|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Supplementary Чугаев 1 |  | 10.31857/S0016777024030053 |

# Приложение 1. Аналитические методы

*Методы изучения руд и околорудных метасоматитов*

Руды месторождения Зун-Холба изучены с использованием набора рутинных (визуальное, макроскопическое изучение) и прецизионных (электронная микроскопия, рентгено-спектральный микроанализ) методов. Микроскопические исследования проводились с использованием оптических микроскопов Olympus BX-51 и CX-31, оборудованных цифровыми камерами. Определение химического состава минералов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV (с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA-450) и рентгеновского микроанализатора JXA-8200 фирмы JEOL (Япония), оборудованным пятью кристалл-дифракционными спектрометрами со сменными кристаллами-анализаторами и энергодисперсионным спектрометром. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА и диаметре зонда 1 микрон. Для обеспечения электропроводимости образцы напылялись тонким слоем углерода. Время экспозиции на основные элементы составляло 10 сек, время экспозиции на элементы-примеси– до 40 сек. В качестве стандартов использовались следующие соединения: ZnS, CuFeS2, GaAs, CdS, CdSe, Ni, Mn, AgSbS2, Sb2S3, AuTe2, Sn, Bi2Se3, Bi, Ag, Au, PbS, PbTe, Co, Ni, InAs. Для проведения этих исследований были изготовлены прозрачно-полированные шлифы и аншлифы из рудных образований месторождения.

*Методы анализа химического состава пород*

Данные о содержании главных породообразующих компонентов, а также некоторых примесных элементов в метасоматитах были получены методом рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) в ИГЕМ РАН на спектрометре PW-2400 (Philips Analytical B.V.). Анализ выполнен для тонко истертых проб. Определение макрокомпонентов проведено для навесок 0.3 г, предварительно справленных с тетроборатом лития в индукционной печи при температуре 1200 ̊С. Для анализа микроэлементов использовались таблетки, изготовленные методом холодного прессования с полистиролом. Гравиметрическое определение потерь при прокаливании проводилось при температуре 1000°C. Суммарное содержание железа представлено как содержание Fe2O3. Точность анализа составляла 1–5 отн. % для элементов с концентрациями выше 0.5 мас. % и до 12 отн. % – ниже 0.5 мас. %.

Определение минерального состава и количественных соотношений породообразующих минералов в метасоматитах было проведено в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс) с помощью рентгенофазового анализа. Дифрактометрические данные получены в порошковых пробах на приборе Shimadzu XRD-6000. Количественное соотношение минералов в пробах рассчитано методом Ритвельда с использованием программного пакета SiroQuant V.4.

*40Ar/39Ar геохронологический метод*

40Ar/39Arдатирование проведено для трех образцов серицита. Они были выделены из кварц-серицитовых метасоматитов, развитых понеопротерозойским гранитоидам сумсунурского комплекса. Проанализированные образцы представляли собой минеральную фракцию серицита с чистотой более 97% и размером зерен 0.1-0.25 мм. Зерна серицита были выделены стандартными методами магнитной и плотностной сепарации, с окончательной сортировкой под бинокулярным микроскопом для удаления измененных зерен и других минералов. 40Ar/39Ar измерения проводились в лаборатории изотопно-аналитической геохимии ИГМ СО РАН (Новосибирск) по методике, описанной в работе (Травин и др., 2009).

Навески образцов, завернутые в алюминиевую фольгу, облучались в исследовательском реакторе ВВР-К Томского политехнического университета (Томск, Россия). Градиент потока нейтронов контролировался с помощью стандарта биотит MCA-11, аттестованного относительно международных стандартных образцов мусковита Bern 4m и биотита LP-6 (Baksi et al., 1996). Градиент не превышал 0.5 % по объему образца. После облучения образцы подвергались ступенчатому нагреву в кварцевом реакторе, оснащенном внешнем нагревателем. Выделенные фракции аргона очищались с помощью геттеров SAES Zr-Al. Для коррекции мешающих изотопов аргона, образовавшихся при облучении Ca, Cl и K, использовались следующие коэффициенты: (39Ar/37Ar)Ca = 0.001279 ± 0.000061, (36Ar/37Ar)Ca = 0.000613 ± 0.000084, (40Ar/39Ar)K = 0.0191 ± 0.0018. Изотопный состав аргона измерялся на масс-спектрометре Noble Gas 5400 (Micromass, Великобритания). Фоновый уровень сигнала 40Ar при 1200°C, измеренный в течение 10 мин, не превышал 5 × 10-10 нсм3. Аналитическая погрешность для полученных результатов указана как±1σ.

*Rb-Sr геохронологический метод*

Rb-Sr геохронологическое изучение выполнено для тех же образцов, что и 40Ar-39Arдатирование. Анализ изотопного состава Rb и Sr был выполнен с помощью традиционного метода термоионизационной масс-спектрометрии (Ларионова и др., 2013). Содержания Rb и Sr в пробах и величины 87Rb/86Sr отношения в них определялись методом изотопного разбавления с использованием смешанного 85Rb-84Sr трасера. Трасер добавлялся в образцы непосредственно перед их химическим разложением. Для каждого из образцов анализировались серицит, валовая проба породы, обогащенные минеральные фракции и кислотный экстракт. Подготовка мономинеральных фракций серицита для Rb-Sr анализа была аналогична подготовке, которая проводилась для 40Ar-39Ar датирования. Валовая проба породы, а также выделенные из нее обогащенные фракции, получены из образца массой около 100 г. Раздробленные и затем истертый до размера зерен <100 мкм материал был разделен на три порции. Одна из них использовалась для приготовления валовой пробы. Для этой цели она дополнительно истиралась в агатовой ступке до размера частиц менее 40 мкм. Из другой порции с помощью отмучивания, которая проводилась в дионизированной воде (18.2 MΩx1 см) в кварцевой посуде, были получены легкая (L-фракция) и тяжелая (H-фракция) фракции. Третью порцию обрабатывали 2М HCl в течение 30 мин при комнатной температуре. Полученный кислотный экстракт, в основном представляющий собой растворенные карбонатные минералы, был декантирован и высушен.

Подготовленные пробы (за исключением кислотного экстракта) массой 20-100 мг растворялись в смеси кислот HF+HNO3(3:1). Разложение образцов проводилось в тефлоновых сосудах при 120°C в течение 24 часов. Полученные растворы выпаривали и повторно растворяли в 2М HCl для проведения ионообменной хроматографии. Ионообменная хроматография осуществлялась в кварцевых колонках (3 см3), заполненных катионитомAG-50 × 8 (200-400 меш). Фоновый уровень контаминации образца в химических процедурах для Rb и Sr составлял соответственно 0.1 нг и 0.2 нг.

Изотопные составыRb и Sr измерялись на масс-спектрометре Sector 54 (Micromass, Великобритания) в статическом режиме. Правильность и точность результатов измерений контролировались путем систематических анализов изотопного стандарта стронция SRM 987. За период проведения аналитических работ значение отношения 87Sr/86Sr для SRM 987 составило 0.710248±22 (2σ, n = 9), что в пределах погрешности согласуется с данными для SRM 987, приведенными в работе (Thirwall, 1991).

Построение 40Ar-39Arвозрастных спектров, обратных изохрон в координатах 39Ar/40Ar-36Ar/40Ar и Rb-Sr изохрон проводился с помощью программы Isoplot v. 3.75 (Ludwig, 2012). При расчетах 40Ar-39Arвозрастов использовались константа радиоактивного распада 40K (λ40K= (λβ- + λec + λ’ec) = 5.543 × 10-10 г-1) из работы (Steiger, Jager, 1977), а для 37Ar – из работы (Faure, 1986). Значение константы распада 87Rb принималась равной 1.3972 ± 0.0045 × 10-11г-1согласно (Villa et al., 2015). В расчетахRb-Srизохронного возраста погрешности(±2SD) для отношений87Rb/86Sr и 87Sr/86Sr составляли соответственно 1% и 0.005%.

*Pb-Pbметод*

Изучение изотопного состава Pb в минерал ах и породах проведено в ИГЕМ РАН с использованием высокоточного метода MC-ICP-MS, предполагающий анализ препаратов свинца в растворах, трассированных таллием с известным изотопным отношением 205Tl/203Tl.

Химическая подготовка проб пирита предполагала растворение навески массой 0.02-0.03 г в смеси кислот HNO3+HCl. Для валовых проб пород и фракций полевых шпатов навески составляли 0.05-0.1 г. Их растворяли в смеси HNO3 + HF (1: 3), в которой они выдерживались в течение двух дней при температуре 140°С. Для удаления возможного загрязнения Pb с поверхности зерен, фракции полевого шпата и пирита предварительно обрабатывались 3% HNO3 в течение 2 ч при 90°С. Отделение Pb от элементов матрицы образца проводилось по одностадийной схеме в HBr среде на хроматографической микроколонке (0.1 см3), заполненной анионообменной смолой AG-1 × 8 (Чугаев и др., 2013). Уровень фонового загрязнения по Pb не превышал 0.1 нг.

Полученные препараты Pb растворялись в 3% растворе HNO3до необходимого уровня концентрации и анализировались в режиме "wet" plasma на многоколлекторном масс-спектрометре NEPTUNE. Подробности аналитической процедуры описаны в (Чернышев и др., 2007). Непосредственно перед измерениями в раствор с препаратом свинца добавлялся Tl, в котором значение 205Tl/203Tl= 2.3889 ± 1. Коррекция измеренных изотопных отношений на эффект приборной масс-дискриминации проводилась по опорному отношению 205Tl/203Tlс использованием экспоненциального закона. Правильность и точность результатов измерений контролировались путем систематических анализов стандартного образца изотопного состава свинца NBSSRM 981, для которого были получены значения 206Pb/204Pb = 16.940 ± 3, 207Pb/204Pb = 15.499 ± 3; 208Pb/204Pb = 36.723 ± 7, согласующиеся в пределах погрешности с данными (Thirlwall, 2000). Одновременно с измерением образцов также проводился анализ изотопного состава Pb в стандарте горной породы USGSAGV-2, для которого значения изотопных отношений Pb составили: 206Pb/204Pb = 18.871 ± 4,207Pb/204Pb = 15.621 ± 2,208Pb/204Pb = 38.548 ± 6 (n = 9), что определяет итоговую погрешность на уровне ± 0.03%(2SD).

Содержание U, Th и Pb в образцах определено с помощью ICP-MS метода. Анализ выполнен для растворов, трассированных индием, на квардрупольном масс-спектрометре iCAP SQ (Thermo Scientific) в Казанском федеральном университете (КФУ). Пределы обнаружения составили 0.002-0.003 мкг/г для U, 0.004 мкг/г для Th и 0.017 мкг/г для Pb. Точность элементного анализа, оцененная по результатам систематических измерений стандарта AGV-2 (USGS), не превышала ± 3% (2SD). Полученные данные о содержании U, Th и Pb в дальнейшем использовались для коррекции измеренных отношений Pb в образцах на присутствие в них радиогенной добавка изотопов 206Pb, 207Pb и 208Pb. Коррекция выполнена на возраст с использованием констант распада 238U, 235U и 232Th по (Steiger and Jӓger, 1977).