятся Федорово-Панский массив, Мончетундровский массив, Мончеплутон, интрузив г. Генеральской, Имандровский лополит и ряд более мелких интрузий. К Южному поясу относятся интрузивы Олангской группы (в Карелии) и пояс интрузий финской группы - Койлисмаа, Койтелайнен, Пеникат, Кеми и др. Изотопно-геохронологические исследования расслоенных интрузий важны для понимания механизмов и рубежей их становления, а применение Sm-Nd и Re-Os систематик по породообразующим и акцессорным минералам позволяют датировать рудные и метаморфические процессы. Однако только комплексное использование изотопных методов позволяет надежно установить временные реперы формирования промышленно значимых интрузий [7].

Целями исследований являлось сопоставление новых Sm-Nd данных по породообразующим и сульфидным минералам с уже имеющимися U-Pb данными по циркону и бадделеиту. Для этого были отобраны представительные геохронологические пробы из габброноритов Нижнего расслоенного горизонта и из анортозитов Верхнего расслоенного горизонта Федорово-Панского интрузива, проба габброноритов из Пентландитового ущелья зоны сочленения Мончетундровского массива и Мончеплутона и проба рудных пироксенитов из Пильгуярвинского месторождения Печенги. Из

отобранных проб для Sm-Nd исследований были выделены монофракции породообразующих (плагиоклаз, пироксены) и сульфидных минералов. Химическая подготовка проб проводилась по методике, подробно описанной в [5]. Измерения изотопного состава неодима и концентраций Sm и Nd проводились на семиканальном твердофазном масс-спектрометре Finnigan - MAT 262 (RPQ) в статическом двухленточном режиме с использованием ренийевых и танталовых лент. Погрешность изотопного состава неодима в стандарте La Jolla =  $0.511857 \pm 7$  ( $n=7$ ) не превышает 0.003 % ( $2\sigma$ ). Ошибка в  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  отношениях составляет 0.3% ( $2\sigma$ ) – среднее значение из 7 измерений в стандарте BCR. Холостое внутрилабораторное загрязнение по Nd равно 0.3 нг и по Sm равно 0.06 нг. Изотопные отношения были нормализованы по отношению  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$ , а затем пересчитаны на отношение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в стандарте La Jolla = 0.511857.

**Результаты.** Из пробы габброноритов Нижнего расслоенного горизонта наряду с породообразующими плагиоклазами и пироксенами (в виде смесей монофракций клино- и ортопироксенов) были выделены чистые монофракции сульфидных минералов – пирротин, пентландит и смесь халькопирита с пентландитом. Построенная по этим минералам и породе в целом Sm-Nd изохрона соответствует возрасту  $2467 \pm 39$  млн. лет, что хорошо согласуется с U-Pb возрастом по циркону -  $2470 \pm 9$  млн. лет (рис. 1а) [1]. Параметр  $\epsilon\text{Nd}(T)$  имеет характерное для палеопротерозойских интрузий Балтийского щита малое отрицательное значение, равное  $-1.4 \pm 0.5$  и указывающее на мантийный источник с аномальными характеристиками [6]. Использование сульфидных минералов в Sm-Nd методе для исследования пород Федорово-Панского интрузива выполнено в качестве эксперимента, что, позволило повысить точность определения возраста, и показало возможность применения сульфидов в качестве минералов-геохронометров. Это направление исследований сейчас находится в активной разработке, но можно с уверенностью говорить о его применимости, особенно в отношении расслоенных платиноносных мафит-ультрамафитовых интрузий [3, 5].

Отдельного внимания заслуживает проба анортозитов Н-08-05. Именно с анортозитами связано промышленное Pt-Pd оруденение Верхнего расслоенного горизонта. По ранее полученным данным U-Pb возраст (по бадделеиту) этих анортозитов равен  $2447 \pm 12$  млн. лет [1]. Для Sm-Nd исследований были выделены породообразующие минералы магматического генезиса – плагиоклаз и клинопироксены. Вместе с породой в целом они образуют минеральную Sm-Nd изохрону с возрастом  $2442 \pm 74$  млн. лет (рис. 1б). Этот возраст хорошо согласуется с U-Pb данными и отражает время образования анортозитов на поздних, заключительных стадиях становления интрузива.

Из пробы габброноритов Пентландитового ущелья (нижняя зона Мончетундровского массива) были проанализированы плагиоклаз, пироксены, смесь сульфидов и пирротин. Вместе с породой в целом они образуют изохронную зависимость, отвечающую возрасту  $2489 \pm 49$  млн. лет (рис. 1в).

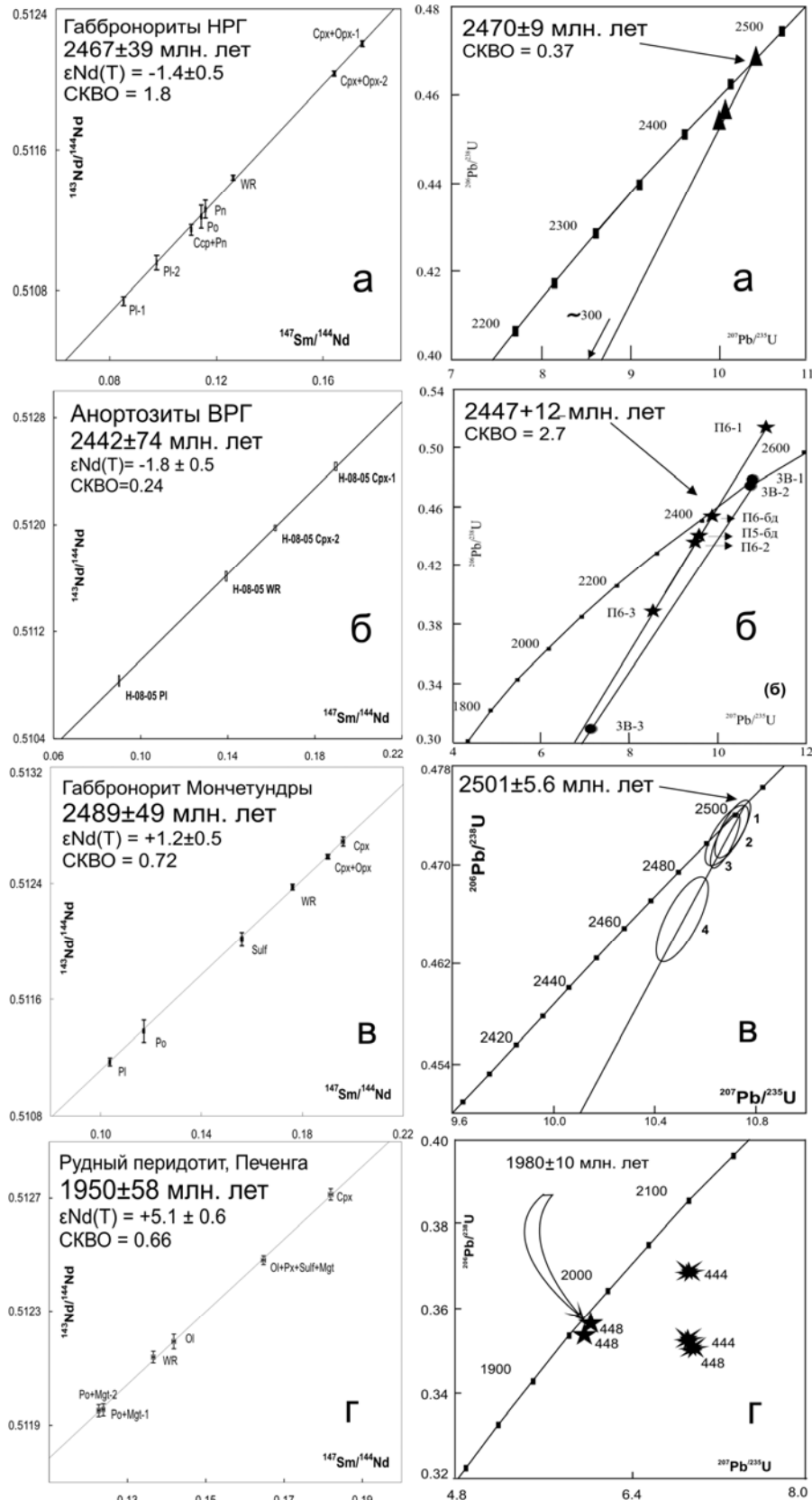


Рис. 1. Минеральные Sm-Nd и U-Pb изохроны для пород и минералов расслоенных интрузий.

В пределах ошибки этот возраст согласуется с впервые установленным U-Pb возрастом по циркону, равным  $2501 \pm 5.6$  млн. лет. Значение Sm-Nd возраста немного омоложено по сравнению с U-Pb, что может быть связано с различными температурами закрытия изотопных систем в цирконах и породообразующих минералах, однако, учитывая погрешность определения возраста в Sm-Nd систематике, полученные значения являются сходными. Положительное значение  $\epsilon_{Nd}(T) = +1.2$ , нехарактерное для пород расслоенных интрузий, может указывать на контаминацию магм веществом коры либо на внедрение дополнительных инъекций магм с иными изотопными характеристиками [2, 4].

Для рудного перидотита из Пильгуйярвинского месторождения Печенги по сульфидным минералам, клинопироксену, оливину и породе в целом была получена Sm-Nd изохрона, соответствующая возрасту  $1950 \pm 58$  млн. лет (рис. 1г). Полученный возраст хорошо согласуется с уже известными датировками [1, 8] и отражает время образования рудных перидотитов.

Таким образом, комплексное использование методов определения абсолютного возраста позволяет надежно датировать этапы становления промышленно значимых геологических объектов, а использование Sm-Nd систематики позволяет применять в качестве минералов-геохронометров не только породообразующие (плаггиоклазы, пироксены, оливины), но и сульфидные минералы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-05-00058, НШ 1413.2006.5, Госконтракта с Федеральным агентством по науке и инновациям 02.445.11.7403, российско-финского проекта Interreg Tacis K-019, а также программ ОНЗ РАН №2 и №4.

1. *Баянова Т.Б.* Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. С.-Пб.: Наука, 2004. 174 с.
2. *Баянова Т.Б., Нерович Л.И., Митрофанов Ф.П. и др.* Мончетундровский базитовый массив Кольского региона: новые геологические и изотопно-возрастные данные // Доклады АН, 2010, т. 431, №2, С. 216-222.
3. *Екимова Н.А., Серов П.А., Баянова Т.Б. и др.* Распределение РЗЭ в сульфидных минералах и Sm-Nd датирование рудогенеза расслоенных базитовых интрузий // Доклады АН, 2011, т. 436, №1 (в печати).
4. *Нерович Л.И., Баянова Т.Б., Савченко Е.Э. и др.* Новые данные по геологии, петрографии, изотопной геохимии и ЭПГ минерализации Мончетундровского массива // Вестник МГТУ, 2009, т. 12, №3, С. 461-477.
5. *Серов П.А., Екимова Н.А.* Возможности Sm-Nd датирования рудных процессов с использованием сульфидов // Вестник МГТУ, 2009, т. 12, №3, С. 456-460.

6. Серов П.А., Митрофанов Ф.П. Платиноносный расслоенный Федорово-Панский интрузив (Кольский полуостров): новые Sm-Nd изохроны и изотопно-геохимические данные // Доклады АН, 2005, 403, №5, С. 1-4.

7. Серов П.А., Ниткина Е.А., Митрофанов Ф.П. Сопоставление данных по датированию изотопными U-Pb и Sm-Nd методами пород ранней безрудной фазы и рудовмещающих пород платинометалльного Фёдорово-Панского расслоенного массива // Доклады АН. 2007. т. 415. № 5. С. 1-3.

8. Hanski E., Huhma H., Smolkin V.F, Vaasjoki M. The age of the ferropicritic volcanics and comagmatic Ni-bearing intrusions at Pechenga, Kola Peninsula, USSR // Bull. Geol. Soc. Finl. 1990. №62. P. 123-133.



**Метод MC-ICP-MS в решении традиционных задач изотопной геохимии:  
возможности и ограничения****Чернышев И.В., Чугаев А.В., Крамчанинов А.Ю., Шатагин К.Н., Гольцман Ю.В.**

ИГЕМ РАН, Москва, Россия, chug@igem.ru

*Доклад посвящен описанию основ метода изотопного анализа с использованием многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (MC-ICP-MS), а также его преимуществ и недостатков в сравнении с классическим методом термоионизационной масс-спектрометрии (TIMS). На примерах решения традиционных задач изотопной геологии (изучение изотопов Pb, Sr, U) показаны возможности MC-ICP-MS анализа в преодолении проблемы учета эффекта дискриминации масс. Приведен анализ источников погрешности метода, которые выливаются в ряд ограничений изотопного анализа геологических образцов. В итоге сделан вывод, что наилучшие по точности, правильности и воспроизводимости изотопные результаты могут быть получены при совместном использовании MC-ICP-MS и TIMS.*

*In the presentation we describe principles of the MC-ICP-MS method and its advantages and disadvantages in comparison to TIMS method. By the examples of our studies in traditional isotope geology problems (Pb- and Sr-isotope geochemistry, U-decay series dating, etc.), we demonstrate outstanding capabilities of MC-ICP-MS method in solving mass-discrimination (and hence, analytical precision) issues. Also in the presentation, we pay much attention to several sources of analytical error typical for MC-ICP-MS analysis that put some limitations to the study of geological samples. The main conclusion that our experience allows to draw is that the best result could be attained with combination of MC-ICP-MS and TIMS analyses.*

Многоколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS) является относительно новым методом в изотопной геологии, появление и развитие которого базируется на последних достижениях в области приборостроения. Применение этого метода оказало огромное влияние на развитие традиционных и появление новых направлений в целом ряде областей изотопной геологии. К настоящему времени коллективом ИГЕМ РАН накоплен обширный опыт применения метода MC-ICP-MS [1-5]. Настоящий доклад посвящен обобщению этого опыта и оценке тех возможностей и ограничений, которые присущи методу MC-ICP-MS.

Метод MC-ICP-MS базируется на совмещении в себе трех высокоэффективных аналитических систем: источника ионов с ионизацией в высокотемпературной плазме, магнитного секторного масс-анализатора и многоколлекторной системы измерения ионных токов. Благодаря использованию плазменного источника в для большинства элементов периодической системы достигается близкая к 100% степень ионизации атомов, которая мало зависит от значения первого потенциала ионизации. Это создает методу MC-ICP-MS преимущество перед TIMS в отношении чувствительности изотопного анализа значительного числа элементов, обладающих высокими первым потенциалом ионизации. Благодаря этому с помощью MC-ICP-MS в последние годы широко развернулось

изучение вариаций изотопного состава Fe, Cu, Zn, Ag, В, Hf и многих других элементов, которые раньше либо выпадали из сферы изотопно-геохимических исследований, либо изучались ограниченно.

Другое достоинство метода MC-ICP-MS заключается в возможности применить принципиально новый подход к учету эффекта дискриминации ионов по массе – нормирование измеряемого изотопного отношения одного элемента по опорному изотопному отношению другого элемента. Это достоинство MC-ICP-MS обеспечивает достижение более высокой (по сравнению с TIMS) чувствительности и точности измерения изотопного состава ряда элементов, которые уже длительное время изучаются в изотопной геологии. Благодаря этой возможности произошло радикальное снижение погрешности измерения изотопных отношений Pb по сравнению с применявшимся для этих целей в последние 40 лет методом TIMS. В высокоточном методе MC-ICP-MS анализа изотопного состава Pb данный подход предполагает учет фракционирования изотопов свинца в ходе анализа по результатам измерения опорного отношения  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ . Метод MC-ICP-MS был развит авторами доклада в ИГЕМ РАН применительно к изучению изотопного состава Pb в рудных месторождениях и магматических породах. Точность метода ( $\pm 2\text{SD}$ ), оцененная по долговременной воспроизводимости результатов параллельных анализов стандартного образца SRM981, а также образцов галенита (более 130 анализов), почти на порядок превосходит точность метода TIMS и составляет 0.016 – 0.018% для изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  [3]. Эта точность достигается при анализе минералов свинца (главным образом галенита), химическая подготовка которых не предполагает стадии ионообменной хроматографии. В случае изучения образцов с низким содержанием Pb, для его выделения из образца применяется хроматография, что приводит к снижению точности измерения до  $\pm 0.03\%$ .

Новый уровень точности изотопного анализа Pb обеспечил надежное выявление трендов его эволюции, используемых для идентификации источников рудного вещества. Другое важное следствие применения метода MC-ICP-MS состоит в резком повышении аналитической достоверности рассчитываемых значений Pb-Pb модельного возраста ( $T_m$ ). Погрешность расчета  $T_m$  для фанерозойских образцов при погрешностях измерения изотопных отношений свинца методом TIMS ( $\pm 0.05\%$  на единицу разности масс изотопов) составляет достаточно большую величину – около  $\pm 35$  млн. лет. Применение описанного метода MC-ICP-MS сводит эту погрешность к величине  $\pm 4$  млн. лет, что превращает величину  $T_m$  в чувствительный геохимический параметр, который можно реально использовать при интерпретации результатов изотопного анализа обыкновенного свинца.

В противоположность описанному выше варианту анализа Pb из растворов, в котором реализуется максимальная точность метода MC-ICP-MS, вариант анализ с

использованием лазерной абляции (метод LA-MC-ICP-MS) обладает точностью измерения изотопных отношений Pb на 1.5-2 порядка хуже, что обусловлено целым рядом факторов, эффект которых не может быть полностью или хотя бы частично скорректирован [6,7]. Подробнее этот вопрос рассмотрен в работах [2,3].

По этой причине метод LA-MC-ICP-MS практически не пригоден в изотопной геохимии свинца за исключением отдельных редких случаев, когда требуются локальность изотопного анализа при невысокой (оценочной) точности конечных результатов измерений. Очевидно, что наступило время в геохимии изотопов свинца (прежде всего рудного свинца) отказаться и от метода тис, как значительно уступающего по точности методу MC-ICP-MS (вариант анализа Pb из растворов) и не способного в дальнейшем обеспечить детализацию знаний о характере и причинах вариаций изотопного состава обыкновенного свинца.

Опыт работы на MC-ICP-MS NEPTUNE позволяет назвать ряд факторов, влияющих на правильность и точность результатов изотопного анализа изучаемых элементов. При этом отметим, что их влияния может заметно различаться в случае анализа различных элементов. Наиболее существенное значение имеют спектроскопические интерференции, эффект памяти источника ионов, эффект приборной масс-дискриминации и изотопическая чувствительность.

Сложение ионных токов нескольких заряженных частиц с одинаковым отношением заряд/масса (спектроскопические интерференции), являются широко распространенным источником погрешности в методе MC-ICP-MS. Наличие посторонних примесей в растворе образца неизбежно приводит к появлению спектроскопические интерференции, что, в случае метода MC-ICP-MS, предъявляет существенно более жесткие требования к чистоте препарата анализируемого элемента. Кроме того, в источнике ионов типа ICP всегда присутствует инертный газ, воздух и вода из раствора образца, которые тоже ионизируются как с образованием простых ионов, так и с образованием многоатомных ионов. Вследствие этого приходится либо прибегать к измерениям при высоком разрешении, либо вносить соответствующие поправки. В частности, спектроскопические интерференции  $^{86}(\text{Kr} + \text{Sr})$  и  $^{87}(\text{Rb} + \text{Sr})$  сильно затрудняют измерение изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Только применение хроматографической процедуры выделения Sr из образца при помощи высокоселективного сорбента SrResin® (Eichrom Technologies, Inc.) и метода измерений с окаймляющим стандартами позволяет измерить  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в образцах с небольшими Rb/Sr с точностью сравнимой с TIMS. Например, для образца BCR-1 было получено значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70504\pm 2$  ( $\pm 2\text{SD}$ ,  $n=5$ ), для которого принятым считается  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70502\pm 4$  ( $\pm 2\text{SD}$ ). В целом, из-за спектроскопических интерференций применение метода MC-ICP-MS для измерения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  оказывается более трудоемким,

чем в случае TIMS, и чаще всего приводит к получению менее точных результатов измерений.

Эффект памяти источника ионов типа ICP возникает главным образом из-за образования налета, содержащего вещество из ранее проанализированных образцов, на металлических деталях источника ионов, и последующей ионизации этого вещества. Удаление налета достигается путем чистки загрязненных деталей шлифовальным порошком. Так как проводить чистку перед измерением каждого образца не представляется возможным, то в ходе серии измерений предполагают наличия фоновых сигналов обусловленных эффектом памяти, и вносят поправки для их учета. Для этого чаще всего используют два метода: измерение с вычитанием предварительно измеренных фоновых сигналов или измерение с окаймляющими стандартами. Следует отметить, что детали, на которых образуется налет, омываются главным образом сравнительно холодной частью плазменного факела, так что из налета происходит эмиссия только ионов элементов с низким первым потенциалом ионизации, таких как щелочные и щелочноземельные металлы. Например, эффект памяти проявляется при измерениях изотопного состава Rb и ухудшает точность измерений с 0.02% до 0.06%. Однако его достаточно легко нивелировать, если проводить изотопный анализ с вычитанием предварительно измеренных фоновых ионных токов.

Наличие масс-дискриминационного эффекта обусловлено сложным сочетанием процессов, протекающих при ионизации вещества, при прохождении ионного луча через масс-анализатор, а также при регистрации ионных токов. Следует отметить, что этот параметр непостоянен и меняется не только от опыта к опыту, но и в ходе отдельного измерения. Основной вклад в эффект масс-дискриминации на ICP-масс-спектрометрах вносят процессы, протекающие в ICP-интерфейсе в объеме между пробоотборным конусом и скиммер-конусом, из которого откачиваются атомы пробы с преимущественным удалением легких изотопов. Изотопный состав, измеряемый на MS-ICP-масс-спектрометрах, является «утяжеленным» по отношению к истинному изотопному составу элемента, т.е. эффект масс-дискриминации в приборах этого типа имеет обратный знак по сравнению с TIMS. В количественном выражении суммарный эффект масс-дискриминации в приборах MS-ICP-MS составляет около 1% на единицу разности масс изотопов для тяжелых элементов и, таким образом, является весьма значительным. В связи с этим, актуальным является изучение этого эффекта с целью его корректного учета при высокоточном изотопном анализе многоизотопных элементов. Для цели изучения масс-дискриминационного эффекта наиболее подходящим элементом является неодим, поскольку он имеет семь изотопов  $^{142}\text{Nd}$  –  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{148}\text{Nd}$  и  $^{150}\text{Nd}$ , соотношение между которыми неизменно (за исключением содержания изотопа  $^{143}\text{Nd}$ ).

Анализ данных, полученных в течение трех лет по образцу Nd-ИГЕМ, показал, что использование экспоненциального закона при нормировании измеренных значений изотопных отношений Nd не позволяет полностью нивелировать эффект масс-дискриминации. При этом эмпирическая кривая, описывающая характер отклонений нормированных результатов измерений от «истинны» значений сохраняет в целом свою форму [2]. Однако сами величины относительных отклонений значимо варьируют. В то же время, наблюдается постоянство эффекта масс-дискриминации на MC-ICP-MS приборах в течении времени проведения серии измерений. Это обстоятельство позволяет внести соответствующую коррекцию в нормированные значения изотопных отношений Nd образца по результатам параллельных анализов изотопного стандарта и, таким образом, реализовать на MC-ICP-MS приборах точность изотопного анализа многоизотопных элементов аналогичную точности, которая достигается на приборах TIMS.

Изотопическая чувствительность, которую в изотопных масс-спектрометрах принято оценивать по соотношению ионных токов на массе 237 и  $^{238}\text{U}^+$ , в заданных условиях для масс-спектрометра NEPTUNE составляет около  $3 \times 10^{-6}$  при анализе с использованием коллекторов Фарадея и  $0.7 \times 10^{-6}$  при измерении на центральном канале с использованием энерго-дисперсионного анализатора (RPQ). Эти показатели значительно хуже, чем соответствующие значения изотопической чувствительности для современных TIMS, что делает этот фактор существенным при измерении таких малораспространенных изотопов как, например,  $^{234}\text{U}$  и  $^{230}\text{Th}$ . Тем не менее, практически линейный характер спада в области анализируемых масс  $^{234}\text{U}$  и  $^{230}\text{Th}$  интенсивности тока рассеянных ионов позволяет вносить соответствующую коррекцию в интенсивность ионных токов малораспространенных изотопов и, таким образом, в значительной мере позволяет нивелировать влияние этого фактора на результаты измерений.

Таким образом, все выше сказанное позволяет сделать вывод, что методы MC-ICP-MS и TIMS дополняют друг друга при решении задач изотопной геологии. Для ряда конкретных задач, например в области изотопной геохимия свинца, метод MC-ICP-MS имеет очевидные преимущества, тогда как для других (изотопная геохимия стронция) – метод TIMS оказывается более предпочтительным.

1. Чернышев И.В., Викентьев И.В., Чугаев А.В. и др. Источники вещества колчеданных месторождений Урала по результатам высокоточного MC-ICP-MS изотопного анализа свинца галенитов // ДАН. 2008. Т.418. №4. С.530-535.

2. Чернышев И.В., Чугаев А.В., Сафонов Ю.Г., и др. Изотопный состав свинца по данным высокоточного MC-ICP-MS-метода и источники вещества крупномасштабного благороднометального месторождения Сухой Лог (Россия) // Геология рудн. месторождений. 2009. Т.51. № 6. С.550–559.

3. Чернышев И.В., Чугаев А.В., Шатагин К.Н. Высокоточный MC-ICP-MS изотопный анализ свинца с нормированием по отношению  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ : калибровка метода и применение к изучению изотопного состава рудного свинца // Геохимия.

4. Чугаев А.В., Гольцман Ю.В., Чернышев И.В., Шатагин К.Н. Закономерности изотопной масс-дискриминации в масс-спектрометре MC-ICP-MS (на примере анализа неодима)// XVIII Симпозиум по геохимии изотопов им. акад. А.П.Виноградова. Тез. докл. Москва: ГЕОХИ РАН, 2007. С.72-73.

5. Chernyshev I.V., Chugaev A.V., Shatagin K.N. High-precision MC-ICP-MS lead isotope analysis using Tl-normalization: calibration and applications to lead isotope study of ore deposits// Goldschmidt Conference Abstracts. 2007. A-170.

6. Mathez E.A., Waight T.E. Lead isotopic disequilibrium between sulfide and plagioclase in the Bushveld Complex and the chemical evolution of large layered intrusions // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. N 10. P. 1875–1888.

7. Meffre S., Large R.R., Scott R. et al. Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-hosted gold deposit, Russia // Geochim. et Cosmochim. Acta 2008. V. 72. P. 2377–2391.