

U-Pb-SHRIMP-ДАТИРОВАНИЕ ПИРОХЛОРОВ ПОТАНИНСКОГО И БУЛДЫМСКОГО НИОБИЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ИЛЬМЕНО-ВИШНЕВОГОРСКИЙ КОМПЛЕКС, Ю. УРАЛ)

© 2017 г. И. Л. Недосекова, Б. В. Беляцкий

Датирование рудной минерализации и процессов рудогенеза, несмотря на развитие аналитических методов изотопной геохронологии, остается непросто задачей. Лучшим минералом-геохронометром, как известно, является циркон, но происхождение циркона, если он и присутствует в рудах, не всегда определено, иногда он имеет аллохтонное происхождение. Пироксид как минерал, содержащий достаточно высокие концентрации урана и тория, может быть геохронологической альтернативой циркона и использоваться для датирования процессов рудообразования. Хотя пироксид как геохронометр не получил широкого распространения из-за высокой метамиктности кристаллической структуры [Lumpkin, Ewing, 1995], разнообразия вторичных изменений и неустойчивости уран-торий-свинцовой системы [Röml et al., 2007], тем не менее возможности локального изотопного анализа отдельных фаз и доменов минеральных зерен позволяют выбрать подходящие для датирования участки кристаллов пироксидов [Wetzel et al., 2010].

Все минералы группы пироксидов имеют относительно высокую долю обычного (нерадиогенного) свинца (Pb_c) по сравнению с радиогенным (и, соответственно, низкие величины отношения изотопов $^{206}Pb/^{204}Pb$), так как в отличие от циркона в состав пироксидов в кристаллографическую позицию А структуры минерала входят двухвалентные катионы, в том числе кальций и свинец. Доля обычного свинца в пироксидовых минералах составляет десятки процентов и является крайне высокой и нетипичной для используемых внутрилабораторных и международных геохронологических стандартов при локальных методах анализа. Так, среди наиболее широко распространенных датируемых минералов – циркона, бадделита, монацита, апатита – легче подобрать стандарты с минимальным содержанием обычного свинца. Вместе с тем при точном и аккуратном измерении изотопного состава Pb, а также правильной коррекции на состав обычного (нерадиогенного) Pb результирующая воспроизводимость получаемых геохронологических данных достигает $\pm 2\%$ и обеспечивает удовлетворительное совпадение возрастных оценок SIMS с данными других изотопно-геохронологических методов (изотопного разбавления с ТИМС-ID-ТИМС,

лазерной абляции с масс-спектрометрией в индуктивно-связанной плазме).

В Ильмено-Вишневогорском щелочно-карбонатитовом комплексе пироксид является основным рудным минералом и присутствует во многих разновидностях пород – в миаскитах и сиенитах, особенно в их пегматоидных разновидностях, в миаскит-пегматитах, сиенит-пегматитах и щелочных метасоматитах (альбититах, фенитах, слюдитах и др.). В наиболее значительных количествах пироксид встречается в карбонатитах как ранних стадий карбонатитообразования, так и поздних (сёвитах I и II) Вишневогорского массива и Центральной щелочной полосы. Рудные концентрации пироксидов установлены в кальцит-доломитовых карбонатитах (сёвитах III) и сопровождающих их щелочных редкометалльных метасоматитах Булдымского и Спирихинского массивов ультрабазитов [Левин и др., 1997; Золоев и др., 2004; Недосекова, 2007; Недосекова и др., 2009; Недосекова, Прибавкин, 2015].

В Ильмено-Вишневогорском комплексе известно более 10 месторождений и рудопроявлений пироксидов, связанных с карбонатитами. Вишневогорское месторождение – первое в России месторождение ниобия, на котором велась промышленная добыча ниобиевого сырья, – связано с пироксидосодержащими карбонатитами Вишневогорского миаскитового интрузива. В породах Центральной щелочной полосы разведаны Потанинское ниобиевое месторождение, Светлоозерское, Байдашевское, Ишкульское, Увильдинское рудопроявления, также связанные с карбонатитами. В Булдымском, Халдинском, Спирихинском гипербазитовых массивах, залегающих в обрамлении миаскитовых интрузий, установлены одноименные Nb-REE месторождения, связанные с карбонатитами и сопровождающими их щелочными метасоматитами [Левин и др., 1997; Золоев и др., 2004].

Мы изучали U-Th-Pb изотопную систему ранее химически охарактеризованных [Недосекова, Прибавкин, 2015] образцов пироксидов Потанинского месторождения – из ранних (обр. К-37-95, сёвиты I) и поздних (обр. К-43-62, сёвиты II) карбонатитов, а также пироксидов Булдымского месторождения – из доломит-кальцитовых карбонатитов (обр. 3296) и флогопитовых метасоматитов (обр. К2-18).

Для датирования Nb-редкометалльного рудообразования в Ильмено-Вишневогорском щелочном комплексе Урала (ИВК) использовали метод локального U-Pb изотопного анализа (вторично-ионную масс-спектрометрию – SIMS, SHRIMP-II) отдельных кристаллов пироклора.

Измерения U-Th-Pb изотопных отношений и концентрации элементов коллекции пироклоров ИВК и калибровку стандарта производили на SHRIMP-II в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). Поскольку кристаллохимически пироклор существенно отличается от циркона, экспериментально подобраны оптимальный режим и последовательность регистрации ионных токов элементов с учетом возможных изобарных наложений и состава матрицы минерала, разработана схема измерительного протокола и расчета U-Pb возрастов. Локальное датирование пироклора предваряли детальным определением химического состава кристаллов на микроуровне.

В качестве внутрилабораторного стандарта использовали пироклор 331 (представлен октаэдрическими кристаллами и зёрнами светло-бурого, желтого и красно-бурого цветов) из образца сёвитов II Вишневогорского массива, который был изучен разными изотопно-геохронологическими методами (изотопным разбавлением с ТИМС-ID-ТИМС, лазерной абляцией с масс-спектрометрией в индуктивно-связанной плазме, вторично-ионной масс-спектрометрией – SHRIMP-II). Этот пироклор характеризуется площадной геохимической гомогенностью и согласно работе D. Atencio et al. [2010] классифицируется как Sr-REE-содержащий (1.5–4.5 мас. % SrO и 1.0–2.5 мас. % LP3Э) оксикальциопироклор. Наши датировки большой выборки зёрен пироклора-331 двумя локальными методами (SHRIMP-II, лазерной абляцией с ИСП-МС) отличаются не более чем на 0.5–1.0 млн лет, а оценки содержания U варьируют в пределах $\pm 30\%$. Коррекцию измеренного изотопного состава Pb внутрилабораторного стандарта пироклора на изотопный состав нерадиогенной компоненты проводили по составу свинца в сингенетичном пироклору кальците (минерале-акцепторе Pb с высоким соотношением Pb/U), а также по соответствующим параметрам модельной кривой [Stacey, Kramers, 1975] эволюционного развития изотопного состава свинца Земли 230 млн лет назад: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.851$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.082$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.35$.

Измеренные $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ отношения пироклоров и внутрилабораторного стандарта пироклора нормализовались на значение 0.0363, которое соответствует возрасту 230 млн лет, установленному независимыми методами для этого стандарта (пироклор-331). Концентрацию ^{238}U в анализируемых зёрнах пироклора оценивали относительно усреднённого содержания (~ 1500 г/т U) в негомогенном по урану пироклоре-331.

U-Pb изотопная система изученных пироклоров образца 3296 и 43-62 оказалась практически ненарушенной, а возраст в пределах погрешности – конкордантным. Относительно низкая погрешность единичных измерений изотопных отношений в пересчете на возраст приводит к погрешности конкордантных оценок на уровне 5–6 млн лет. Результаты U-Th-Pb изотопного анализа пироклоров приведены в табл. 1.

Ранние генерации пироклоров из ранних карбонатитов (сёвитов I) Потанинского месторождения (обр. К-37-95, Та-содержащий U-оксикальциопироклор) и флогопитовых метасоматитов Булдымского месторождения (обр. К2-18, U-оксикальциопироклор) характеризуются частично нарушенной U-Pb системой и имеют возраст 378.3 ± 4.9 и 332.1 ± 9.1 млн лет соответственно (см. табл. 1). Обнаруженное нарушение замкнутости изотопной системы этих пироклоров отражает не только повышенную степень метамиктизации кристаллической структуры минерала из-за высокого содержания радиоактивных U и Th, но и воздействие поздних процессов, связанных с постколлизией рудно-метасоматической стадией эволюции комплекса 220–250 млн лет назад.

Пироклор из доломит-кальцитовых карбонатитов Булдымского месторождения (обр. 3296, оксикальциопироклор) имеет возраст 235 ± 6 млн лет, сопоставимый с возрастом пироклора-331 из поздних карбонатитов (сёвитов II) Вишневогорского месторождения (230 ± 1.5 млн лет), который был датирован ранее и использовался в качестве внутрилабораторного стандарта. Наиболее молодой возраст показали пироклоры поздних карбонатитов Потанинского месторождения (обр. К-43-62, Та-содержащий фторкальциопироклор из сёвитов II) 216 ± 5 млн лет (см. табл. 1).

Таким образом, U-Pb система изученных образцов пироклора свидетельствует о многоэтапном формировании Nb-редкометалльной минерализации Ильмено-Вишневогорского комплекса. Наиболее ранний этап рудообразования (380.0 млн лет) фиксируется изотопными U-Pb системами U-(Та)-пироклоров Потанинского месторождения и, возможно, связан с первичной кристаллизацией щелочно-карбонатитовой магматической системы [Крамм и др., 1993; Иванов и др., 2010; Краснобаев и др., 2010, 2014; Недосекова и др., 2010, 2012, 2014; Недосекова, 2012]. Следующие этапы рудообразования широко проявлены на Булдымском (235 ± 6 млн лет) и Вишневогорском (230.0 ± 1.5 млн лет) месторождениях. На Потанинском месторождении пироклоры из поздних карбонатитов датируются возрастом (217.2 ± 1.9 млн лет) и, вероятно, связаны с ремобилизацией щелочно-карбонатитового и редкометалльного вещества на метаморфогенном этапе преобразования ИВК. Вероятно, рудный процесс (образование пироклора

Таблица 1. Характеристика состава и U-Th-Pb изотопной системы пироклора ниобиевых месторождений Ильмено-Вишневогорского комплекса (Урал)

Обр.	Вмещающая порода	Химический тип пироклора [Atencio et al., 2010]	Состав пироклора (основные компоненты в мас. %)	Характеристика U-Th-Pb системы пироклора	U-Pb возраст пироклора, млн лет
<i>Центральная щелочная полоса, Потанинское месторождение</i>					
K37-95	Сёвиты I	Та-содержащий U-оксикальциопироклор	Na ₂ O – 4.6, CaO – 9.1, Nb ₂ O ₅ – 42.5, (Pb + Th + U) – 20	[U]: 130 000–240 000 Th/U: 0.3–0.9	378.3 ± 4.9 n = 28
K43-62	Сёвиты II	Та-содержащий фтор-кальциопироклор	Na ₂ O – 8.4, CaO – 14.6, Nb ₂ O ₅ – 60.7, (Pb + Th + U) – 2	[U]: 300–2800 Th/U: 8.6–92.0 ²⁰⁶ Pb _c : 25–68%	216.0 ± 5.0 n = 15
<i>Вишневогорский миаскитовый массив</i>					
331	Сёвиты II	Sr-содержащий оксикальциопироклор	Na ₂ O – 8.5, CaO – 13.1, Nb ₂ O ₅ – 65.1, (Pb + Th + U) – 1	[U]: 620–4700 Th/U: 0.7–5.2 ²⁰⁶ Pb _c : 9–39%	230.0 ± 1.5 n = 40
<i>Булдымский ультрабазитовый массив</i>					
K2-18	Флогопитовые метасоматиты	U-оксикальциопироклор	Na ₂ O – 6.0, CaO – 12.2, Nb ₂ O ₅ – 45.0, (Pb + Th + U) – 21	[U]: 110 000–190 000 Th/U: 0.3–0.4	332.1 ± 9.1 n = 15
3296	Сёвиты III	Оксикальциопироклор	Na ₂ O – 8.5, CaO – 13.1, Nb ₂ O ₅ – 65.1, (Pb + Th + U) – 1	[U]: 640–1030 Th/U: 6.5–11.3 ²⁰⁶ Pb _c : 44–56%	236.0 ± 6.0 n = 15

Примечание. U-Pb датирование пироклора выполнено с помощью метода лазерной абляции и масс-спектрометрии в индуктивно связанной плазме; n – количество анализов; [U] – содержание урана, г/г; рассчитанное относительно концентрации урана (1500 г/г) внутрилабораторного стандарта пироклор-331, ²⁰⁶Pb_c – относительная доля нерадиогенного свинца.

из обогащенного HFSE флюида) завершал процессы метаморфических преобразований пород ИВК, которые также фиксируются поздними новообразованными цирконами в миаскитах и карбонатитах на рубеже 250 млн лет [Краснобаев и др., 2010; Недосекова, Беляцкий, 2012; Недосекова и др., 2014].

Работа выполнена по проекту РФФИ № 17-05-00154.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Золов К.К., Левин В.Я., Мормилль С.И., Шардакова Г.Ю. Минерогения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, 2004. 336 с.
- Иванов К.С., Вализер П.М., Ерохин Ю.В. и др. О генезисе карбонатитов складчатых поясов (на примере Урала) // Докл. АН. 2010. Т. 435, № 2. С. 218–222.
- Крамм У., Чернышев И.В., Грауэрт Б., Кононова В.А., Брёкер В. Типология и U-Pb систематика цирконов: изучение цирконов в нефелиновых сиенитах Ильменских гор, Урал // Петрология. 1993. Т. 1, № 5. С. 536–549.
- Краснобаев А.А., Вализер П.М., Анфилогов В.Н., Немов А.Б., Бушарина С.В. Цирконология пегматитов Ильменских гор // Докл. АН. 2014. Т. 457, № 4. С. 455.
- Краснобаев А.А., Русин А.И., Вализер П.М., Бушарина С.В. Цирконология кальцитовых карбонатитов Вишневогорского Массива (Южный Урал) // Докл. АН. 2010. Т. 431, № 3. С. 1–4.
- Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.С. и др. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 274 с.
- Недосекова И.Л. Новые данные по карбонатитам Ильмено-Вишневогорского комплекса (Ю. Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49, № 2. С. 146–164.
- Недосекова И.Л. Возраст и источники вещества Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса (Ю. Урал): геохимические и Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb и Lu-Hf изотопные данные // Литосфера. 2012. № 5. С. 77–95.
- Недосекова И.Л., Беляцкий Б.В. Возраст и источники вещества Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса (Ю. Урал): изотопные Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb и Lu-Hf данные // Докл. АН. 2012. Т. 446, № 1. С. 71–76.
- Недосекова И.Л., Прибавкин С.В. Рудная ниобиевая минерализация редкометалльных месторождений и рудопроявлений Ильмено-Вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса (Южный Урал) // Ежегодник-2014. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 162. 2015. С. 175–183.
- Недосекова И.Л., Белоусова Е.А., Беляцкий Б.В. U-Pb возраст и Lu-Hf изотопные системы цирконов Ильмено-Вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса, Южный Урал // Литосфера. 2014. № 5. С. 19–32.
- Недосекова И.Л., Белоусова Е.А., Шарыгин В.В. Источники вещества Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса по данным Lu-Hf-изотопии в цирконах // Докл. АН. 2010. Т. 435, № 2. С. 234–239.
- Недосекова И.Л., Владыкин Н.В., Прибавкин С.В., Баянова Т.Б. Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбо-

- натитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества (Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51, №2. С. 157–181.
- Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., et al.* The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // *Canad. Mineral.* 2010. V. 48. P. 673–698.
- Lumpkin G.R., Ewing R.C.* Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup // *Amer. Mineral.* 1995. V. 80. P. 732–743.
- Pöml P., Menneken M., Stephan T. et al.* Mechanism of hydrothermal alteration of natural self-irradiated and synthetic crystalline titanate-based pyrochlore // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 3311–3322.
- Stacey J.S., Kramers J.D.* Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975. V. 26. P. 207–221.
- Wetzel F., Schmitt A.K., Kronz A., Worner G.* In situ ^{238}U - ^{230}Th disequilibrium dating of pyrochlore at sub-millennial precision // *Amer. Mineral.* 2010. V. 95. P. 1353–1356.