

УДК 549.27 (571.56)

U–Th–He-ДАТИРОВАНИЕ ПИРИТА ИЗ Cu–Zn-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЕЛЬГА (УРАЛ, РОССИЯ): ПЕРВЫЙ ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВОГО ГЕОХРОНОМЕТРА

О. В. Якубович^{1,2,*}, И. В. Викентьев³, О. В. Зарубина⁴, Н. В. Брянский⁴,
Б. М. Гороховский¹, А. Б. Котов¹, С. И. Дриль⁴, академик РАН Н. С. Бортников³

Поступило 10.01.2019 г.

В работе на примере пирита из медно-цинково-колчеданного месторождения Узельга (Южный Урал) впервые определён возраст рудной минерализации её прямым датированием, основанным на количестве радиогенного гелия, имплантированного в кристаллическую решётку пирита из субмикронных включений минералов урана и тория. Полученное значение возраста 377 ± 8 млн лет (СКВО 1,2) с учётом ошибки определения отлично согласуется с имеющимися независимыми данными о возрасте минерализации (поздний эйфель — ранний живет, или 385–390 млн лет).

Ключевые слова: U–Th–He-датирование, пирит, Узельга (Южный Урал), возраст.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524856708-712>

Время и длительность развития рудообразующих процессов не всегда можно надёжно определить традиционными радиоизотопными методами (Rb–Sr, K–Ar, ³⁹Ar–⁴⁰Ar, U–Pb), поскольку для них существует весьма ограниченный набор минералов-геохронометров. Пирит — наиболее распространённый рудный минерал, который встречается во многих типах месторождений Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Mo, Bi, Sb и др. Он также развит в околорудных (а по возрасту близсинрудных) средне-низкотемпературных метасоматитах — березитах, листовниках, филлизитах и др. Пирит — обычный акцессорный минерал магматических пород нормальной щёлочности, терригенных и терригенно-карбонатных пород осадочных и вулканогенно-осадочных серий [1]. Применение Re–Os-, Rb–Sr-, Sm–Nd- и Ar–Ar-методов для датирования пирита и других сульфидов ограничено рядом изотопно-геохимических причин [2–4 и др.]. В этой связи вовлечение новой изотопной системы в этих минералах в сферу геохронологических исследований является актуальной задачей, которая позволит получить дополнительную информацию о температурно-временной истории образо-

вания руд, а также околорудных гидротермально изменённых пород.

Изотопные системы с использованием радиогенного гелия долгое время считались неприменимыми для геохронологии. Однако в ходе недавних исследований было показано, что самородные металлы и некоторые другие минералы (например, сперрилит PtAs₂) способны сохранять накапливаемый радиогенный гелий в ходе геологической истории [5, 6]. Последние работы указывают на высокую сохранность радиогенного гелия в пирите, источником которого является α-распад изотопов примесных урана и тория [7].

В этой работе мы впервые приводим результаты определения времени формирования руд, полученные U–Th–He-методом по пириту.

Объект исследования. В качестве объекта исследования было выбрано медно-цинково-колчеданное месторождение Узельга (Южный Урал) — одно из крупнейших месторождений этого типа в России и мире [8]. Это вулканогенное месторождение рассматривается как близкий аналог рудопроявлений, связанных с современными “чёрными курильщиками”; относится к Верхнеуральскому рудному району и расположено в северной части Магнитогорской мегазоны [8]. Возраст рудообразования близок рубежу эйфельского и живетского веков среднего девона [9 и др.].

Для проведения U–Th–He-датирования были использованы зёрна пирита из массивных неокисленных руд из южной части рудного тела 4, принадлежащего нижнему рудному уровню (горизонт

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия Российской Академии наук, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный университет

³ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

⁴ Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск
*E-mail: olya.v.yakubovich@gmail.com

–550 м от поверхности). Руды представлены массивным агрегатом пирротина и резко подчинённого железистого сфалерита с обильными, до 50 об.%, пирит-халькопиритовыми гнездами и разноориентированными жилообразными скоплениями, местами образующими густой штокверк.

МЕТОДИКА

Концентрация радиогенного гелия определялась на магнито-секторном масс-спектрометрическом комплексе МСУ-Г-01-М в ИГГД РАН. Зёрна пирита и их фрагменты весом около 1 мг помещались в кварцевую ампулу и запаивались в условиях форвакуума. После отжига в масс-спектрометре и выделения радиогенного гелия кварцевая ампула вскрывалась. Измерение содержания урана и тория проводилось методом изотопного разбавления с использованием комбинированного ^{230}Th – ^{235}U -трассера. Отожжённый образец разлагали в концентрированной азотной кислоте при температуре $\sim 130^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Отношение изотопов урана и тория измерялось в ИГХ СО РАН на квадрупольном масс-спектрометре NexION300D (“Perkin-Elmer”), а для трёх образцов (№ 433, 435, 437) — на ICP-масс-спектрометре ELEMENT XR (“Thermo Finnigan”) в ИГГД РАН. Воспроизводимость отношений $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ и $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в стандартных растворах в пределах 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержания гелия, урана и тория в 9 зёрнах пирита приведены в табл. 1. Концентрация ^4He изменяется от $6 \cdot 10^{-6}$ до $1,9 \cdot 10^{-4}$ см³/г. Гелий выделяется при достижении температуры $\sim 500^\circ\text{C}$, а при дости-

жении температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$ этот процесс прекращается.

Концентрация U от навески к навеске меняется от 0,1 до 4,5 мкг/г. Содержание Th в большинстве зёрен не превышает первых нг/г (близка к фоновым значениям), а Th/U < 0,2.

Измеренные концентрации ^4He на несколько порядков больше концентраций гелия, содержащегося во флюидных включениях современных “чёрных курильщиков” (10^{-8} – 10^{-10} см³/г) [10 и др.]. Если предположить, что древние “чёрные курильщики” захватывали газы в такой же пропорции, то при расчёте U–Th–He-возраста вкладом захваченного гелия можно пренебречь. При температуре выше 500°C в бескислородных условиях, соответствующих отжигу в камере масс-спектрометра, пирит становится неустойчивым и превращается в пирротин [7]. Резкое выделение гелия в этом интервале температур свидетельствует о том, что ^4He до нагревания находился в кристаллической решётке пирита, и, следовательно, его концентрация должна отражать возраст этого минерала.

Измеренные концентрации урана в пирите из месторождения Узельга (0,1–4,5 мкг/г) близки к его концентрациям в современных “чёрных курильщиках” (2–11 мкг/г, Th/U < 0,01) [11]. Уран также резко преобладает над торием в пирите из месторождения Узельга. В целом U распределён неоднородно. Можно предположить, что часть урана находится в “сорбированной” форме, по аналогии с современными “чёрными курильщиками” [11 и др.]. Иной формой нахождения урана в пирите могут быть субмикронные включения урансодержащих минералов. В колчеданных рудах Урала в сульфидах описаны

Таблица 1. Результаты измерения ^4He , U и Th в пирите из месторождения Узельга

№ образца	Навеска, мг	^4He , нсм ³	σ	U, нг	σ	Th, нг	σ	Возраст, млн лет	σ
599	0,841	91,23	0,46	2,018	0,020	н.п.о.	–	356	19
600	0,347	13,08	0,17	0,273	0,003	н.п.о.	–	382	20
601	0,807	121,90	0,53	2,687	0,027	н.п.о.	–	367	19
602	0,486	93,91	0,46	2,173	0,022	н.п.о.	–	345	18
603	0,282	31,58	0,27	0,703	0,007	0,003	0,0000	362	19
604	0,692	106,45	0,49	2,285	0,023	н.п.о.	–	379	19
433	~1	181,40	1,23	3,501	0,035	0,05	0,0005	415	21
435	~1	7,44	0,05	0,150	0,001	0,04	0,0004	375	19
437	0,6	3,72	0,03	0,060	0,001	0,02	0,0002	464	24
Qu	4,2	1,26	0,05	0,004	0,000	0,004	0,0000		
Совокупный образец		650,72	3,69	13,849	0,138	0,106	0,001	376	19

Примечание. н.п.о. — ниже предела обнаружения; приведённые содержания U, Th, ^4He поправлены на уровень холостого опыта по кварцевой ампуле; возраст рассчитан в программе Helioplot [15]; поправки на имплантированную и эджектированную компоненты ^4He не вводили (см. текст).

субмикронные включения уранинита UO_2 , реже браннерита UTi_2O_6 , размер которых, как правило, не превышает первых микрон [12 и др.]. Если считать, что энергия распада атома урана $\sim 5,4$ МэВ [13], средний пробег α -частицы в уранините составляет ~ 10 мкм (расчёт в программе SRIM). Это означает, что из зёрен менее 10 мкм весь 4He имплантируется в кристаллическую решётку пирита. При разложении в концентрированной азотной кислоте уран из таких включений также должен переходить в раствор.

Перед расчётом U–Th–He-возраста необходимо ввести поправку на долю эджектированной и имплантированной компоненты [14]. Ввиду того что все изученные зёрна являлись фрагментами больших зёрен, то доли эджектированной и имплантированной компоненты заведомо равны. Поэтому такая поправка не вводилась.

Для расчёта среднего значения U–Th–He-возраста можно использовать несколько подходов: а) среднеарифметическое из значений возрастов, полученных по каждому образцу; б) определение совокупного возраста; в) построение U–Th–He-изохрон; г) построение тройных диаграмм (Helio-Plot) [14, 15]. Математически наиболее корректными считаются последние три [14].

В табл. 1 приведены результаты расчётов среднего значения U–Th–He-возраста в программе Helio-

Plot [15]. Среднее арифметическое и среднее геометрическое значения возраста практически совпадают и составляют 381 ± 10 (СКВО 2,78) и 382 ± 11 (СКВО 3,07) млн лет соответственно. Изохронный возраст составляет 375 ± 8 млн лет (СКВО 1,3; Iso-plot), рис. 1а. Совокупный изохронный возраст 377 ± 8 млн лет (СКВО 1,2; Iso-plot), рис. 1б.

Полученное значение возраста 377 ± 8 млн лет с учётом ошибки определения отлично согласуется с имеющимися геологическими оценками возраста минерализации (поздний эйфель — ранний живет, или 385–390 млн лет) [9]. Относительно низкое средневзвешенное квадратичное отклонение (СКВО) также свидетельствует о перспективности использования пирита для U–Th–He-датирования.

Полученные оценки возраста руд, принадлежащих более раннему нижнему рудному ярусу месторождения, близки к верхней границе упомянутого временного интервала в среднем девоне (возраст синхронных осадков). Это, вероятно, обусловлено тем, что исследованные образцы отобраны на его южном фланге, с аномально широким развитием пирротиновых руд. Он, по заключению [8] вслед за предположениями П.Я. Яроша и В.А. Прокина, испытал относительно позднее гидротермальное воздействие, происходившее при формировании руд верхнего рудоносного уровня и выраженное

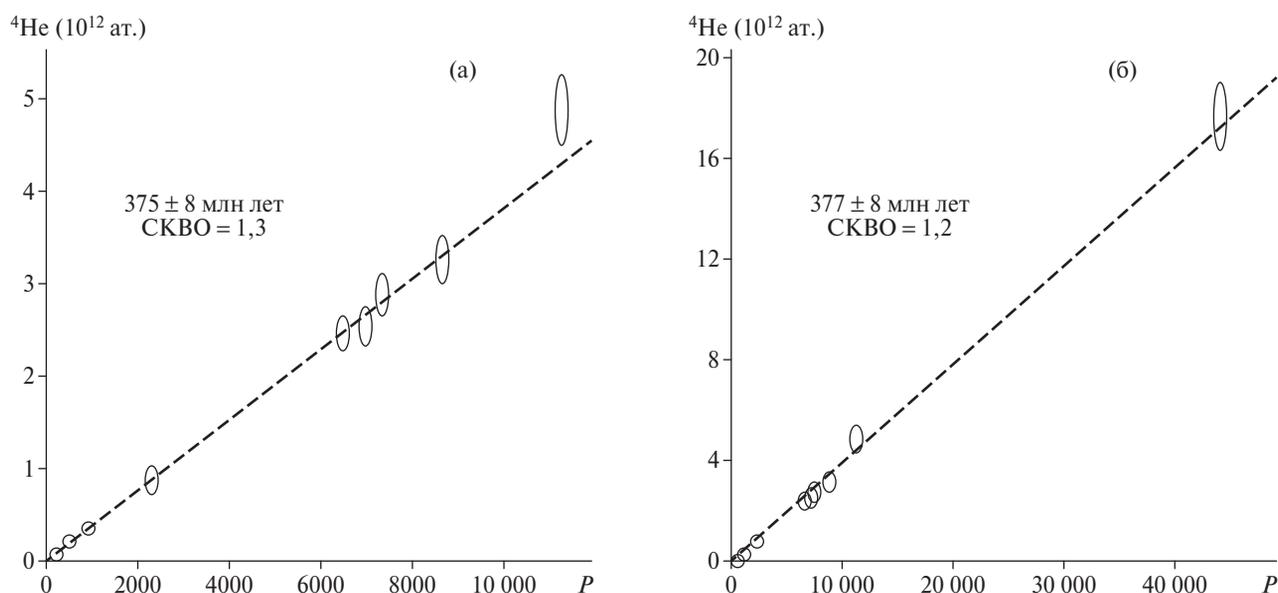


Рис. 1. U–Th–He-изохрона для пирита из месторождения Узельга, построенная в программе Iso-plot. Параметр P — приведённая современная скорость образования 4He , которая рассчитывается по формуле

$$P = \left(8 \cdot \frac{137,88}{138,88} \lambda_{238} + \frac{7}{138,88} \lambda_{235} \right) [U] + 6 \lambda_{232} [Th],$$

где $[U]$ и $[Th]$ — измеренное количество урана и тория в образце (в атомах), а λ_{238} , λ_{235} и λ_{232} — соответствующие константы распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th (г^{-1}) [14]. По оси ординат — количество атомов 4He . Обведены точки, которые на графиках даны вне масштаба; а — изохрона, построенная по девяти зёрнам пирита; б — изохрона, построенная по девяти зёрнам пирита и совокупному образцу.

в десульфуризации пирита (наряду с частичным выносом Zn и Cu) ранних халькопирит-сфалерит-пиритовых руд нижнего уровня. Штокверковая пирит-халькопиритовая минерализация пирротиновых руд является ещё более поздней, наложенной, и сопровождалась ростом крупных, до 5–8 см, порфиробластов пирита, происходившим за счёт ретроградной дисульфидизации пирротина.

Впервые определён изотопный U–Th–He-возраст пирита и соответственно колчеданных руд крупного медно-колчеданного месторождения Узельга. Хорошее соответствие изотопного и геологического датирования сульфидной минерализации позволяет высказать уверенность в перспективности использования пирита как U–Th–He минерала-геохронометра.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16–05–01010 и 18–05–70041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Large R.R., Halpin J.A., Danyushevsky L.V., Maslennikov V.V., Bull S.W., Long J.A., Gregory D.D., Lounejeva W., Lyons T.W., Sack P.J., McGoldrick P.J., Calver C.R.* Trace Element Content of Sedimentary Pyrite as a New Proxy for Deep-Time Ocean — Atmosphere Evolution // *Earth and Planet. Sci. Let.* 2014. V. 389. P. 209–220.
2. *Stein H., Hannah J.* Rhenium — Osmium Geochronology. In: *Sulfides, Shales, Oils, and Mantle in Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. B.: Springer Science+Business Media, 2014. P. 1–25.
3. *Petke T., Diamond L.W.* Rb-Sr Dating of Sphalerite Based on Fluid Inclusion-Host: A Clarification of Why it Works Mineral // *Econ. Geol.* 1996. V. 91. P. 951–956.
4. *Smith P.E., Evensen N.M., York D., Szatmari P., Oliveira D.C.* Single-Crystal ^{40}Ar – ^{39}Ar Dating of Pyrite: No Fool's Clock // *Geology*. 2001. V. 29. № 5. P. 403–406.
5. *Шуколюков Ю.А., Якубович О.В., Мочалов А.Г., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Яковлева С.З., Корнеев С.И., Гороховский Б.М.* Новый изотопный геохронометр для прямого датирования самородных минералов платины (^{190}Pt – ^4He метод) // *Петрология*. 2012. Т. 20. № 6. С. 545–559.
6. *Якубович О.В., Мочалов А.Г., Служеникин С.Ф.* Сперрилит (PtAs_2) как ^{190}Pt – ^4He геохронометр // *ДАН*. 2015. Т. 462. № 1. С. 88–90.
7. *Якубович О.В., Гедз А.М., Викентьев И.В., Котов А.Б., Гороховский Б.М.* Миграция радиогенного гелия в кристаллической решетке сульфидов и возможность их изотопного датирования // *Петрология*. 2019. Т. 27. № 1. С. 1–22.
8. *Викентьев И.В.* Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Науч. мир, 2004. 344 с.
9. *Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P.* Metamorphism of Volcanogenic Massive Sulphide Deposits in the Urals // *Ore Geol. Revs.* 2017. V. 85. P. 30–63.
10. *Бортников Н.С., Икорский С.В., Каменский И.Л., Викентьев И.В., Богданов Ю.А., Ставрова О.О., Аведисян А.А.* Изотопный состав гелия во флюидных включениях из серпентинитов и сульфидов гидротермальных полей Логачев и Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет) // *ДАН*. 2000. Т. 375. № 3. С. 375–379.
11. *Butler I.B., Nesbitt R.W.* Trace Element Distributions in the Chalcopyrite Wall of a Black Smoker Chimney: Insights from Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) // *Earth and Planet. Sci. Let.* 1999. V. 167. № 3/4. P. 335–345.
12. *Ауупова Н.Р., Мелекестсева И.Ю., Маслеников В.В., Тселуко А.С., Блинов И.А., Белтнев В.Е.* Uranium Accumulation in Modern and Ancient Fe-Oxide Sediments: Examples from the Ashadze-2 Hydrothermal Sulfide Field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe Massive Sulfide Deposit (South Urals, Russia) // *Sediment. Geol.* 2018. V. 367. P. 164–174.
13. *Farley K.A., Wolf R.A., Silver L.T.* The Effects of Long Alpha-Stopping Distances on (U–Th)/He Ages // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 21. P. 4223–4229.
14. *Vermeesch P.* Three New Ways to Calculate Average (U–Th)/He Ages // *Chem. Geol.* 2008. V. 249. № 3/4. P. 339–347.
15. *Vermeesch P.* HelioPlot, and the Treatment of Overdispersed (U–Th–Sm)/He Data // *Chem. Geol.* 2010. V. 271. P. 108–111.

**U–Th–He DATING OF PYRITE FROM THE UZELGA COPPER-ZINC
MASSIVE SULFIDE DEPOSIT (SOUTH URALS, RUSSIA):
FIRST APPLICATION OF A NEW GEOCHRONOMETER**

**O. V. Yakubovich^{1,2}, I. V. Vikentyev³, O. V. Zarubina⁴, N. V. Bryanskiy⁴,
B. M. Gorokhovskii¹, A. B. Kotov¹, S. I. Dril⁴, Academician of the RAS N. S. Bortnikov³**

¹*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russian Federation*

²*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation*

³*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

⁴*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Irkutsk, Russian Federation*

Received January 10, 2019

Based on a study of pyrite from the Uzelga Cu–Zn volcanogenic massive sulfide (VMS) deposit (South Urals) the age of ore mineralization was first determined with the direct age-dating method, based on the fraction of radiogenic helium, incorporated into the pyrite crystal lattice from submicron inclusions of U and Th minerals. Taking into account the measurement errors, the obtained age of 377 ± 8 Ma (MSWD = 1.2) is quite consistent with the independent age dates available for the ore mineralization (Late Eifelian–Early Givetian, 385–390 Ma).

Keywords: U–Th–He dating, pyrite, Uzelga (South Urals), age.