

УДК 553.411.071

## МИГРАЦИЯ РАДИОГЕННОГО ГЕЛИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ СУЛЬФИДОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ

© 2019 г. О. В. Якубович<sup>1,\*</sup>, А. М. Гедз<sup>1,2</sup>, И. В. Викентьев<sup>3</sup>,  
А. Б. Котов<sup>1</sup>, Б. М. Гороховский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия

<sup>3</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
Старомонетный пер. 35, Москва, 119017, Россия

\*E-mail: olya.v.yakubovich@gmail.com

Поступила в редакцию 26.01.2018 г.

Получена после доработки 15.04.2018 г.

Изучены особенности миграции гелия из кристаллической решетки сульфидов (пирита, пирротина, халькопирита, борнита, сфалерита) и сульфосолей (теннантита и тетраэдрита). Показано, что источником гелия в этих минералах являются субмикронные включения уран- и торийсодержащих минералов. Полученные методом ступенчатого отжига кривые термодесорбции гелия из сульфидов и сульфосолей обработаны, исходя из представлений об односкачковой модели миграции. В результате интерпретации этих данных обоснован вывод о возможности U-Th-He датирования пирита. Показано, что миграционные параметры гелия в других изученных сульфидах и сульфосолях не позволяют рассматривать их как потенциальные U-Th-He минералы-геохронометры. На основании сопоставления данных о миграции гелия в разных минералах высказано предположение, что причина высокой сохранности гелия в некоторых сульфидах и арсенидах (пирите и сперрилите) связана с типом их кристаллической решетки, плотностью упаковки атомов и величиной удельного электрического сопротивления.

*Ключевые слова:* пирит, сульфиды, радиогенный гелий, U-Th-He датирование

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-59032765-86>

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды – класс минералов, объединяющий сернистые соединения металлов и некоторых неметаллов. Сульфиды и их аналоги (в которых анионы представлены As, Sb, Se, Te, Bi или их комбинацией с серой) широко распространены в природе. Они встречаются почти во всех известных типах эндогенных месторождений и являются главным источником многих полезных компонентов, таких как Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Ag, Mo, Bi, Sb, Hg, Re, Cd, In, Tl, Ge, Ga, Se, Te и др. Переработка сульфидных концентратов обеспечивает более половины производства золота и платиноидов. В природе известно нескольких сот сульфидных минералов, однако лишь пять из них можно назвать главными: пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит и галенит (Минералы ..., 1960; Bowels et al., 2011).

В настоящее время возраст сульфидов определяется в основном Re-Os методом (ID TIMS) (Stein et al., 1998; Marques, 2013 и др.). Наиболее успешно этот метод применяется для определения возраста молибденита (Hirt et al., 1963; Markey et al., 1998), реже пирита, халькопирита, арсенопирита, борнита (Selby et al., 2009; Morelli et al., 2007 и др.). Основным ограничением использования этого метода являются низкие концентрации рения (или низкие Re/Os отношения) и методические сложности, связанные с измерением изотопных отношений Os на твердофазных масс-спектрометрах (Marques, 2013). Кроме «классического» Re-Os датирования иногда возраст сульфидов определяют на основе модельных значений такового, рассчитываемых по изотопным отношениям Os (LA-ICP-MS). Такой подход является методически более про-

стым, но также имеет свои ограничения (Zhu et al., 2016). В некоторых случаях возможно определение возраста сульфидной минерализации с использованием Rb-Sr, Sm-Nd и Ar-Ar изотопных систем (Christensen et al., 1995; Petke, Diamond, 1996; Smith et al., 2001; Li et al., 2008; Серов, Екимова, 2009; Ivanov et al., 2015 и др.). Однако применение этих методов ограничено рядом изотопно-геохимических причин, связанных в первую очередь с низкими концентрациями материнских изотопов, а также сложной эволюцией этих систем, отражающей полистадийность гидротермальных, магматических и метаморфических событий, а также то, что в подавляющем большинстве случаев изохронный возраст определяется не для самих сульфидов и самородных золота и платиноидов, а для ассоциирующих с ними кислородсодержащих минералов, парагенность которых не всегда доказана.

Таким образом, существует необходимость разработки новых подходов к определению возраста сульфидной минерализации. Вовлечение еще одной изотопной системы позволит получить дополнительную информацию о температурно-временной истории исследуемых пород и руд. В этом ключе особый интерес представляет U-Th-He изотопная система, так как содержание урана в сульфидах из срединно-океанических хребтов может достигать 2–11 мкг/г (Butler, Nesbitt, 1999; Melekestseva et al., 2014 и др.), что в ряде случаев сопоставимо с содержанием урана в апатите (10–100 мкг/г) (Altschuler et al., 1957), который широко используется для датирования U-Th-He методом (Farley et al., 2002; Shuster et al., 2006 и др.). Все это указывает на принципиальную возможность датирования сульфидов этим методом.

До недавнего времени изотопные системы, в которых радиогенный гелий выступает в качестве дочернего компонента, считались неприменимыми для датирования в силу его практически моментальной миграции за пределы кристаллических структур большинства минералов даже в результате незначительного нагрева (Герлинг, 1939, 1961; Hurley, 1954 и др.). Поэтому область применения U-Th-He метода в основном была ограничена решением задач по геотермохронологии (Farley, 2002; Reiners, Brandon, 2006 и др.) или, как было показано в работе Шмидта с коллегами (Schmitt et al., 2011), метод может быть использован для датирования молодых изверженных пород. Однако недавние исследования обнаружили аномально высокую сохранность радиогенного гелия в самородных метал-

лах (Шуколюков и др., 2012а). Это послужило основой для создания  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  метода изотопной геохронологии (Шуколюков и др., 2012б).

Дальнейшие исследования показали, что в ряде случаев  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  метод может быть применен и для датирования сперрилита, являющегося арсенидом платины (Якубович и др., 2015). Высокая сохранность радиогенного гелия в сперрилите позволяет предположить, что аналогичные свойства относительно способности удерживать гелий могут быть и у схожего по структуре пирита и, возможно, у других сульфидов и сульфосолей.

В настоящей статье представлены результаты исследований, направленных на изучение возможности использования U-Th-He метода для изотопного датирования сульфидов и сульфосолей. Цель работы – исследование кинетики миграции гелия из этих минералов для лучшего понимания механизма потерь радиогенного гелия в природных условиях. Задачи представленной работы состояли в том, чтобы: 1) экспериментально определить миграционные параметры гелия в различных сульфидах и сульфосолях; 2) изучить механизмы миграции гелия в них; 3) оценить концентрации урана и тория и определить форму нахождения этих элементов в сульфидах и сульфосолях; 4) оценить устойчивость U-Th-He изотопной системы в пирите, пирротине, халькопирите, сфалерите, теннантите, борните и тетраэдрите.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны сульфиды и сульфосоли из различных типов гидротермальных месторождений России (табл. 1). Безусловно, кинетика выделения гелия из конкретного минерала не должна быть сильно связана с типом месторождения. Однако, чтобы ответить на вопрос о возможности применения U-Th-He метода для датирования сульфидной минерализации, необходимо знать диапазон концентраций гелия в сульфидах из разных типов месторождений. Кроме того, следует отметить, что уран и торий не являются типичными элементами-примесями в сульфидах (Barnes, Ripley, 2016). Концентрации этих радиоактивных элементов в сульфидах из различных типов руд могут сильно варьировать, а значит существенно может отличаться и доза их авторадации. А как известно на примере циркона и апатита, она может влиять на миграцию гелия из минерала (Shuster et al., 2006; Якубович и др., 2010; Guenther et al., 2013).

Таблица 1. Объекты исследований

| Район          | Тип                                      |                            | Месторождение                   | Минералы                | Коллекция                      |
|----------------|--|----------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Урал           | Колчеданный                              | Zn>>Cu                     | Узельга <sup>1</sup>            | <i>Pu, Po, Csp, Tnt</i> | Викентьев И.В.,<br>ИГЕМ РАН    |
|                |  |                            | Молодежное <sup>1,2</sup>       | <i>Vn</i>               |                                |
|                |  | Cu>>Zn                     | Гай <sup>2,3</sup>              | <i>Csp</i>              |                                |
| Восточный Саян | Медно-порфировый                         |                            | Михеевское <sup>4,5</sup>       | <i>Pu</i>               | Азовскова О.Б.,<br>ИГГ УрО РАН |
|                |  |                            | Гумешевское <sup>4,5</sup>      | <i>Pu</i>               |                                |
|                |  |                            | Коневинское <sup>6,7</sup>      | <i>Pu</i>               |                                |
|                | Золото-кварц-сульфидный                  |                            | Зун-Оспинское <sup>6,7</sup>    | <i>Pu, Csp</i>          | Дамдинов Б.Б.,<br>ГИН СО РАН   |
|                |  |                            | Зун-Холбинское <sup>6,7</sup>   | <i>Pu, Csp</i>          |                                |
|                |  |                            | Барун-Холбинское <sup>6,7</sup> | <i>Pu</i>               |                                |
|                | Жильный золото-теллуридный               | Сагангольское <sup>8</sup> | <i>Pu</i>                       |                         |                                |
| Горный Алтай   | Жильный полиметаллический                |                            | Кызыл-Чин <sup>9</sup>          | <i>Sp</i>               | Якубович О.В., ИГГД<br>РАН     |
| Урал           | Золото-мышьяково-ртутный<br>(карлинский) |                            | Воронцовское <sup>10,11</sup>   | <i>Pu</i>               | Азовскова О.Б., ИГГ<br>УрО РАН |
| Восточный Саян |  |                            | Водораздельное <sup>12</sup>    | <i>Pu</i>               | Дамдинов Б.Б., ГИН<br>СО РАН   |
|                |  |                            | Южное <sup>12</sup>             | <i>Tr</i>               |                                |

*Примечание.* Месторождения описаны в: <sup>1</sup>Викентьев, 2004; <sup>2</sup>Серавкин, 2013; <sup>3</sup>Vikentyev et al., 2017; <sup>4</sup>Грабежев, 2004; <sup>5</sup>Грабежев и др., 2012; <sup>6</sup>Миронов и др., 2001; <sup>7</sup>Миронов, Жмодик, 1999; <sup>8</sup>Гармаев, 2011; <sup>9</sup>Mikheev, 2016; <sup>10</sup>Сазонов, 1999; <sup>11</sup>Murzin et al., 2017; <sup>12</sup>Айриянц, 2006.

В первую очередь была изучена кинетика выделения гелия из сульфидов и сульфосолей из вулканогенных колчеданных месторождений Южного Урала (Узельга, Гай, Молодежное), которые рассматриваются как близкие аналоги рудопроявлений, связанных с «черными курильщиками» (Викентьев, 2004). Степень метаморфических преобразований руд этих колчеданных месторождений Урала варьирует от пренит-пумпелитовой (150–300°C, месторождение Молодежное) до зеленосланцевой фации (250–450°C, месторождение Гай) (Vikentyev et al., 2017). Особое внимание именно к этому типу месторождений связано с тем, что существует большое количество данных о концентрациях захваченного гелия в сульфидах современных «черных курильщиков» (Stuart et al., 1994; Jean-Baptiste, Fouquet, 1996; Luders, Niedermann, 2010 и др.). Важным является то, что геологический возраст колчеданных месторождений Южного Урала известен (Chernyshev et al., 2008; Vikentyev et al., 2017).

Предыдущие исследователи обнаружили радиоактивные дворники в сульфидах колчеданных месторождений Урала (Ярош, 1973; Буслаев и др., 1988), которые обусловлены воздействием альфа-частиц, образующихся при распаде изотопов, присутствующих в субмикронных включениях минералов U и Th. Радиоактивные дворники, чаще всего, отмечались в минералах бор-

нитовых и некоторых других колчеданных руд с повышенным содержанием Au – месторождения Гай, Карабаш, Сан-Дonato (Ярош, 1973), а также испытавших контактовый метаморфизм в ореолах гранитоидных плутонов (Буслаев и др., 1988; Молошаг, 2015).

В основном минералы U и Th в колчеданных рудах представлены уранинитом (UO<sub>2</sub>) (Мурзин и др., 2011; Garuti, Zaccarini, 2005), реже – браннеритом (UTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), недавно обнаруженном на месторождении Тарньер (Молошаг, 2015). Последнее метаморфизовано в амфиболитовой фации (Vikentyev et al., 2017) в условиях, отвечающих пирротиновой фации метаморфического преобразования сульфидных руд (Молошаг и др., 2004). При этом повышенные концентрации иттрия (1.8–3.3 мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и тория (1.3–18.3 мас.% ThO<sub>2</sub>) в браннерите отвечают его высокотемпературной разновидности (Мигута, 1997).

Кроме того, кинетика выделения радиогенного гелия была изучена в пирите из меднопорфировых месторождений Урала (Михеевское, Гумешевское (Грабежев, 2004; Грабежев и др., 2012; Plotinskaya et al., 2016)) и Восточного Саяна (Коневинское (Миронов и др., 2001; Миронов, Жмодик, 1999)), сульфидах и сульфосолях из золотых и полиметаллических месторождений жильного типа в Восточном Саяне (Сагангольское, Зун-Холбинское, Барун-Холбинское,

Пионерское (Гармаев, 2011)), а также в сульфид- и сульфосолях из стратиформных золоторудных месторождений Урала (Воронцовское (Сазонов, 1999; Murzin et al., 2017)) и Восточно-Саяна (Водораздельное, Южное (Айриянц, 2006)), которые близки к месторождениям карлинского типа.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

**Методика определения миграционных параметров.** Кинетика выделения гелия из сульфидов была изучена методом ступенчатого отжига на масс-спектрометрическом комплексе МСУ-Г-01 (ИГГД РАН) по методике (Якубович и др., 2010) из навесок около 1 мг. Часть образцов предварительно промывали в слабых кислотах (1N HCl, 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) для удаления поверхностных загрязнений. Нагрев образца проводился в экстракторе, нагреватель которого представляет собой тонкостенный цилиндр из рения, пережатый в средней части и обеспечивающий нагрев до 1400°C. Градуировка нагревателя осуществлялась с помощью оптического пирометра ПРОМИНЬ-М. Образец помещали в камеру масс-спектрометра, где его нагревали до определенной температуры и далее измеряли количество выделившегося при этой температуре <sup>4</sup>He. При этом газ не скачивался, и осуществлялось дальнейшее повышение температуры. Время отжига на каждой ступени оставалось постоянным в ходе одного эксперимента и составляло 210 с.

Измерение ионных токов проводили в режиме счета ионов. Реальный минимальный ионный ток («фон») изотопа <sup>4</sup>He в камере анализатора при квазистатическом вакуумном режиме – менее 1 импульса при скорости счета в 100 имп/мс. Это соответствует чувствительности <sup>4</sup>He в  $\approx 5 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup> (нормальные условия)/импульс. Устойчивый рабочий вакуум в ходе экспериментов оставался на уровне  $(3-7) \times 10^{-8}$  торр.

Обработка экспериментальных результатов проводилась исходя из представлений об односкачковой модели миграции (Шуколюков и др., 2009). В основе этой модели лежит идея о том, что кристаллическая структура природных минералов (реальных кристаллов) в области образования атома радиогенного изотопа столь дефектна, что мигрирующему атому достаточно совершить один скачок для перехода в подвижное состояние, и поэтому поведение мигрирующего радиогенного атома формально аналогично поведению атомов в простых химических взаимодействиях (Герлинг, 1961). Согласно этой модели скорость миграции гелия может быть представлена так:

$$(1) \quad \frac{d\text{He}}{dt} = -k\text{He},$$

$$(2) \quad k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $k_0$  – частотный фактор,  $E$  – энергия активации миграции,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура, He – количество атомов гелия в системе,  $t$  – время.

Уравнения 1 и 2 можно представить в форме (Шуколюков и др., 2009):

$$(3) \quad \ln \ln \frac{\text{He}_0}{\text{He}_t} = \ln k_0 + \ln t - \frac{E}{RT}$$

где  $\text{He}_0$  – суммарное количество атомов гелия, находящегося в одном энергетическом положении,  $\text{He}_t$  – количество оставшегося к этому моменту времени атомов гелия в данном энергетическом положении,  $t$  – время отжига на каждой ступени. Это решение верно при следующих начальных условиях:  $t = 0$ ,  $\text{He} = \text{He}_t$ . Уравнение (3) отвечает прямой линии в системе координат  $\ln \ln (\text{He}_0/\text{He}_t)$  и  $1/T$ . По тангенсу угла наклона этой линии и величине отсекаемой ей на оси ординат можно определить значения  $E$  и  $k_0$ .

Альтернативным подходом к определению миграционных параметров является диффузионная модель (Fechtig, Kalbitzer, 1966). Принципиальная разница состоит в том, что при описании миграции гелия из зерна по диффузионному механизму учитываются форма и размер зерна. Рассчитанные по обеим этим моделям значения энергии активации миграции ( $E$ ) дают близкие результаты (Якубович и др., 2010).

**Микронзондовые исследования** сульфидов и сульфосолей выполнены в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского Государственного Университета (СПбГУ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для рентгено-спектрального микроанализа AzTec Energy 350. Эти исследования были направлены на выявление формы нахождения в них урана и тория.

**Методика определения содержаний урана и тория в сульфидах.** Определение содержания урана и тория в сульфидах проводилось методом изотопного разбавления с помощью смешанного изотопного индикатора <sup>235</sup>U-<sup>230</sup>Th на ICP масс-спектрометре ELEMENT XR (ИГГД РАН).

Таблица 2. Концентрации  $^4\text{He}$  в изученных образцах сульфидов

| № п/п | Номер образца | Минерал  | Навеска, мг | $^4\text{He}$ , см <sup>3</sup> /г | Месторождение    |
|-------|---------------|--|-------------|------------------------------------|------------------|
| 1     | 482-БХ-2      | Пирит<br>( $\text{FeS}_2$ )                                      | 0.5         | $5.04 \times 10^{-6}$              | Барун-Холбинское |
| 2     | 475-БХ-5      |  | 1.8         | $7.27 \times 10^{-6}$              |                  |
| 3     | 445-Вор-2     |  | 1.2         | $4.34 \times 10^{-6}$              | Воронцовское     |
| 4     | 483-Вр-23     |  | 0.6         | $1.24 \times 10^{-6}$              |                  |
| 5     | 470-Вр-48     |  | 1.7         | $1.03 \times 10^{-6}$              |                  |
| 6     | 484-Вр-53     |  | 0.7         | $9.36 \times 10^{-7}$              |                  |
| 7     | 446-Гум-4307  |  | 1.5         | $1.64 \times 10^{-6}$              |                  |
| 8     | 480-Дж-24     |  | 0.3         | $3.66 \times 10^{-7}$              | Ni рудопоявление |
| 9     | 478-ЗО-209    |  | 0.74        | $1.21 \times 10^{-6}$              | Зун-Оспинское    |
| 10    | 476-ЗХс-1     |  | 0.7         | $3.37 \times 10^{-5}$              | Зун-Холбинское   |
| 11    | 479-К-4238    |  | 0.4         | $6.47 \times 10^{-7}$              | Сагангольское    |
| 12    | 481-Ко-42     |  | 0.7         | $1.35 \times 10^{-5}$              | Коневинское      |
| 13    | 473-Мих-15-1  |  | 1           | $3.52 \times 10^{-5}$              | Михеевское       |
| 14    | 474-Мих-20-5  |  | 0.6         | $4.58 \times 10^{-5}$              |                  |
| 15    | 439-Мих-7-1   |  | 0.5         | $8.33 \times 10^{-6}$              |                  |
| 16    | 443-Мих-Т-3   |  | 0.9         | $1.63 \times 10^{-4}$              |                  |
| 17    | 472-НД-3      |  | 1.5         | $2.00 \times 10^{-6}$              | Пионерское       |
| 18    | 370-Уз-190-5  |  | 0.52        | $1.22 \times 10^{-4}$              | Узельга          |
| 19    | 450-Уз-190-5  |  | 1.3         | $1.21 \times 10^{-4}$              |                  |
| 20    | 382-Уз-190-5  |  | 0.69        | $5.92 \times 10^{-7}$              |                  |
| 21    | 394-Уз-190-5* |  | 1.1         | $4.48 \times 10^{-5}$              |                  |
| 22    | 378-Г-20      | Халькопирит<br>( $\text{CuFeS}_2$ )                              | 0.98        | $2.85 \times 10^{-5}$              | Гай              |
| 23    | 374-Г-20      |  | 0.35        | $1.66 \times 10^{-5}$              |                  |
| 24    | 448-Г-20      |  | 0.36        | $1.48 \times 10^{-5}$              |                  |
| 25    | 477-ЗО-35     |  | 0.84        | $2.32 \times 10^{-7}$              | Зун-Оспинское    |
| 26    | 471-ЗХ-8      |  | 1.3         | $5.55 \times 10^{-5}$              | Зун-Холбинское   |
| 27    | 395-Уз-190-5* |  | 0.8         | $1.46 \times 10^{-5}$              | Узельга          |
| 28    | 367-Уз-190-5  |  | 0.81        | $3.65 \times 10^{-5}$              |                  |
| 29    | 449-Уз-190-5  |  | 0.9         | $4.15 \times 10^{-5}$              |                  |
| 30    | 398-Уз-190-5* |  | 0.3         | $1.58 \times 10^{-4}$              |                  |
| 31    | 365-Уз-190-5  | Пирротин<br>( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )                        | 0.71        | $1.11 \times 10^{-4}$              | Узельга          |
| 32    | 371-Уз-190-5  |  | 1.1         | $7.51 \times 10^{-5}$              |                  |
| 33    | 383-Уз-190-5  |  | 1.17        | $2.93 \times 10^{-4}$              |                  |
| 34    | 368-М-15а     | Борнит $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$                                 | 0.8         | $2.58 \times 10^{-6}$              | Молодежное       |
| 35    | 387-М-15а     |  | 0.7         | $2.17 \times 10^{-5}$              |                  |
| 36    | 365-Уз-183-6  | Теннантит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$               | 0.6         | $3.28 \times 10^{-6}$              | Узельга          |
| 37    | 388-Уз-183-6  |  | 1.1         | $5.62 \times 10^{-6}$              |                  |
| 38    | 465-ОЯ-17-1   | Сфалерит $\text{ZnS}$  | ~1          | $2.13 \times 10^{-6}$              | Кызыл-Чин        |
| 39    | 468-ОК-254    | Тетраэдрит<br>( $\text{Cu,Fe}$ ) $_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ | ~1          | $4.68 \times 10^{-6}$              | Южное            |

Примечание. Концентрация  $^4\text{He}$  приведена с поправкой на фон нагретого прибора –  $3 \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup>  $^4\text{He}$ .  
\*Образцы предварительно обрабатывались слабыми кислотами.

Разложение сульфидов осуществлялось в концентрированной  $\text{HNO}_3$  в течение 24 ч при температуре 130°C. Изотопный индикатор добавлялся перед разложением. Выделение урана и тория проводилось по методике Т. Кроу (Krogh, 1973).

#### **Порошковая рентгено-дифракционная съемка.**

В некоторых случаях для интерпретации полученных кривых кинетики выделения гелия были использованы данные порошковой рентгеновской дифракционной съемки, проведенной на дифрактометре Bruker D2 PHASER в РЦ РДМИ СПбГУ. Обработка полученных данных проведена в программе TOPAS по методу Ритвельда.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общей сложности изучена кинетика выделения радиогенного гелия и рассчитаны миграционные параметры для 39 образцов сульфидов и сульфосолей из 15 месторождений (табл. 2). Экспериментальные данные ступенчатого отжига сульфидов и сульфосолей приведены в приложении ([www.ipgg.ru](http://www.ipgg.ru)).

**Содержания гелия, урана и тория в сульфидах и сульфосолях.** Концентрация гелия в изученных образцах варьирует от  $2 \times 10^{-7}$  –  $1 \times 10^{-4}$   $\text{см}^3/\text{г}$  (рис. 1). Обычно гидротермальные сульфиды содержат порядка  $10^{-8}$ – $10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{г}$  захваченного  $^4\text{He}$  (Zeng et al., 2015; Stuart et al., 1994; Jean-Baptiste, Fouquet, 1996; Luders, Niedermann, 2010 и др.). В редких случаях концентрация гелия, выделяющаяся при дроблении сульфидов, может достигать относительно высоких значений, порядка  $10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$ , как в случае арсенопирита из месторождения Панаскуера (Burnard et al., 2004). Однако эта величина, как оценка концентрации захваченного гелия, скорее всего, преувеличена. Известно, что при истирании образца в ступе могут происходить существенные потери аргона (Герлинг, 1961). Аналогично можно ожидать и частичные потери радиогенного гелия при дроблении сульфидов при вскрытии газово-жидких включений для анализа содержания захваченных газов (Burnard et al., 2004). Поэтому, вероятно, что диапазон концентраций захваченного гелия, измеренный именно в сульфидах из современных «черных курильщиков» ( $10^{-8}$ – $10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{г}$ ), отражает среднюю концентрацию захваченного гелия в сульфидах из гидротермальных месторождений. Таким образом, измеренные концентрации  $^4\text{He}$  в изученных в настоящей работе сульфидах ( $2 \times 10^{-7}$  –  $1 \times 10^{-4}$   $\text{см}^3/\text{г}$ ; рис. 1) на несколько порядков превышают значения, типичные для гелия, связанного с газово-жидкими включениями. Это говорит о том, что подавляющая часть гелия в изученных сульфидах является радиогенной. Косвенно это подтверждается отсутстви-

ем повышения содержания водорода и других соединений, составляющих фон масс-спектрометра, в момент экстракции гелия, что указывало бы на декрипитацию включений, содержащих, помимо гелия, более распространенные газы и флюиды ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Концентрация гелия в сульфидах, выделенных из одной пробы, сильно неоднородна и меняется на несколько порядков. Так, например, концентрация гелия в пирите из обр. Уз-190-5 в пяти независимых измерениях меняется от  $5.9 \times 10^{-7}$  до  $1.2 \times 10^{-4}$   $\text{см}^3/\text{г}$  (табл. 2, №№ 18–21).

Концентрации урана в пирите, халькопирите и пирротине из месторождений Гай и Узельга находятся в интервале 0.1–25 мкг/г (табл. 3, рис. 2), а Th/U отношение – в диапазоне 0–25. В целом для образцов характерно пониженное значение Th/U отношения ( $< 1$ ) (табл. 3). Уран и торий в сульфидах распределены очень неоднородно. В пирите, выделенном из одной пробы (табл. 3, Уз-190-5), концентрация урана от зерна к зерну меняется на несколько порядков. Это хорошо согласуется с тем, что концентрация гелия в сульфидах из одного месторождения изменяется от образца к образцу, а также из одной пробы (табл. 2, Уз-190-5) меняется на несколько порядков.

**Форма нахождения урана и тория в сульфидах.** Проведенные микрозондовые исследования показали, что в пирите месторождения Узельга иногда присутствуют субмикронные включения уранинита, а также, предположительно, циркона и неуставленного минерала церия (рис. 3а). В некоторых зернах пирита из месторождения Михеевское обнаружены микровключения монацита и циркона (рис. 3б). В халькопирите из месторождения Гай в редких случаях наблюдаются субмикронные включения минерала, содержащего титан и уран, скорее всего, браннерита ( $\text{U, Ca, Ce}$ )  $(\text{Ti, Fe})_2\text{O}_6$ . Определение точного химического состава таких включений затруднено из-за малого размера зерен. В сульфидах из других месторождений включения минералов, содержащих уран и торий, не обнаружены.

Размеры включений урансодержащих минералов не превышают первых микрон, в то время как средняя длина пробега альфа-частицы при распаде атома урана составляет порядка  $\sim 11$ – $34$  мкм (Ziegler, 1977). Это означает, что весь радиогенный гелий из таких включений естественным образом имплантирован в кристаллическую решетку сульфидов и сульфосолей, а значит, в ходе ступенчатого отжига мы исследуем особенности выделения гелия именно из кристаллической решетки сульфидов, а не из урансодержащих включений.

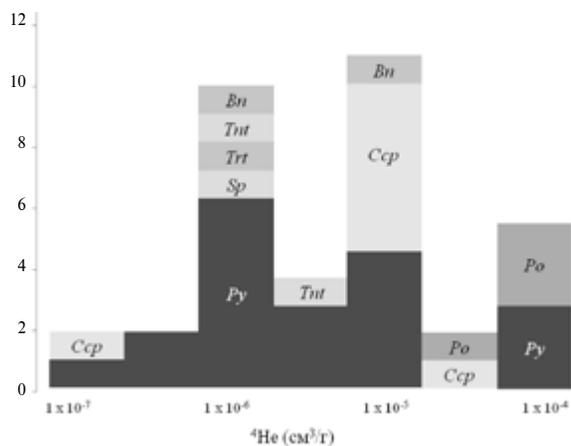


Рис. 1. Гистограмма концентраций гелия в исследованных образцах сульфидов и сульфосолей.

**Кинетика выделения радиогенного гелия из пирита.** Гелий из пирита выделяется, как правило, резко (взрывообразно) при температуре около 600°C (рис. 4). В редких случаях на кривой термодесорбции появляется второй маленький пик в диапазоне температур 1000–1200°C (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты математической обработки спектров кинетики выделения  $^4\text{He}$  из пирита. Для всех изученных зерен наблюдается отсутствие прямолинейной зависимости в системе координат  $\ln(\text{He}_0/\text{He}_t)$  от  $1/T$ . В низкотемпературной области энергия активации гелия в пирите находится в диапазоне значений от 38 до 134 ккал/моль, преобладавая в интервале 80–100 ккал/моль (табл. 4). В высокотемпературном диапазоне (выше 700°C) характер миграции гелия меняется и характеризуется пониженными значениями энергии активации  $\sim 5\text{--}7$  ккал/моль. Похожий эффект уменьшения величин миграционных параметров в высокотемпературном диапазоне был получен при исследовании миграции гелия из решетки апатита (Shuster et al., 2006, 2009), а также описан для миграции аргона из биотита (Dickin, 2005). Иногда низкие значения энергии активации фиксируются и в низкотемпературном диапазоне (табл. 4, №№ 10, 16, 19). Предварительная обработка зерен сульфидов 1N HCl на кинетику выделения гелия не влияет.

Для ряда образцов пирита на кривой термодесорбции выделяются два пика, что затрудняет определение миграционных характеристик. Однако, как было показано в результате математического моделирования (Якубович и др., 2010), в случае, если имеется два значения энергии активации, то в системе координат  $\ln(\text{He}_0/\text{He}_t)$  и  $1/T$  в соответствии с односкачковой моделью появляется точка перегиба и миграционные параме-

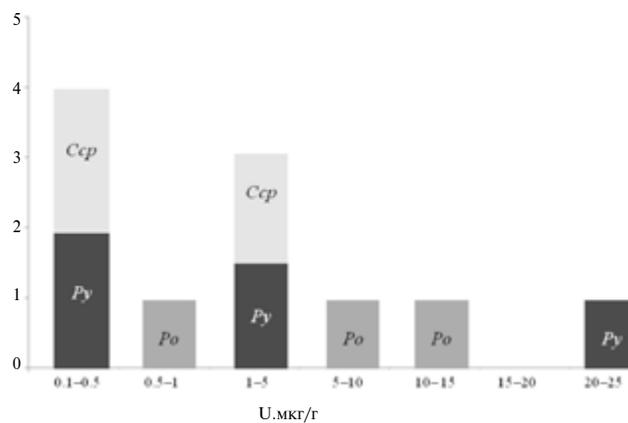


Рис. 2. Гистограмма концентраций урана в исследованных образцах сульфидов.

тры могут быть определены по углу наклона соответствующих асимптот.

Между параметрами миграции гелия  $E_a$  и  $k_0$  наблюдается эмпирическая зависимость (рис. 6), справедливая в первом приближении для гелия в основном (первом) энергетическом состоянии:

$$k_0 = 8 \times 10^{-54} e^{36,58 \ln E_a},$$

Эта зависимость очень похожа на аналогичную, полученную для миграционных характеристик гелия и ксенона в цирконе (Якубович и др., 2010; Шуколюков и др., 2009):

$$k_{0\text{He}} = 8 \times 10^{-54} e^{24,44 \ln E_a},$$

$$k_{0\text{Xe}} = 2 \times 10^{-18} e^{13,70 \ln E_a},$$

Для второго энергетического положения гелия в пирите эта зависимость не проявлена.

Наличие зависимости между миграционными характеристиками основного энергетического положения для гелия может быть объяснено с позиции кинетической (односкачковой) модели миграции гелия. Эта модель предполагает зависимость  $k_0$  и  $E_a$  от геометрии центра накопления гелия и изменения энтропии кристалла при отрыве атома гелия от центра накопления (Светухин и др., 2005).

Значения предэкспоненциального частотного множителя  $k_0$  при миграции гелия из основного энергетического положения в пирите превосходят теоретическое, максимально возможное значение для колебания одиночных атомов  $\approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$  (Шуколюков и др., 2012а). При миграции  $^4\text{He}$  в пирите величина предэкспоненциального частотного множителя  $k_0$  достигает значений  $5.4 \times 10^{27} \text{ c}^{-1}$ . Несомненно, что это указывает на какой-то особый механизм миграции атомов гелия, отличный от «скачков отдельных атомов».

Таблица 3. Результаты измерения U и Th в сульфидах

| Номер образца | Минерал     | Месторождение | Навеска, мг | U, нг | Th, нг | Th/U | U, мкг/г |
|---------------|-------------|---------------|-------------|-------|--------|------|----------|
| 362-Уз-190-5  | Пирит       | Узельга       | 0.72        | 1.37  | 0.87   | 0.6  | 1.90     |
| 405-Уз-190-5  |             |               | 0.90        | 22.00 | 0.12   | 0.0  | 24.44    |
| 433-Уз-190-5  |             |               | ~1.00       | 3.45  | 0.05   | 0.0  | ~3.45    |
| 435-Уз-190-5  |             |               | ~1.00       | 0.10  | 0.04   | 0.4  | ~0.10    |
| 437-Уз-190-5  |             |               | 0.60        | 0.07  | 0.02   | 0.3  | 0.12     |
| 383-Уз-190-5  | Пирротин    | Узельга       | ~1.00       | 13.90 | 19.33  | 1.3  | ~13.90   |
| 396-Уз-190-5  |             |               | ~1.00       | 0.62  | 0.26   | 0.4  | ~0.62    |
| 406-Уз-190-5  |             |               | 0.70        | 3.66  | 13.60  | 3.7  | 5.23     |
| 380-Г-20      | Халькопирит | Гай           | ~1.00       | 2.13  | 0.47   | 0.2  | ~2.13    |
| 384-Г-20      |             |               | ~1.00       | 0.14  | 0.21   | 1.5  | ~0.14    |
| 436-Г-20      |             |               | ~1.00       | 0.11  | 3.61   | 24.9 | ~0.11    |
| Холостой опыт | -           | -             | -           | 0.03  | 0.01   | 0.3  | -        |

Примечание. Содержания U и Th приведены с учетом поправки на холостой опыт.

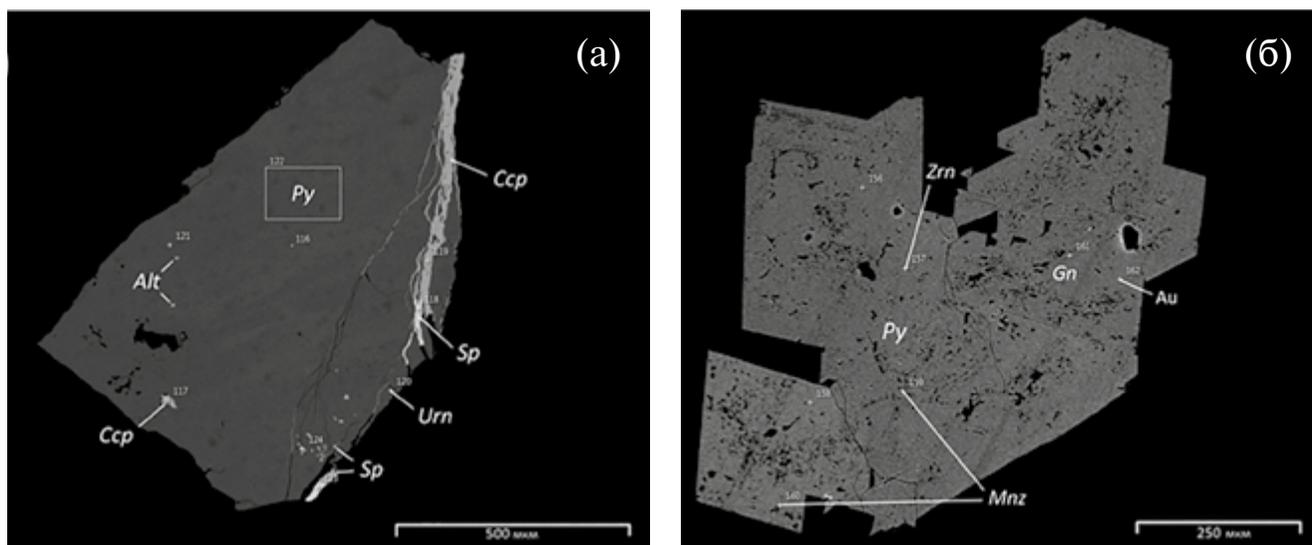


Рис. 3. Включения урансодержащих минералов в пирите: (а) – месторождение Узельга; (б) – месторождение Михеевское.

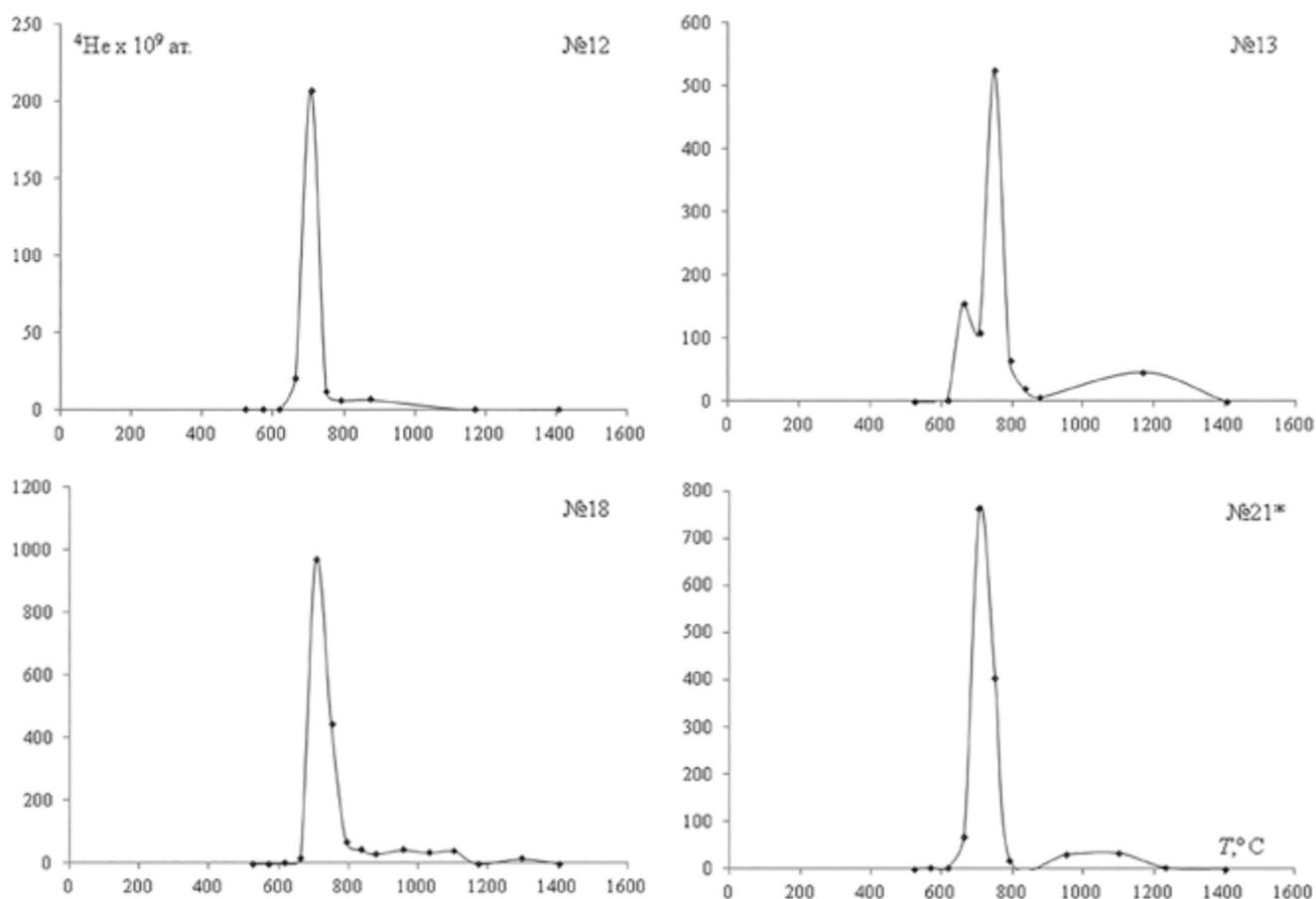
Alt – алтаит, Au – самородное золото, Ccp – халькопирит, Gn – галенит, Mnz – монацит, Py – пирит, Sp – сфалерит, Urn – уранинит. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа AzTec Energy 350.

Похожие величины частотного фактора наблюдались при изучении миграции гелия из самородных металлов при температурах, близких к температуре их плавления (до  $5 \times 10^{27} \text{ c}^{-1}$ ; Шуколюков и др., 2012а).

Резкое взрывообразное выделение гелия из пирита в температурном промежутке  $\sim 500\text{--}600^\circ\text{C}$  связано, по-видимому, с изменениями в его кристаллической структуре. В инертной атмосфере в этом интервале температур пирит «превращается» в пирротин (рис. 7; Bhargava, 2009). При этом переход пирит–пирротин сопровождается практически полной потерей гелия. Последнее интересно в случае, если изменение кристаллической решетки изоферро-

платины с примитивной кубической на гранцентрированную не приводит к каким-либо потерям радиогенного гелия (Мочалов и др., 2018). Появление маленького пика в области температур  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ , скорее всего, связано с миграцией остаточного гелия из кристаллической решетки новообразованного пирротина. Как будет показано ниже, для кинетики выделения гелия из пирротина характерно появление пика в этом интервале температур.

Для определения «истинной» энергии активации гелия в пирите нами был проведен дополнительный эксперимент в низкотемпературном диапазоне. Образец пирита (обр. 481-Ко-42) из месторождения Коневинское был предварительно

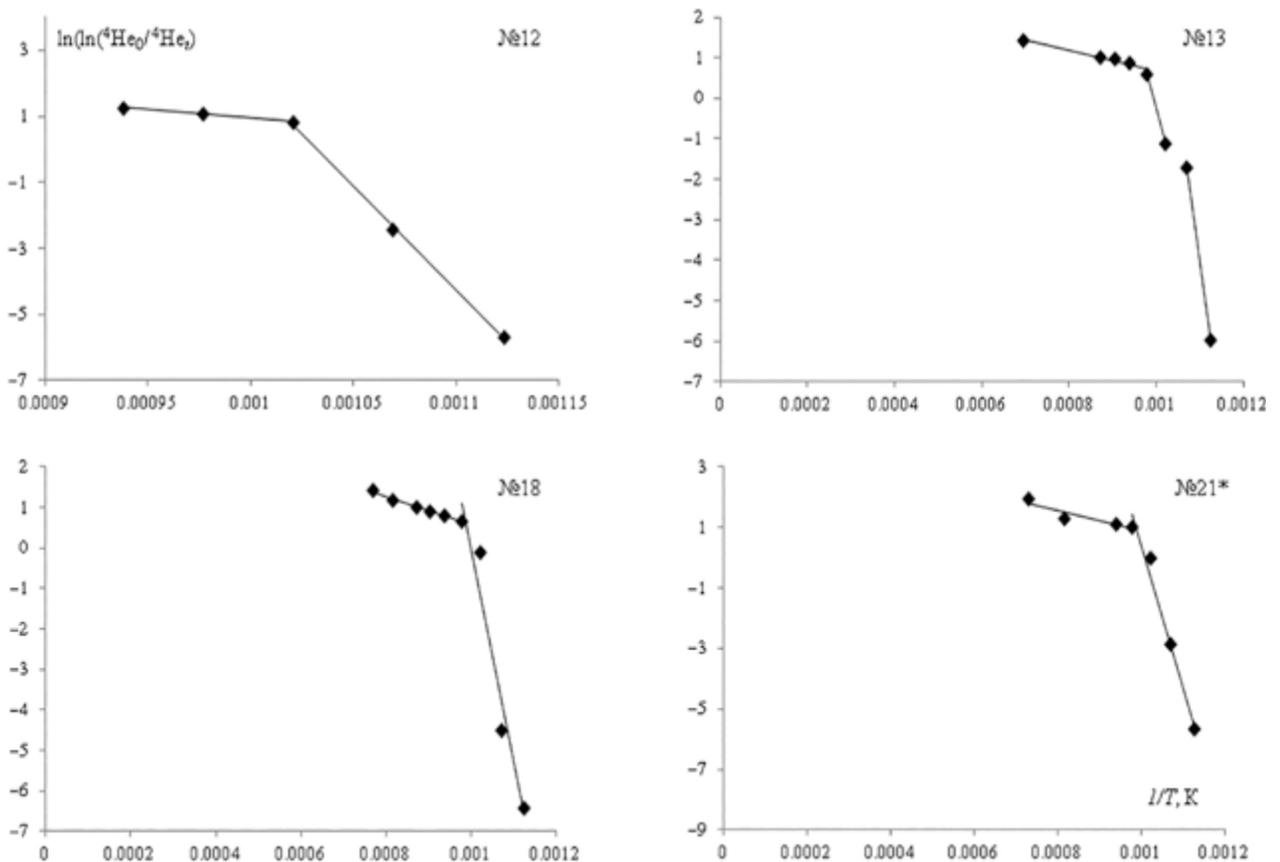


**Рис. 4.** Спектры кинетики выделения  $^4\text{He}$  из пирита из месторождений Коневинское (№ 12), Михеевское (№ 13), Узельга (№ 18, 21). \*Образец предварительно обработан в слабой соляной кислоте.

отмыт от возможных поверхностных загрязнений в 1N HCl. Время отжига каждой ступени в низкотемпературном диапазоне составляло 8 мин. Температура экстрактора в низкотемпературном диапазоне определялась методом экстраполяции из более высокотемпературного диапазона. В ходе эксперимента сколько-нибудь существенного количества гелия, выделяющегося из пирита в диапазоне температур 200–400°C, не зафиксировано (табл. 5, рис. 8). Выделение гелия начинается при температурах более 400°C, когда начинаются изменения его кристаллической решетки (рис. 7). Возможно, что энергия активации гелия в пирите выше или сопоставима со значениями, представленными в табл. 4.

Часть значений энергии активации обладает ограниченной воспроизводимостью (табл. 4). Для ряда образцов, например для обр. 7 из Гумешевского месторождения, энергия активации миграции гелия составляет 54 ккал/моль. В то время как энергия активации миграции гелия из пирита месторождения Узельга (№№ 18, 19, 21) — 95–120 ккал/моль. Для того чтобы определить, чем отличаются эти об-

разцы пирита, были проведены исследования степени их кристалличности. Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрической съемки показали, что образцы пирита с высокой энергией активации гелия обладают наибольшим размером кристаллитов и концентрируют в себе больше микронапряжений и дефектов. В то время как для образцов, сохраняющих гелий хуже, характерен меньший размер кристаллитов. Возможно, вариация энергии активации связана с тем, что часть гелия находится в межзерновом пространстве, энергия активации миграции из которого может быть существенно ниже. Также нельзя исключать влияние радиационных нарушений кристаллической решетки пирита на изменение энергии активации. Как было показано ранее, уран в сульфидах распределен крайне неравномерно. Это означает, что в зависимости от содержания урана во включениях радиоактивных минералов и возраста образца величина авторадации решетки пирита вокруг таких включений может сильно различаться. Следовательно, могут различаться и значения энергии активации миграции гелия.



**Рис. 5.** Результаты математической обработки спектров кинетики выделения гелия из пирита в соответствии с представлениями односкачковой модели миграции. Тангенс угла наклона прямых линий в системе координат  $\ln(\ln(\text{He}_0/\text{He})) - 1/T$  пропорционален значению величины энергии активации  $E_a$ , величина, отсекаемая на оси ординат, — частотному фактору  $k_0$ . Соответствие № 12, 13, 18, 21\* см. на рис. 4.

**Таблица 4.** Миграционные параметры гелия в пирите

| № п/п | Основное энергетическое положение |                         | Второе энергетическое положение |                         | Третье энергетическое положение* |                         |
|-------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
|       | $E_a$ , ккал/моль                 | $k_0$ , с <sup>-1</sup> | $E_a$ , ккал/моль               | $k_0$ , с <sup>-1</sup> | $E_a$ , ккал/моль                | $k_0$ , с <sup>-1</sup> |
| 1     | 134                               | $5.4 \times 10^{27}$    | -                               | -                       | $7.8 \times 10^0$                | $7.8 \times 10^0$       |
| 2     | 36                                | $1.9 \times 10^6$       | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 3     | 72                                | $6.7 \times 10^{14}$    | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 4     | 111                               | $9.9 \times 10^{21}$    | -                               | -                       | $2.6 \times 10^{-1}$             | $2.6 \times 10^{-1}$    |
| 5     | 101                               | $6.7 \times 10^{19}$    | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 6     | 66                                | $7.6 \times 10^{12}$    | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 7     | 54                                | $5.6 \times 10^8$       | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 8     | -                                 | -                       | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 9     | 98                                | $9.0 \times 10^{18}$    | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 10    | 82                                | $1.0 \times 10^{15}$    | 18                              | $5.2 \times 10^0$       | -                                | -                       |
| 11    | -                                 | -                       | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 12    | 125                               | $1.0 \times 10^{26}$    | -                               | -                       | $2.2 \times 10^0$                | $2.2 \times 10^0$       |
| 13    | 84                                | $3.0 \times 10^{15}$    | -                               | -                       | $1.3 \times 10^{-1}$             | $1.3 \times 10^{-1}$    |
| 14    | -                                 | -                       | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 15    | -                                 | -                       | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 16    | 102                               | $1.8 \times 10^{21}$    | 7                               | $4.0 \times 10^{-4}$    | -                                | -                       |
| 17    | 82                                | $1.1 \times 10^{15}$    | -                               | -                       | -                                | -                       |
| 18    | 119                               | $1.7 \times 10^{24}$    | 7                               | $2.6 \times 10^{-1}$    | -                                | -                       |
| 19    | 94                                | $1.4 \times 10^{16}$    | -                               | -                       | $2.4 \times 10^{-4}$             | $2.4 \times 10^{-4}$    |
| 20    | 38                                | $2.8 \times 10^6$       | -                               | -                       | $1.3 \times 10^{-1}$             | $1.3 \times 10^{-1}$    |
| 21    | 95                                | $3.3 \times 10^{18}$    | -                               | -                       | $3.2 \times 10^{-1}$             | $3.2 \times 10^{-1}$    |

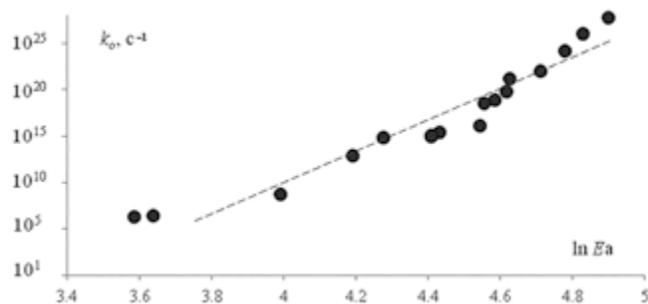
*Примечание.* № п/п соответствует номерам образцов из табл. 2. Основное энергетическое положение — энергетическое положение, в котором находилось наибольшее количество атомов <sup>4</sup>He. \*Миграционные параметры определены при температурах выше температуры «превращения» пирита в пирротин.

**Таблица 5.** Результаты ступенчатого отжига зерна пирита, обр. 481-Ко-42, из месторождения Коневинское в диапазоне температур 200–700°C

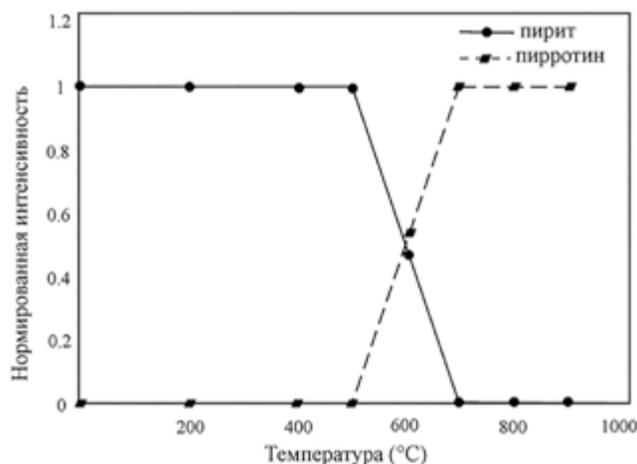
| Номер ступени | Навеска, г | $T, ^\circ\text{C}$ | Время отжига, мин | $^4\text{He} \times 10^{-12} \text{ см}^3$ |
|---------------|------------|---------------------|-------------------|--|
| 1             | 0.7        | 220                 | 8                 | -  |
| 2             |            | 275                 | 16                | -  |
| 3             |            | 325                 | 24                | -  |
| 4             |            | 375                 | 32                | 39   |
| 5             |            | 425                 | 40                | -  |
| 6             |            | 475                 | 48                | 87   |
| 7             |            | 525                 | 56                | 5230                                       |
| 8             |            | 575                 | 64                | 195  |
| 9             |            | 625                 | 72                | -  |
| 10            |            | 700                 | 80                | -  |
| Всего         |            |                     |                   | 5551                                       |

*Примечание.* Зерно пирита предварительно отмывалось от поверхностных загрязнений в 1N HCl в течение 150 часов при комнатной температуре. Прочерк — количество выделившегося гелия сопоставимо с уровнем фона прибора при данной температуре.

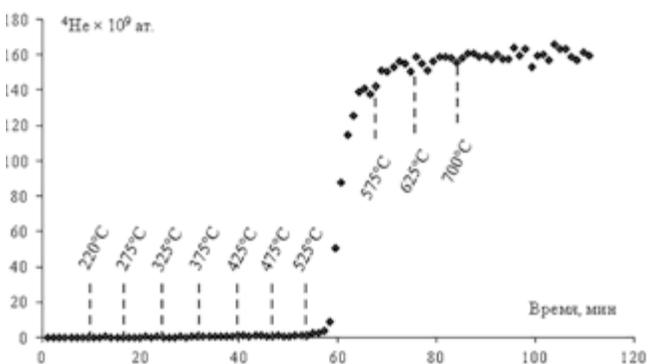
На основании всего вышеизложенного можно предположить следующий механизм миграции радиогенного гелия из решетки пирита. Радиогенный гелий удерживается в кристаллической решетке пирита до температуры  $\sim 450^\circ\text{C}$ , когда начинается его «превращение» в пирротин. Возникающие при этой перестройке механические напряжения и деформация кристаллической решетки пирита вызывают миграцию гелия. На то, что выделение гелия из пирита связано с изменениями в его кристаллической решетке, указывают аномально высокие значения частотного фактора. Это же свидетельствует о том, что происходит миграция не одиночных атомов, а сразу группы атомов. Возможно, по аналогии с металлами, гелий мигрирует кластерами (Шуколюков и др., 2012а). Безусловно, концентрации гелия в пирите не так велики, чтобы гелий образовывал кластеры. Однако, если учесть, что весь гелий сосредоточен в области порядка 20–30 мкм вокруг урансодержащих включений (Ziegler, 1977), то локальное обогащение кристаллов пирита гелием может быть существенно выше и составлять доли  $\text{см}^3$  на грамм вещества. В таком диапазоне концентраций  $\sim 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  (Trocellier et al., 2014) для металлов описано образование гелиевых кластеров. Часть гелия, которая в ходе превращения пирита в пирротин не успела покинуть минерал, при повышенных температурах мигрирует с относительно низкими значениями миграционных параметров из новообразованного пирротина. По аналогии



**Рис. 6.** Эмпирическая зависимость между величиной частотного фактора  $k_0$  и энергией активации миграции гелия  $E_a$  из основного энергетического положения.



**Рис. 7.** График изменения кристаллической решетки пирита с появлением пирротина в зависимости от температуры по результатам высокотемпературной рентгенодифракционной съемки в инертной атмосфере аргона (Bhargava et al., 2009). По оси ординат отложена нормированная величина интенсивностей пирита относительно пирротина.



**Рис. 8.** График зависимости скорости выделения гелия из пирита при разных температурах от времени. Пирит из месторождения Коневинское, предварительно обработанный в 1N HCl.

с миграцией гелия в цирконе можно предположить, что из решетки уже пирротина происходит миграция одиночных атомов по диффузионному механизму (Якубович и др., 2010). Это предположение основывается на том, что по результатам

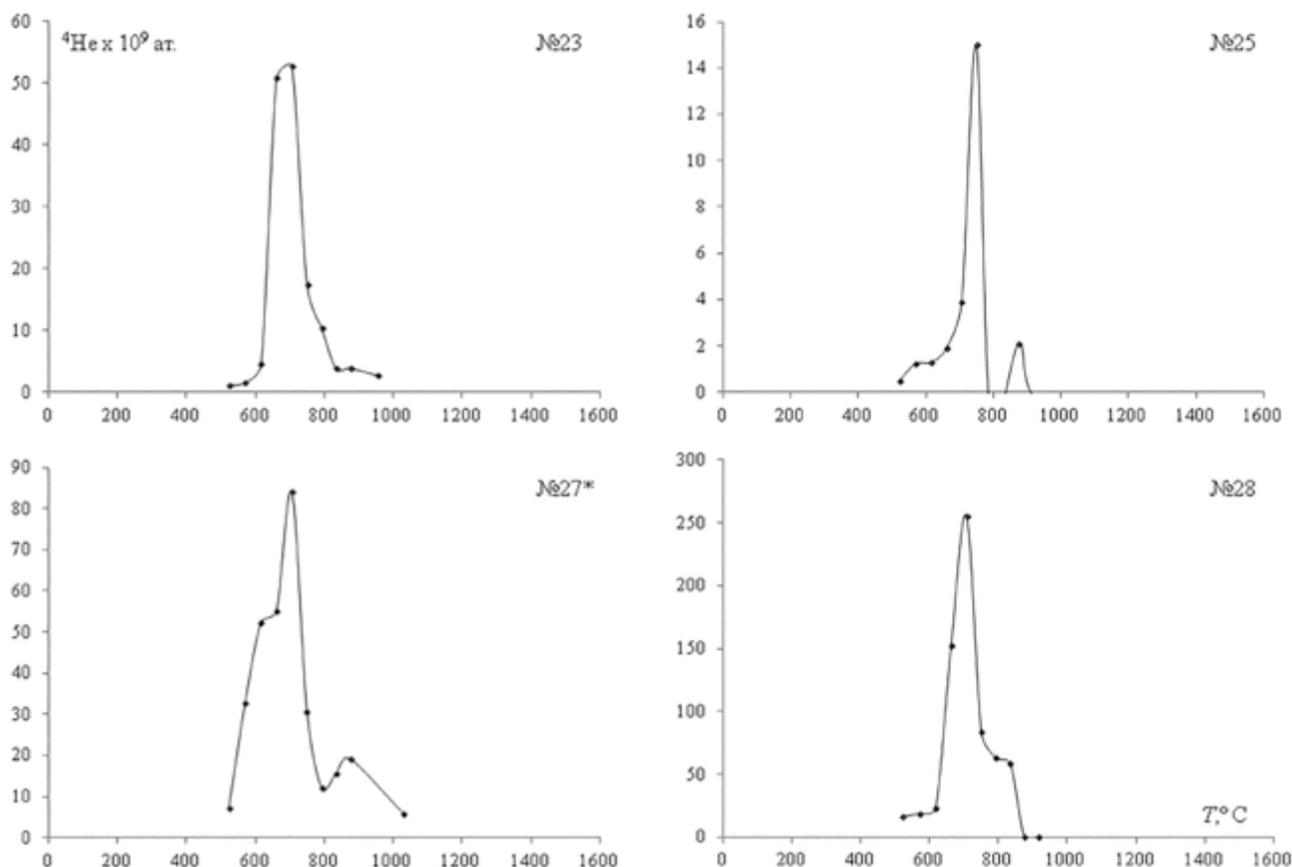


Рис. 9. Спектры кинетики выделения  $^4\text{He}$  из халькопирита из месторождений Гай (№ 23), Зун-Оспинское (№ 25), Узельга (№ 27, 28). \*Образец предварительно обработан в слабой соляной кислоте.

компьютерного моделирования диффузии гелия из решетки циркона как на основе ньютоновской динамики, так и с учетом квантовых взаимодействий, было показано, что диффузия гелия из циркона должна характеризоваться очень низкими значениями энергии активации миграции – от 3.2 ккал/моль (Reich et al., 2007; Saadoun et al., 2009). Реальная энергия активации диффузии из пирита, пирротина может быть близка к этим расчетным значениям. Изредка наблюдаемые в низкотемпературном диапазоне относительно невысокие значения энергии активации миграции гелия могут быть обусловлены его миграцией из минеральных включений или наличием одиночных атомов гелия, мигрирующих по диффузионному механизму. Большой разброс значений энергий активации миграции гелия из пирита от 36 до 134 ккал/моль может быть связан с разной степенью кристалличности пирита.

**Кинетика выделения радиогенного гелия из халькопирита.** Кинетика выделения гелия из халькопирита носит более сложный характер, чем из пирита. Гелий выделяется в диапазоне температур ~ 500–700°C. При этом на кривой термодесорбции наблюдается несколько локальных максимумов (рис. 9).

При обработке спектров термодесорбции гелия из халькопирита выявлены три различных энергетических составляющих (рис. 10, табл. 6). В низкотемпературном диапазоне (< 500°C) энергия миграции гелия из халькопирита ~ 20 ккал/моль. В диапазоне температур 500–600°C энергия активации миграции увеличивается до ~ 50 ккал/моль. В этом же диапазоне температур происходит разложение халькопирита на пирит (пирротин) и промежуточный твердый раствор (ISS) с выделением летучих компонентов (Cabri, 1973). В более высокотемпературном диапазоне энергия активации миграции гелия составляет ~ 10 ккал/моль. Предварительная обработка зерен халькопирита 1N HCl на кинетику выделения гелия не влияет.

Можно предположить следующий механизм миграции радиогенного гелия из кристаллической решетки халькопирита. Энергия активации миграции радиогенного гелия в кристаллической решетке халькопирита составляет ~ 20 ккал/моль. При приближении к температуре 500°C, при которой начинается разложение халькопирита, характер миграции меняется. Повышенные значения энергии активации

Таблица 6. Миграционные параметры гелия в халькопирите

| № п/п | Первое энергетическое положение |                         | Второе энергетическое положение |                         | Третье энергетическое положение |                         |
|-------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|
|       | $E_a$ , ккал/моль               | $k_0$ , с <sup>-1</sup> | $E_a$ , ккал/моль               | $k_0$ , с <sup>-1</sup> | $E_a$ , ккал/моль               | $k_0$ , с <sup>-1</sup> |
| 22    | -                               | -                       | 50                              | $1.1 \times 10^9$       | 6                               | $9.6 \times 10^{-2}$    |
| 23    | 26                              | $7.8 \times 10^2$       | 63                              | $6.9 \times 10^{11}$    | 11                              | $1.2 \times 10^0$       |
| 24    | -                               | -                       | -                               | -                       | -                               | -                       |
| 25    | -                               | -                       | -                               | -                       | -                               | -                       |
| 26    | 16                              | $1.4 \times 10^1$       | 42                              | $6.3 \times 10^6$       | 10                              | $1.2 \times 10^0$       |
| 27    | 27                              | $5.7 \times 10^3$       | 50                              | $5.1 \times 10^9$       | 11                              | $1.7 \times 10^0$       |
| 28    | 20                              | $2.1 \times 10^1$       | 48                              | $2.0 \times 10^8$       | 13                              | $3.6 \times 10^0$       |
| 29    | -                               | -                       | -                               | -                       | -                               | -                       |

*Примечание.* № п/п соответствует номерам образцов из табл. 2. Миграция из первого энергетического положения проявлена в наиболее низкотемпературном интервале, из третьего – в наиболее высокотемпературном.

~ 50 ккал/моль отражают особенности миграции из новообразованных фаз. По мере увеличения температуры энергия активации миграции снова уменьшается до величины ~ 10 ккал/моль и по аналогии с пиритом может быть связана с диффузией одиночных атомов из термически устойчивых фаз. Установленные значения энергии активации миграции гелия в халькопирите невысоки и сопоставимы с энергией активации миграции гелия в апатите (Farley et al., 2002). Таким образом, маловероятно, что халькопирит может быть использован как U-Th-He геохронометр.

**Кинетика выделения радиогенного гелия из пирротина.** На кривых термодесорбции гелия из пирротина всегда наблюдается два четких пика (рис. 11). Первый пик относительно широкий и проявлен в диапазоне температур 500–700°C. Второй пик больший по амплитуде и значительно более узкий в интервале температур 1100–1200°C. Подобная картина устойчиво повторяется от эксперимента к эксперименту и не зависит от количества примесей в пирротине.

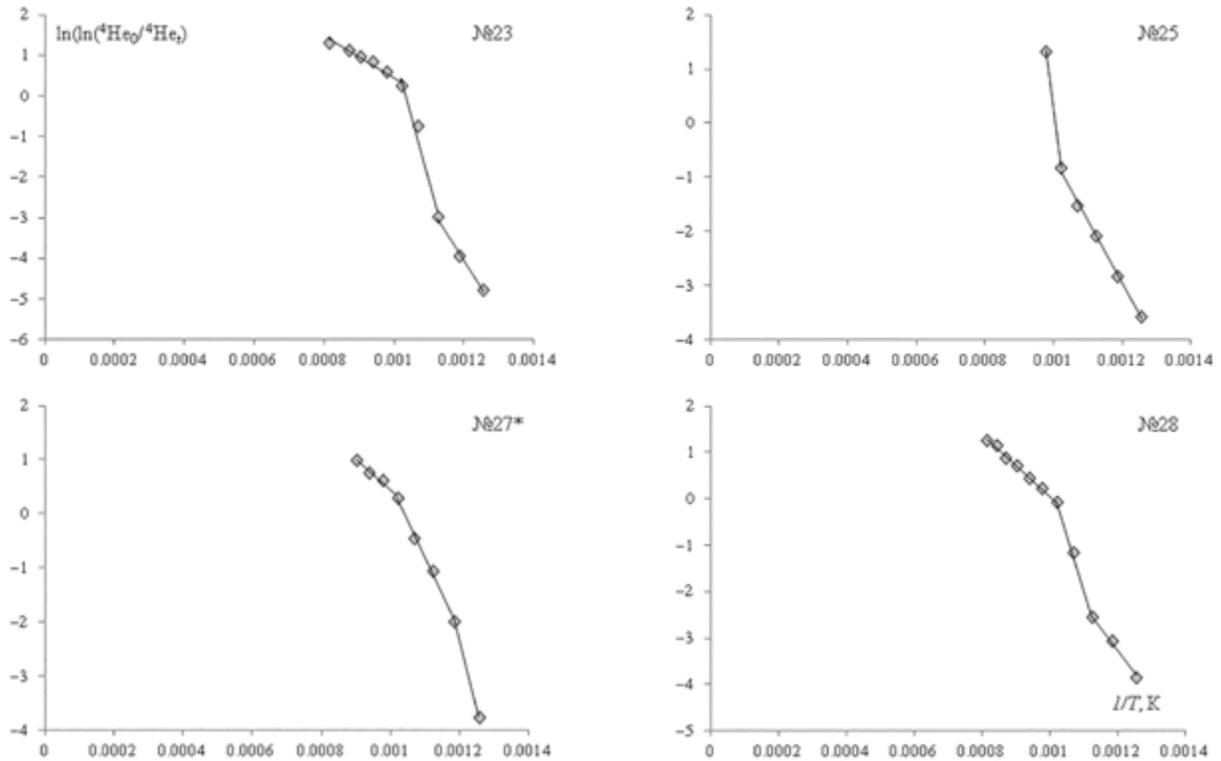
Энергия активации миграции гелия в низкотемпературном диапазоне хорошо воспроизводится и составляет ~ 22 ккал/моль (рис. 12, табл. 7). Энергия активации миграции гелия в высокотемпературном диапазоне лежит в широком диапазоне значений от 42 до 124 ккал/моль. Значения частотного фактора сильно возрастают. В инертной атмосфере пирротин устойчив до температур порядка 1000°C (Bhargava et al., 2009). Это означает, что появление низкотемпературного пика связано с миграцией гелия непосредственно из кристаллической решетки пирротина. Наличие же двух пиков на кривой термодесорбции означает, что гелий в пирротине находится как минимум в двух разных энергетических положениях. Причем, во втором, более высокотемпературном, положении сохранность

гелия высокая, а в другом низкая. Само по себе наличие разных энергетических положений в пирротине подтверждает правомерность использования формализма мономолекулярной химической реакции первого порядка для описания миграции гелия из минерала. С точки зрения диффузионной модели, наличие двух пиков на кривой термодесорбции с разными значениями энергии активации трудно поддается описанию.

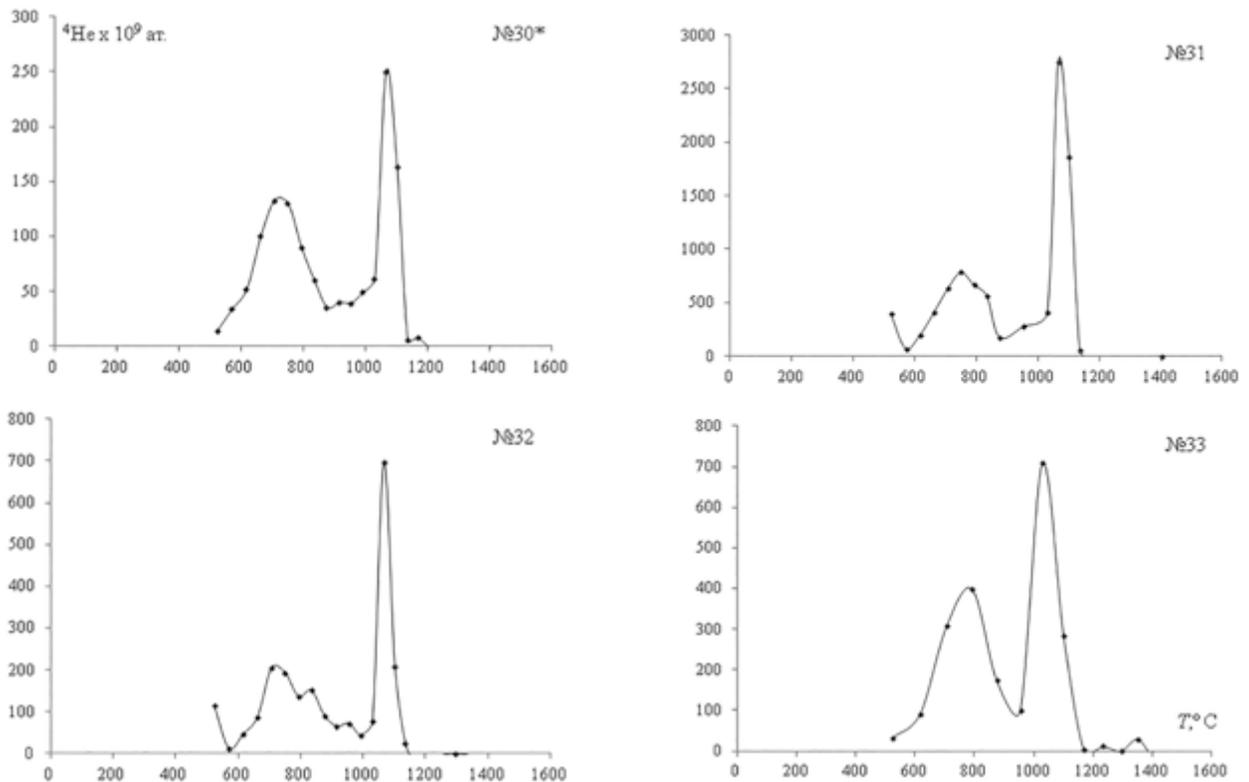
Природа двух очень контрастных энергетических положений гелия в пирротине может быть связана с особенностями его кристаллической решетки. Как видно на рис. 13, решетка пирротина имеет элементы слоистого строения и ритмично чередующиеся вакансии. Возможно, что низкие энергии активации миграции гелия отвечают его миграции вдоль подобных слоев. Явление более легкой миграции атомов, находящихся между пакетами в слоистых силикатах, известно уже давно (Герлинг, 1961 и др.).

При этом важно отметить, что величины энергии активации миграции гелия в высокотемпературном диапазоне из пирротина и из пирротина, образовавшегося в ходе превращения пирита, отличаются. По-видимому, это связано с различным положением атомов гелия в кристаллической решетке пирротина (различные типы дефектов).

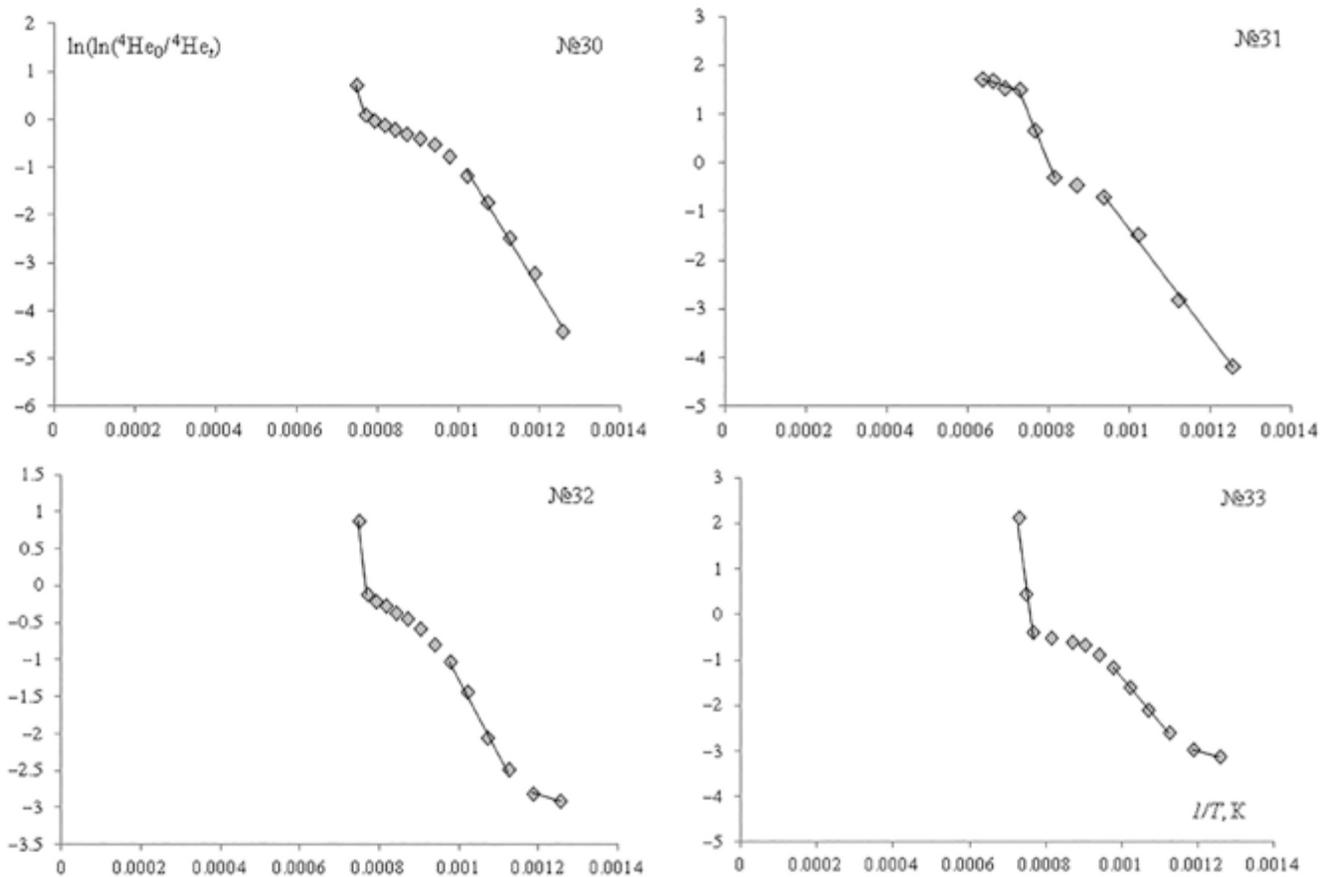
Полученные данные позволяют предложить следующий механизм миграции радиогенного гелия из решетки пирротина. В пирротине радиогенный гелий находится, как минимум, в двух энергетических положениях. Энергия активации миграции радиогенного гелия из первого положения, которое может быть связано с особенностями строения пирротина (слоистоподобная структура), составляет ~ 20 ккал/моль. Гелий во втором энергетическом положении удерживается очень прочно, вплоть до температур разрушения пирротина ~ 1100–1200°C. При этом выделение гелия происходит резко (взрывообразно),



**Рис. 10.** Результаты математической обработки спектров кинетики выделения гелия из халькопирита в соответствии с представлениями односкачковой модели миграции. Тангенс угла наклона прямых линий в системе координат  $\ln(\ln(\text{He}_0/\text{He}_e)) - 1/T$  пропорционален значению величины энергии активации  $E_a$ , величина, отсекаемая на оси ординат, — частотному фактору  $k_0$ . Соответствие № 23, 25, 27\*, 28 см. на рис. 9.



**Рис. 11.** Спектры кинетики выделения  $^4\text{He}$  пирротина из месторождения Узельга (№№ 30–33). \*Образец предварительно обработан в слабой серной кислоте.



**Рис. 12.** Результаты математической обработки спектров кинетики выделения гелия из пирротина в соответствии с представлениями односкачковой модели миграции. Тангенс угла наклона прямых линий в системе координат  $\ln \ln(\text{He}_0/\text{He}_t) - 1/T$  пропорционален значению величины энергии активации  $E_a$ , величина, отсекаемая на оси ординат, — частотному фактору  $k_0$ . Соответствие № 30\*, 31, 32, 33 см. на рис. 11.

а величины частотного фактора превышают значения, типичные для колебаний единичных атомов, что свидетельствует об одновременной миграции множества атомов гелия. При температуре выше  $1200^\circ\text{C}$  энергия активации миграции уменьшается до величины  $\sim 5$  ккал/моль и по аналогии с пиритом и халькопиритом может быть связана с диффузией одиночных атомов из термически устойчивых фаз.

**Кинетика выделения радиогенного гелия из борнита, сфалерита и сульфосолей.** Радиогенный гелий из борнита и сфалерита выделяется в диапазоне температур  $\sim 600\text{--}800^\circ\text{C}$  (рис. 14). При этом отношение ширины пика выделения гелия к его амплитуде для сфалерита существенно больше, чем для борнита. Энергия активации миграции гелия из сфалерита характеризуется относительно низкими значениями  $\sim 21$  ккал/моль (рис. 15, табл. 8). Энергия активации гелия из борнита в низкотемпературном диапазоне для изученных образцов тоже низка и составляет  $\sim 11\text{--}21$  ккал/моль. В более высокотемпературной области кинетика выделения гелия из борнита похожа на кинетику выделения гелия из пирита — наблюдается взрывообраз-

ное выделение с высокими значениями частотного фактора. Последнее также может быть связано с тем, что гелий, на самом деле, выделяется из включений пирита в борните, которые были обнаружены в ходе микроскопического исследования.

Кинетика выделения радиогенного гелия из сульфосолей: теннантита и тетраэдрита, несмотря на искаженные внешне формы пиков (рис. 15), при математической обработке оказывается «очень простой» (рис. 16). В системе координат  $\ln \ln \text{He}_0/\text{He}_t$  и  $1/T$  экспериментальные точки ложатся на одну прямую. Энергия активации миграции из теннантита для изученных образцов составляет  $\sim 26\text{--}27$  ккал/моль (табл. 8). Энергия активации гелия из тетраэдрита — 14 ккал/моль. Значения частотных факторов находятся в пределах значений для колебаний одиночных атомов.

**Причины высокой сохранности гелия в кристаллической решетке пирита.** Прямая связь сохранности радиогенного гелия и плотности минерала, точнее плотности упаковки атомов в нем, установлена Э.К. Герлингом (Герлинг, 1939: «... чем меньше в кристаллической структуре «свободного пространства», не занятого образующими эту структуру атомами, тем скорость миграции гелия в ней меньше,

Таблица 7. Миграционные параметры гелия в пирротине

| № п/п | Первое энергетическое положение |                         | Второе энергетическое положение |                         | Третье энергетическое положение |                         |
|-------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|
|       | $E_a$ , ккал/моль               | $k_0$ , с <sup>-1</sup> | $E_a$ , ккал/моль               | $k_0$ , с <sup>-1</sup> | $E_a$ , ккал/моль               | $k_0$ , с <sup>-1</sup> |
| 30    | 27                              | $1.7 \times 10^3$       | 59                              | $3.4 \times 10^7$       | -                               | -                       |
| 31    | 22                              | $8.3 \times 10^1$       | 42                              | $7.7 \times 10^4$       | -                               | -                       |
| 32    | 21                              | $3.6 \times 10^1$       | 94                              | $2.1 \times 10^{13}$    | 3                               | $1.9 \times 10^{-3}$    |
| 33    | 20                              | $2.3 \times 10^1$       | 124                             | $1.6 \times 10^{18}$    | 5                               | $5.3 \times 10^{-3}$    |

*Примечание.* № п/п соответствует номерам образцов из табл. 2. Миграция из первого энергетического положения проявлена в наиболее низкотемпературном интервале, из третьего – в наиболее высокотемпературном.

и его сохранность в минерале соответственно «лучше» ...»). В табл. 9 приведены данные об особенностях кристаллической решетки некоторых сульфидов. Видно, что среди изученных сульфидов наибольшей плотностью упаковки обладает сфалерит. Поэтому, если предположить, что именно плотность упаковки атомов определяет высокую сохранность гелия в минерале, лидером по сохранности гелия должен был бы быть именно этот минерал. Однако энергия активации миграции гелия из сфалерита существенно ниже, чем из других сульфидов. Вероятно, плотность упаковки атомов не является достаточным условием для высокой сохранности гелия.

Еще одним свойством минералов, которое может определять скорость миграции гелия, является их способность к электрической проводимости. Как было показано выше, в металлах, в том числе в самородных, миграция гелия существенно затруднена из-за наличия облака свободных электронов, которое препятствует перемещению сложно ионизируемых атомов гелия в кристаллической решетке (Шуколюков и др., 2012а; Evans, 1977; Trocellier et al., 2014 и др.). Сульфиды, однако, отличаются от металлов по типу химической связи. Как правило, для них характерна ионно-ковалентная связь, и лишь изредка у сульфидов d- и f-элементов можно наблюдать металлический тип связи (Кнуныц, Зефилов, 1995). Тем не менее взаимодействие электронной оболочки мигрирующего атома гелия с электронами проводимости также может теоретически затруднять миграцию гелия.

Ранее при исследовании особенностей миграции гелия из циркона было показано, что нарушения кристаллической решетки, связанные с радиационными повреждениями, также могут существенно влиять на скорость миграции гелия в минерале (Guenther et al., 2013). В работе Флейшера (Fleisher et al., 1975) показа-

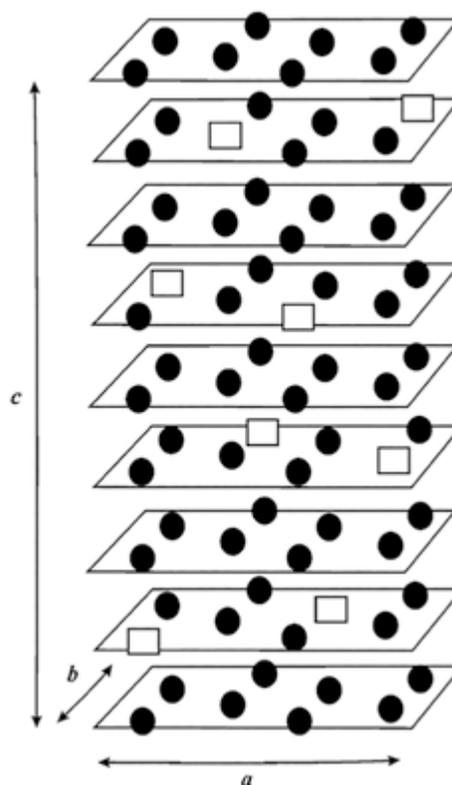


Рис. 13. Кристаллическая решетка пирротина. Показаны только атомы железа, незалитые квадраты – вакансии (Vaughan, Corkhill, 2017).

но, что при величинах удельного сопротивления менее 2000 Ом на сантиметр в минерале не образуются треки от радиоактивного распада. Причем, они не образуются не только в металлах, но и в соединениях типа  $TiSe_2$ ,  $NbSe_2$ ,  $NbTe_2$  и др., которые относятся к полупроводникам (Morgan, Chadderton, 1968). Время рекомбинации таких радиационных дефектов составляет порядка  $10^{-12}$  с (показано на примере металлов) (Комаров, 2003). Другими словами, чем ниже величина удельного сопротивления в минерале, тем меньше в нем радиационных дефектов, и тем сложнее атомам покинуть кристаллическую решетку минерала.

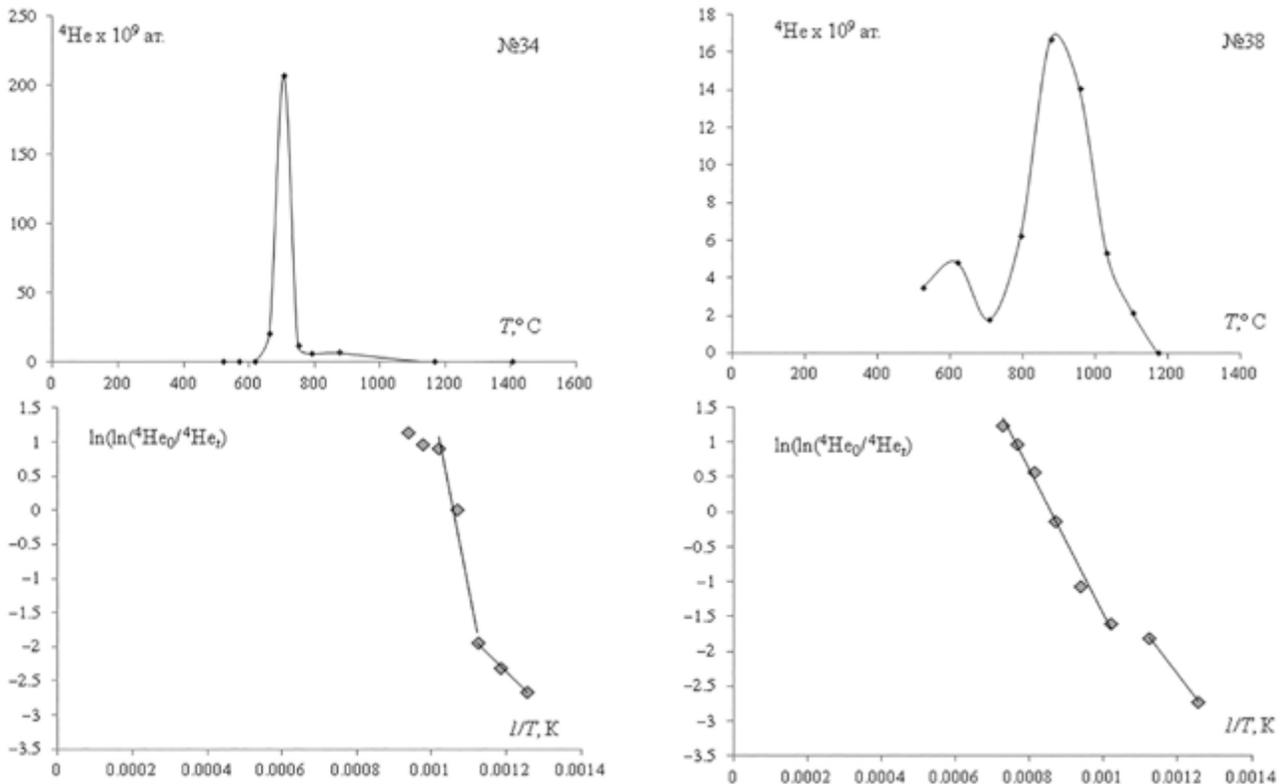


Рис. 14. Спектры кинетики выделения  ${}^4\text{He}$  из борнита (№ 34, месторождение Молодежное) и из сфалерита (№ 38, месторождение Кызыл-Чин) и результаты их математической обработки в соответствии с представлениями односкачковой модели миграции.

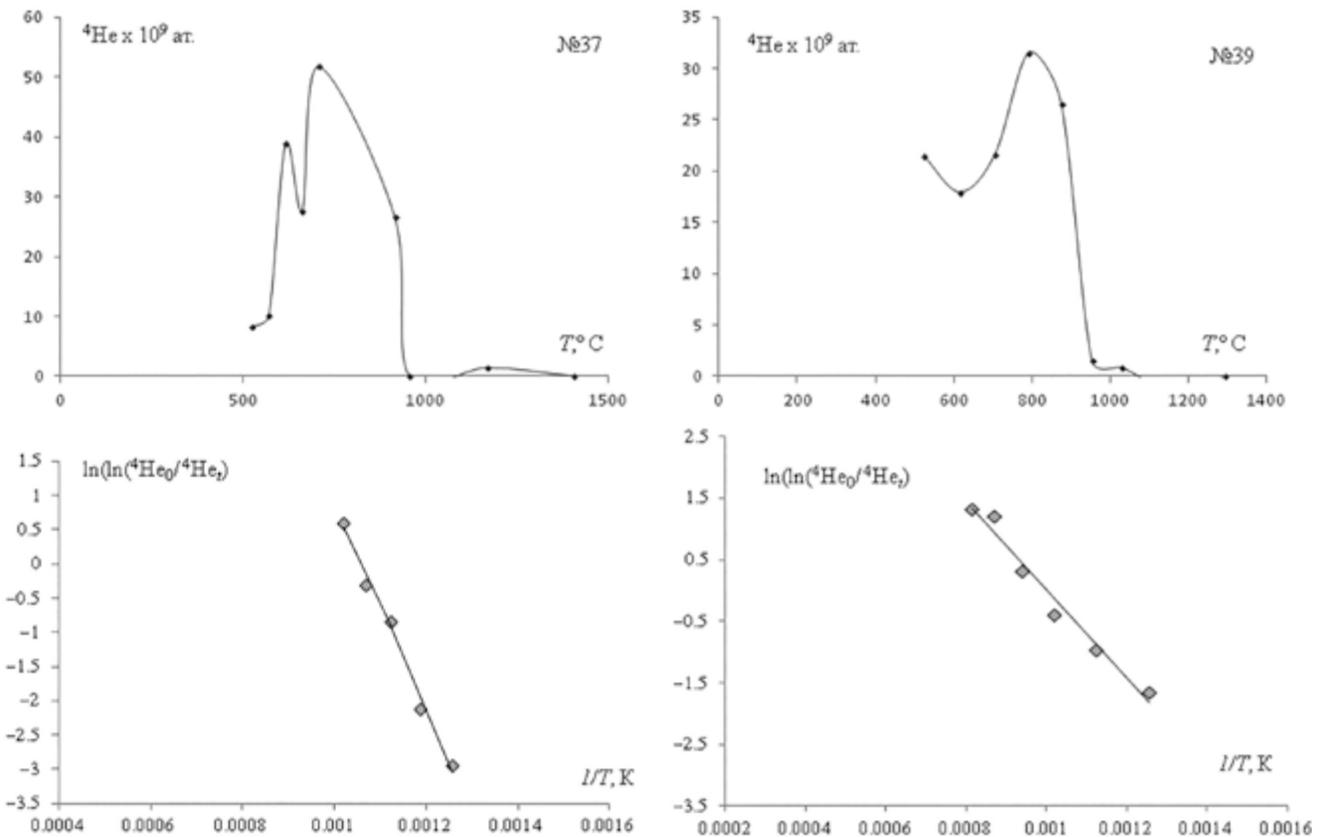


Рис. 15. Спектры кинетики выделения  ${}^4\text{He}$  из теннантита (№ 37, месторождение Узельга) и из тетраэдрита (№ 39, месторождение Южное) и результаты их математической обработки в соответствии с представлениями односкачковой модели миграции.

Таблица 8. Миграционные параметры гелия в борните, сфалерите и сульфосолях

| № п/п | Минерал    | Энергетические положения |    |     |                         |                       |                      |
|-------|------------|--------------------------|----|-----|-------------------------|-----------------------|----------------------|
|       |            | $E_a$ , ккал/моль        |    |     | $k_0$ , с <sup>-1</sup> |                       |                      |
| 34    | Борнит     | 21                       |    |     | 1.1×10 <sup>-2</sup>    |                       |                      |
| 35    |            | I                        | II | III | I                       | II                    | III                  |
|       |            | 11                       | 55 | 6   | 2.6×10 <sup>-1</sup>    | 1.87×10 <sup>10</sup> | 2.6×10 <sup>-1</sup> |
| 36    | Теннантит  | 26                       |    |     | 2.2×10 <sup>3</sup>     |                       |                      |
| 37    |            | 27                       |    |     | 5.7×10 <sup>3</sup>     |                       |                      |
| 38    | Сфалерит   | 21                       |    |     | 3.4×10 <sup>1</sup>     |                       |                      |
| 39    | Тетраэдрит | 14                       |    |     | 6.1×10 <sup>1</sup>     |                       |                      |

*Примечание.* № п/п соответствует номерам образцов из табл. 2. Миграция из I энергетического положения проявлена в наиболее низкотемпературном интервале, из III – в наиболее высокотемпературном.

Таблица 9. Свойства рассмотренных в статье сульфидов и сульфосолей

| Минерал     | Формула  | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Сингония, тип решетки | Плотность упаковки кристаллической решетки | Удельное электрическое сопротивление, Ом×м |
|-------------|--|------------------------------|-----------------------|--|--|
| Пирит       | FeS <sub>2</sub>                                 | 4.90                         | Кубическая            | 0.0189                                     | 2.9×10 <sup>-5</sup> – 1.5                 |
| Халькопирит | CuFeS <sub>2</sub>                               | 4.20                         | Тетрагональная        | 0.0172                                     | 1.2×10 <sup>-5</sup> – 0.3                 |
| Пирротин    | Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>                   | 4.62                         | Моноклинная           | 0.0258                                     | 6.5×10 <sup>-6</sup> – 0.05                |
| Теннантит   | Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub> | 4.62                         | Кубическая            | 0.0028                                     | -  |
| Тетраэдрит  | Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> | 4.97                         | Кубическая            | 0.0031                                     | -  |
| Борнит      | Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>                 | 5.08                         | Ромбическая           | 0.0102                                     | 2.5×10 <sup>-5</sup> – 0.5                 |
| Сфалерит    | ZnS  | 4.00                         | Кубическая            | 0.0403                                     | 1.5 – 10 <sup>7</sup>                      |

*Примечание.* Формулы, плотность, твердость и сингония – по данным сайта [www.mindat.org](http://www.mindat.org) (Online mineral and locality database, 2018). Плотность упаковки атомов рассчитана по формуле  $\eta = V_{ат} \cdot n / V_{яч}$ , где  $V_{ат}$  – занимаемый атомом объем,  $n$  – число атомов в элементарной ячейке минерала,  $V_{яч}$  – объем элементарной ячейки (Гуртов, Осауленко, 2012). Данные об электрическом сопротивлении – из источника (Telford et al., 1990).

Среди изученных минералов группы сульфидов пирит и пирротин обладают самой высокой величиной удельной проводимости (табл. 9). Сфалерит же обладает очень высоким удельным сопротивлением. Последнее, по-видимому, препятствует, несмотря на высокую плотность упаковки атомов, сохранению радиогенного гелия в его структуре. Таким образом, на основании имеющихся данных можно выделить следующие основные причины, определяющие высокую сохранность гелия в пирите: 1) кубическая решетка, 2) высокая плотность упаковки атомов, 3) низкое удельное сопротивление.

**Устойчивость U-Th-He изотопной системы в сульфидах.** Устойчивость U-Th-He изотопной системы в сульфидах определяется двумя факторами: термической сохранностью гелия и устойчивостью изредка присутствующих в них включений уран- и торийсодержащих минералов.

Эксперименты по ступенчатому отжигу пирита, халькопирита и пирротина позволяют прогнозировать высокую сохранность радиогенного гелия

в крупнокристаллическом пирите (энергия активации > 80 ккал/моль) и низкую сохранность гелия в пирротине и халькопирите (~ 20 ккал/моль). Таким образом, сохранность гелия в пирите сопоставима с сохранностью аргона в слюдах и амфиболах (температура закрытия ~ 300–400°C (McDougall, Harrison 1999)), а сохранность гелия в пирротине и халькопирите сопоставима с сохранностью гелия в кварце и апатите (температура закрытия ~ 50–100°C (Farley et al., 2002; Shuster, Farley, 2005)).

Так как источником радиогенного гелия в сульфидах, по-видимому, являются субмикронные включения урансодержащих минералов (циркон, браннерит, монацит, уранинит и др.), то дополнительно необходимо оценить их устойчивость к наложенным процессам. Температуры закрытия U-Pb изотопных систем в цирконе, уранините, монаците и браннерите достаточно высоки. Именно поэтому эти минералы хорошо зарекомендовали себя как U-Pb геохронометры (Dickin, 2005). Поэтому, если

допустить, что весь уран и торий в сульфидах сосредоточены во включениях указанных минералов, потери урана при умеренных температурных воздействиях маловероятны.

**Перспективы U-Th-He датирования сульфидов.** На основании исследования особенностей миграции гелия из различных сульфидов и сульфосолей представляется, что наиболее перспективным минералом для U-Th-He датирования является крупнокристаллический пирит, поскольку:

1. Он обладает достаточно высокой энергией активации миграции (более 80 ккал/моль), которая сопоставима с энергией активации миграции аргона в амфиболах (Harrison, 1982).

2. Концентрации урана и тория в пирите, по крайней мере в пирите из колчеданных месторождений, составляют в среднем порядка 1 мкг/г. При таком содержании урана в пирите из месторождений с возрастом более 10 млн лет вклад захваченного гелия становится незначительным (рис. 16). Если содержание урана в пирите будет на порядок меньше – 0.1 мкг/г, то в этом случае вкладом захваченной компоненты можно будет пренебречь при возрасте более 50 млн лет. Для более молодых объектов существует теоретическая возможность вводить поправку на захваченную компоненту по  $^3\text{He}$ , по аналогии с тем, как это делается при космогенном  $^3\text{He}$  датировании (Dunai, 2010).

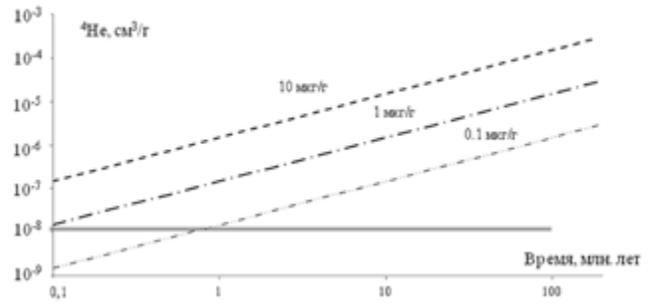
3. Сам по себе пирит является относительно устойчивым минералом, что подтверждается полученными Re-Os методом архейскими оценками возраста пирита из докембрийских пород (Stein et al., 1998 и др.).

4. В рамках U-Th-He изотопной системы определяемое значение возраста соответствует длительности имплантации  $^4\text{He}$  в кристаллическую решетку пирита, которое совпадает с возрастом его образования.

Перспективность U-Th-He датирования пирита также косвенно подтверждается результатами  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  датирования сперрилита ( $\text{PtAs}_2$ ), являющегося его кристаллографическим аналогом (Якубович и др., 2015).

## ВЫВОДЫ

1. Концентрации гелия в сульфидах и сульфосолях из гидротермальных месторождений, как правило, на несколько порядков превышают концентрации, типичные для захваченного гелия. Следовательно, преобладающая часть гелия является радиогенной. Эксперименты по ступенчатому отжигу пирита, халькопирита и пирротина позволяют прогнозировать высокую сохранность радиогенного гелия в



**Рис. 16.** Зависимость концентрации радиогенного гелия от времени в минералах с разным содержанием урана. Двойной линией показан верхний диапазон типичной концентрации захваченного гелия для гидротермальных сульфидов.

крупнокристаллическом пирите (энергия активации > 80 ккал/моль) и низкую сохранность гелия в пирротине и халькопирите (~ 20 ккал/моль).

2. Концентрации урана, тория и гелия в сульфидах и сульфосолях достаточны для их успешного U-Th-He датирования. При этом уран и торий в сульфидах распределены неравномерно. Наиболее вероятной формой их нахождения являются субмикронные включения уран- и торийсодержащих минералов (уранинит, браннерит, циркон, монацит и др.).

3. Наиболее перспективным минералом для U-Th-He датирования является пирит.

**Источники финансирования.** Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-05-01010) и Госзадания ИГГД РАН (тема НИР № 0153-2015-0015).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айриянц Е.В.* Золотое оруденение в карбонатных отложениях юго-восточной части Восточного Саяна: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 2006.
- Буслаев Ф.П., Ярош П.Я., Ершова В.Г., Семенова Н.Н.* Тарньерское месторождение // Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. С. 171–182.
- Викентьев И.В.* Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 344 с.
- Гармаев Б.Л.* Золото-теллуридный и золото-висмутовый минеральные типы оруденения западного фланга Боксон-Гарганской металлогенической зоны (Восточный Саян): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Улан-Удэ: ГИН СО РАН, 2011.
- Герлинг Э.К.* Теплота диффузии гелия как критерий применимости минерала для определения возраста по гелиевому методу // Докл. АН СССР. 1939. Т. 24. № 6. С. 570–573.
- Герлинг Э.К.* Современное состояние аргонового метода определения абсолютного возраста и его применение в геологии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 130 с.

- Грабежев А.И.* Скарны Гумешевского скарново-медно-порфирикового месторождения (Средний Урал) // Петрология. 2004. № 2. С. 176–190.
- Грабежев А.И.* Рениеносные медно-порфириковые системы Урала: геологическое положение, изотопно-петрогеохимическая и возрастная латеральная зональность // Литосфера. 2012. № 4. С. 190–207.
- Гуртов В.А., Осауленко Р.Н.* Физика твердого тела для инженеров: Учебное пособие. М.: Техносфера, 2012. 561 с.
- Кнунянц И.Л., Зефирова Н.С.* Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Советская энциклопедия, 1995. 639 с.
- Комаров Ф.Ф.* Дефектообразование и трекообразование в твердых телах при облучении ионами сверхвысоких энергий // Успехи физич. наук. 2003. Т. 173. № 12. С. 1287–1318.
- Мигута А.К.* Состав и парагенетические минеральные ассоциации урановых руд Эльконского района (Алданский щит, Россия) // Геология рудн. месторождений. 1997. Т. 38. № 4. С. 323–343.
- Минералы. Справочник. Том 1. Самородные элементы. Интерметаллические соединения. Карбиды, нитриды, фосфиды. Арсениды, антимониды, висмутиды. Сульфиды. Селениды / Ред. Бонштедт-Куплетская Э.М., Чухров Ф.В. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 617 с.
- Миронов А.Г., Жмодик С.М.* Золоторудные месторождения Урик-Китойской металлогенической зоны (Восточный Саян, Россия) // Геология рудн. месторождений. 1999. Т. 41. № 1. С. 54–69.
- Миронов А.Г., Жмодик С.М., Оциров Ю.Ч. и др.* Таинское золоторудное месторождение (Восточный Саян, Россия) – редкий тип золото-порфириковой формации // Геология рудн. месторождений. 2001. Т. 43. № 5. С. 395–413.
- Молошаг В.П.* Радиоактивная минерализация гипогенных руд колчеданных месторождений Урала (на примере Тарньерского месторождения) // Ежегодник-2014. Тр. ИГГ УрО РАН. 2015. Вып. 162. С. 169–171.
- Молошаг В.П., Грабежев А.И., Викентьев И.В., Гуляева Т.Я.* Фации рудообразования сульфидных руд колчеданных месторождений и медно-золото-порфириковых месторождений Урала // Литосфера. 2004. № 2. С. 30–51.
- Мочалов А.Г., Якубович О.В., Золотарев А.А.* Структурные видоизменения и сохранность радиогенного  $^4\text{He}$  минералов платины в процессах деформации // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 1. С. 1–5.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Викентьев И.В.* Медно-кобальтовое оруденение Пышминско-Ключевского месторождения на Среднем Урале: минеральный состав руд и метасоматитов, стадийность и *P-T*-условия образования // Литосфера. 2011. № 6. С. 103–122.
- Сазонов В.Н., Огородников В.Н., Коротеев В.А., Поленов Ю.А.* Месторождения золота Урала. Екатеринбург: ИГГА, 1999. 570 с.
- Светухин В.В., Суслов Д.Н., Рисованный В.Д.* Модель десорбции инертных газов из облученных реакторных материалов. 2005. <http://www.niir.ru>
- Серавкин И.Б.* Корреляция состава руд и рудовмещающих пород в вулканогенных колчеданных месторождениях (на примере Южного Урала) // Геология рудн. месторождений. 2013. Т. 55. № 3. С. 238–258.
- Серов П.А., Екимова Н.А.* Возможности Sm-Nd датирования рудных процессов с использованием сульфидов // Вест. МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 456–460.
- Шуколюков Ю.А., Фугзан М.М., Падерин И.П. и др.* Геотермохронология по благородным газам: исследование устойчивости уран-ксероновой изотопной системы в неметамиктных цирконах // Петрология. 2009. Т. 17. № 1. С. 3–27.
- Шуколюков Ю.А., Якубович О.В., Мочалов А.Г. и др.* Новый изотопный геохронометр для прямого датирования самородных минералов платины ( $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  метод) // Петрология. 2012а. Т. 20. № 6. С. 545–559.
- Шуколюков Ю.А., Якубович О.В., Яковлева С.З. и др.* Геотермохронология по благородным газам: III. Миграция радиогенного гелия в кристаллической структуре самородных металлов и возможности их изотопного датирования // Петрология. 2012б. Т. 20. № 1. С. 1–21.
- Якубович О.В., Шуколюков Ю.А., Котов А.Б. и др.* Геотермохронология по благородным газам: II. Исследование устойчивости уран-торий-гелиевой изотопной системы в цирконах // Петрология. 2010. Т. 18. № 6. С. 3–18.
- Якубович О.В., Мочалов А.Г., Служеникин С.Ф.* Сперрилит ( $\text{PtAs}_2$ ) как  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$ -геохронометр // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 1. С. 1–4.
- Ярош П.Я.* Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М.: Наука, 1973. 237 с.
- Altschuler Z.S., Clarke R.S., Young E.J.* The Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite // US Department of the Interior. Geol. Sur. 1957. V. 314. 131 p.
- Barnes S.J., Ripley E.M.* Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2016. V. 81. № 1. P. 725–774.
- Bhargava S.K., Garg A., Subasinghe N.D.* In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite // Fuel. 2009. V. 88. № 6. P. 988–993.
- Bowles J.F.W., Howie R.A., Vaughan D.J., Zussman J.* Non-silicates: Oxides, hydroxides and sulphides. Rock-forming minerals // Geol. Soc. London. 2011. V. 5A. 920 p.
- Burnard P.G., Polya D.A.* Importance of mantle derived fluids during granite associated hydrothermal circulation: He and Ar isotopes of ore minerals from Panasqueira // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. № 7. P. 1607–1615.
- 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 Planetary Science Letters. 1999. V. 167. № 3. P. 335–345.
- Cabri L.J.* New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // Economic Geology. 1973. V. 68. № 4. P. 443–454.
- Chernyshev I.V., Vikent'ev I.V., Chugaev A.V. et al.* Sources of material for massive sulfide deposits in the Urals: Evidence from the high-precision MC-ICP-MS isotope analysis of Pb in galena // Dokl. Earth Sci. 2008. V. 418. № 1. P. 178–183.
- Christensen J.N., Halliday A.N., Leigh K.E. et al.* Direct dating of sulfides by Rb-Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. № 24. P. 5191–5197.

- Dickin A.* Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press, 2005. 472 p.
- Dunai T. J.* Cosmogenic nuclides: principles, concepts and applications in the earth surface sciences. Cambridge University Press, 2010. 187 p.
- Evans J.H.* An inter bubble fracture mechanism of blister formation on helium-irradiated metals // *Journal of Nuclear Materials*. 1977. V. 68. P. 129–140.
- Farley K.A., Stockli D.F.* (U-Th)/He dating of phosphates: apatite, monazite, and xenotime // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. P. 559–577.
- Fechtig H., Kalbitzer S.* The diffusion of argon in potassium-bearing solids. Potassium-Argon Dating. Berlin: Springer-Verlag, 1966. P. 68–106.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M.* Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications. University of California Press, 1975. 597 p.
- Garuti G., Zaccarini F.* Minerals of Au, Ag and U in volcanic-rock-associated massive sulfide deposits of the Northern Apennine ophiolite, Italy // *Canadian Mineralogist*. 2005. V. 43. P. 935–950.
- Guenther W.R., Reiners P.W., Ketcham R.A. et al.* Helium diffusion in natural zircon: Radiation damage, anisotropy, and the interpretation of zircon (U-Th)/He thermochronology // *American Journal of Science*. 2013. V. 313. № 3. P. 145–198.
- Harrison T.M.* Diffusion of  $^{40}\text{Ar}$  in hornblende // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1982. V. 78. № 3. P. 324–331.
- Hirt W., Herr W., Hoffmeister W.* Age determinations by rhenium-osmium method. Radiometric dating and methods of low level counting // *International Atomic, Energy Agency*. 1963. P. 35–43.
- Hurley P.M.* The helium age method and the distribution and migration of helium in rocks. Nuclear Geology. NY: Wiley, 1954. P. 301–329.
- Ivanov A.V., Vanin V.A., Demonterova E.I. et al.* Application of the ‘no fool’s clock’ to dating the Mukodek gold field, Siberia, Russia // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 69. P. 352–359.
- Jean-Baptiste P., Fouquet Y.* Abundance and isotopic composition of helium in hydrothermal sulfides from the East Pacific Rise at  $13^\circ\text{N}$  // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. V. 60. № 1. P. 87–93.
- Krogh T.E.* A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1973. V. 37. № 3. P. 485–494.
- Li Q.L., Chen F., Yang J.H. et al.* Single grain pyrite Rb-Sr dating of the Linglong gold deposit, eastern China // *Ore Geology Reviews*. 2008. V. 34. № 3. P. 263–270.
- Luders V., Niedermann S.* Helium isotope composition of fluid inclusions hosted in massive sulfides from modern submarine hydrothermal systems // *Economic Geology*. 2010. V. 105. P. 443–449.
- Markey R., Stein H., Morgan J.* Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS // *Talanta*. 1998. V. 45. № 5. P. 935–946.
- Marques J.C.* Overview on the Re-Os isotopic method and its application on ore deposits and organic-rich rocks // *Geochimica Brasiliensis*. 2013. V. 26. № 1. 49 p.
- McDougall I., Harrison T.M.* Geochronology and Thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  Method. Oxford University Press, 1999. 288 p.
- Melekestseva I.Y., Tretyakov G.A., Nimis P. et al.* Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge,  $13^\circ30.87' \text{N}$ ): evidence for phase separation and magmatic input // *Marine Geology*. 2014. V. 349. P. 37–54.
- Mikheev E.I., Kotler P.D., Kulikova A.V. et al.* Geology, magmatism and metallogeny of the Gorny Altai // *Field trip guidebook. The 8<sup>th</sup> International Siberian Early Career Geoscientist Conference*. Novosibirsk, 2016. 50 p.
- Morelli R.M., Creaser R.A., Seltnann R. et al.* Age and source constraints for the giant Muruntau gold deposit, Uzbekistan, from coupled Re-Os-He isotopes in arsenopyrite // *Geology*. 2007. V. 35. P. 795–798.
- Morgan D.V., Chadderton L.T.* Fission fragment tracks in semi-conducting layer structures // *Philosophical Magazine*. 1968. V.17. P. 1135–1142.
- Murzin V.V., Naumov E.A., Azovskova O.B. et al.* The Vorontsovskoe Au-Hg-As ore deposit (Northern Urals, Russia): Geological setting, ore mineralogy, geochemistry, geochronology and genetic model // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 85. P. 271–298.
- Petke T., Diamond L.W.* Rb-Sr dating of sphalerite based on fluid inclusion-host mineral isochrons: a clarification of why it works // *Economic Geology*. 1996. V. 91. P. 951–956.
- Plotinskaya O.Y., Grabezhev A.I., Tessalina S. et al.* Porphyry deposits of the Urals: geological framework and metallogeny // *Ore Geology Reviews*. 2016. V. 85. P. 153–173.
- Reich M., Ewing R., Ehlers T. et al.* Low-temperature anisotropic diffusion of helium in zircon: Implications for zircon (U-Th)/He thermochronometry // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71. P. 3119–3130.
- Reiners P.W., Brandon M.T.* Using thermochronology to understand orogenic erosion // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2006. V. 34. P. 419–466.
- Saadoune I., Purton J., Leeuw N.* He incorporation and diffusion pathways in pure and defective zircon  $\text{ZrSiO}_4$ : A density functional theory study // *Chemical Geology*. 2009. V. 258. P. 182–196.
- Schmitt A.K., Danišik M., Evans N.J. et al.* Acigöl rhyolite field, Central Anatolia (part 1): high-resolution dating of eruption episodes and zircon growth rates // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2011. V. 162. № 6. P. 1215–1231.
- Selby D., Kelley K. D., Hitzman M.W. et al.* Re-Os sulfide (bornite, chalcopyrite, and pyrite) systematics of the carbonate-hosted copper deposits at Ruby Creek, southern Brooks Range, Alaska // *Economic Geology*. 2009. V. 104. № 3. P. 437–444.
- Shuster D., Flowers R., Farley K.* The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. V. 249. P. 148–161.
- Shuster D.L., Farley K.A.* Diffusion kinetics of proton-induced  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^3\text{He}$ , and  $^4\text{He}$  in quartz // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. № 9. P. 2349–2359.
- Shuster D.L., Farley K.A.* The influence of artificial radiation damage and thermal annealing on helium diffusion kinetics in apatite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. V. 73. P. 183–196.

- Smith P.E., Evensen N.M., York D. et al.* Single-crystal  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating of pyrite: No fool's clock // *Geology*. 2001. V. 29. № 5. P. 403–406.
- Stein H. J., Sundblad K., Markey R. J. et al.* G. Re-Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuittila-Kivisuo, Finland and Proterozoic molybdenite, Kabeliai, Lithuania: testing the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting // *Mineralium Deposita*. 1998. V. 33. № 4. P. 329–345.
- Stuart F.M., Turner G., Duckworth R.C. et al.* Helium isotopes as tracers of trapped hydrothermal fluids in ocean-floor sulfides // *Geology*. 1994. V. 22. № 9. P. 823–826.
- Telford W.M., Geldart L.P., Sheriff R.E.* Electrical Properties of Rocks and Minerals. Applied Geophysics: Chapter 5. Cambridge University Press, 1990. P. 283–292.
- Trocellier P., Agarwal S., Miro S.* A review on helium mobility in inorganic materials // *Journal of Nuclear Materials*. 2014. V. 445. P. 128–142.
- Vaughan D. J., Corkhill C. L.* Mineralogy of Sulfides // *Elements*. 2017. V. 13. № 2. P. 81–87.
- Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A. et al.* Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 85. P. 30–63.
- Zeng Z., Niedermann S., Chen S. et al.* Noble gases in sulfide deposits of modern deep-sea hydrothermal systems: Implications for heat fluxes and hydrothermal fluid processes // *Chemical Geology*. 2015. V. 409. P. 1–11.
- Zhu L., Liu Y., Ma T. et al.* In situ measurement of Os isotopic ratios in sulfides calibrated against ultra-fine particle standards using LA-MC-ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2016. V. 31. № 7. P. 1414–1422.
- Ziegler J. F.* Helium: Stopping powers and ranges in all elemental matter // Pergamon. 1977. V. 4. 436 p.

## Migration of Radiogenic Helium in the Crystal Structure of Sulfides and Prospects of their Isotopic Dating

O. V. Yakubovich<sup>1,\*</sup>, A. M. Gedz<sup>1,2</sup>, I. V. Vikentyev<sup>3</sup>, A. B. Kotov<sup>1</sup>, B. M. Gorokhovskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS  
Makarova emb., 2, Saint-Petersburg, 199034, Russia*

<sup>2</sup> *Saint-Petersburg State University, Institute of Earth Sciences,  
Universitetskaya emb., 7/9, Saint-Petersburg, 199034, Russia*

<sup>3</sup> *Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS,  
Staromonetnyy alley, 35, Moscow, 119017, Russia*

\*E-mail: olya.v.yakubovich@gmail.com

The migration of helium from the crystal lattices of sulfides (pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, bornite, and sphalerite) and sulfosalts (tennantite and tetrahedrite) was studied. It was shown that helium occurs in submicrometer inclusions of uranium- and thorium-bearing minerals. The curves of helium thermal desorption from the sulfide and sulfosalts were obtained by the step-heating method and analyzed on the basis of the single-jump migration model. The interpretation of these data led to the conclusion on the possibility of the U-Th-He dating of pyrite. It was shown that the migration parameters of helium in the other sulfides and sulfosalts are not suitable for their potential use as U-Th-He mineral geochronometer. Based on a comparison of data on helium migration in various minerals, it was suggested that high helium retentivity in some sulfides and arsenides (pyrite and sperrylite) is related to the type of their crystal lattice, packing density, and specific electric resistivity.

**Keywords:** pyrite, sulfides, radiogenic helium, U-Th-He dating