

## ХИМИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ МОНАЦИТА ИЗ ЛЕЙКОГРАНИТОВ ГОРЫ СОКОЛИНЫЙ КАМЕНЬ В ВЕРХИСЕТСКОМ МАССИВЕ, СРЕДНИЙ УРАЛ

© 2018 г. Е. А. Зинькова, Т. А. Осипова, Д. А. Замятин

В настоящей работе приводятся результаты определения возраста монацита магматического генезиса из мусковит-гранатовых лейкогранитов Верхисетского массива методом химического микрозондового датирования. Полученные значения соответствуют раннепермскому (293–281 млн лет) времени, что не противоречит имеющимся геологическим данным о том, что лейкограниты образуют шток в гранодиоритах с возрастом 310–315 млн лет. Отсутствие геологических и геохронологических ограничений верхнего возрастного предела не позволяет надежно оценить время их кристаллизации, что определяет необходимость их датирования при помощи других независимых изотопных систем.

Среди гранитоидов Верхисетского массива, сложенного главным образом тоналитами и гранодиоритами, присутствуют небольшие тела мусковит-гранатовых лейкогранитов, прорывающие умеренно-калиевые гранодиориты северской серии верхнекаменноугольного возраста ( $310 \pm 2$  млн лет, U-Pb-SHRIMP Пe/мс, Гранада, Испания;  $315 \pm 4$  млн лет, U-Pb-SHRIMP II, ВСЕГЕИ [Смирнов и др., 2014]). В западной части Верхисетского массива лейкограниты слагают шток размером 150–200 м в поперечнике (гора Соколиный Камень), в восточной – субширотную дайку мощностью около 50 м (гора Каменная). Возраст этих мусковит-гранатовых лейкогранитов на сегодняшний день остается неопределенным.

В настоящей работе речь идет о лейкогранитах горы Соколиный Камень. Они представлены светлыми от средне- до крупнозернистыми породами массивной текстуры. Состоят из кварца, калиевого полевого шпата, плагиоклаза, мусковита, граната; акцессорные минералы – апатит, циркон, монацит, ксенотим. По количеству циркон значительно уступает монациту, что согласуется с низким содержанием Zr в породе (26–33 г/т).

Лейкограниты относятся к высококалиевой известково-щелочной серии. Для них характерны глубокие Eu минимумы (величина Eu/Eu\* от 0.35 до 0.37) и высокие значения Rb/Sr-отношения (от 2.3 до 5.1), что говорит о достаточно высокой степени дифференциации гранитного расплава. Более детально их петрогеохимические характеристики приведены в работах [Зинькова и др., 2016; Зинькова и др., 2017а].

Установлено, что U-Pb возраст цирконов из лейкогранитов горы Соколиный Камень  $336 \pm 5$  млн лет ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) –  $341 \pm 8$  млн лет ( $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ), отвечающий визейскому веку, не соответствует времени кристаллизации породы: цирконы имеют реститогенную природу, они унаследованы

лейкогранитами из своего источника [Зинькова и др., 2017б].

Кроме циркона, из минералов-геохронометров лейкограниты горы Соколиный Камень содержат монацит. Поэтому нами была предпринята попытка датирования названных лейкогранитов по монациту (способом химического микрозондового датирования).

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Зерна монацита исследовались в полированных шлифах на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX 100 (ЭЗМА); поиск и идентификация монацитов проводились по BSE-изображениям и рентгеноэмиссионным спектрам [Замятин и др., 2017]. Количественный анализ состава минералов включал в себя измерение характеристической интенсивности, выбор положения фона с двух сторон от пика, PAR-коррекцию содержания при анализе в точке, учет наложения линий (Th  $M_\gamma$  на U  $M_\beta$ ; Y  $L_{\gamma 2}$  на Pb  $M_\alpha$ ; Th  $M_\zeta$  на Pb  $M_\alpha$ ; Pr  $L_{\beta 2}$  и Nd  $L_\beta$  на Eu  $L_\alpha$ ; Ce  $L_\beta$  на Nd  $L_\alpha$ ; Ho  $L_\alpha$  на Gd  $L_\beta$ ; U  $M_{\alpha 2}$  на Lu  $M_\alpha$ ), выбор времени измерения интенсивности (на пике и фоне) и оценку погрешности определения элемента. Использовались стандартные образцы: UO<sub>2</sub> (для калибровки U), ThO<sub>2</sub> (Th), PbS (Pb), BaSO<sub>4</sub> (S), LuPO<sub>4</sub> (P), волластонит (Ca), циркон M1 (Si), алюмосиликатные стекла REE1-REE4 с P3Э (Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Пределы обнаружения Th, U и Pb составили 122–149, 186–266 и 92–113 ppm; погрешность определения 0.134–0.424, 0.015–0.043, 0.0085–0.0115 мас. % соответственно.

Для оценки закрытости U–Th–Pb-системы использован параметр стехиометричности состава  $\beta = (\text{Ca} + \text{Si})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$ . Отклонение параметра от единицы более чем на 0.05 указывает на нарушение U–Th–Pb-системы [Suzuki, Kato, 2008].

Расчет химического возраста минералов проводился в рамках двух подходов [Вотьяков и др., 2010] с использованием программы Isoplot [Ludwig, 1999]. В первом возраст вычислялся по единичным определениям содержания U, Th и Pb в отдельной точке зерна минерала при условии, что содержание неродиогенного свинца пренебрежимо мало [Montel et al., 1996]. Во втором – построением  $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ -изохроны [Suzuki, Kato, 2008], где  $\text{Th}^*$  – модифицированное содержание, равное  $(\text{Th} + U_{\text{экв}})$ , где  $U_{\text{экв}}$  – содержание урана, пересчитанное в эквивалентное содержание тория, способное “произвести” то же количество Pb за время жизни минерала при равенстве U/Pb- и Th/Pb-возрастов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Химический состав и датирование монацитов

Зерна монацита характеризуются заметной неоднородностью по химическому составу (табл. 1, рис. 1): на BSE-изображениях выделяются более яркая краевая часть зерен и более темная – центральная, что объясняется, по-видимому, некоторым обогащением (на 1.0–1.5 мас. %) краевой зоны торием по сравнению с центральной. В целом монацит характеризуется высоким содержанием  $\text{ThO}_2$  (5.76–18.52 мас. %) и умеренным –  $\text{UO}_2$  (0.09–1.14 мас. %), что указывает на его магматическое происхождение [Bea, 1996]. Диаграмма Th–U [Piechocka et al., 2017]

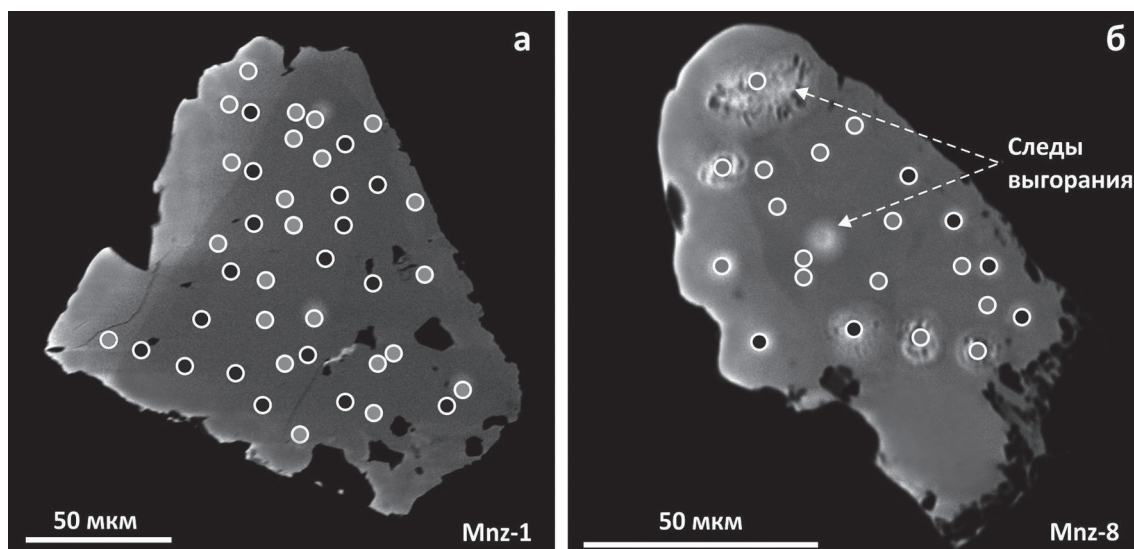
(рис. 2) также наглядно иллюстрирует природу этого минерала – составы монацита из лейкогранитов горы Соколиный Камень находятся в поле магматических, что подтверждает корректность их использования для датирования лейкогранитов.

Расчитанный параметр стехиометричности  $\beta$  варьирует в широком диапазоне от 0.84 до 1.16 по всем аналитическим точкам. В интервал  $0.95 < \beta < 1.05$  для зерна Mnz-1 попадает 18 из 41 точки, для зерна Mnz-8 – всего 6 из 21, что составляет 44 и 29% соответственно (рис. 3). Исходя из этого, можно говорить о том, что в обоих зернах монацита U–Th–Pb-систему нельзя считать полностью сохранной [Suzuki, Kato, 2008]. Об этом же говорит анализ всего массива рассчитанных возрастов по единичным измерениям U, Th, Pb, где явно выделяются значения возраста, отклоняющиеся от средневзвешенного на величины, значительно превосходящие их погрешности. Наиболее существенные отклонения наблюдаются в зерне Mnz-8. Аналитические точки со значением параметра  $\beta < 0.95$  и  $\beta > 1.05$  обнаруживаются как в темной зоне зерна на BSE-изображениях – центральной, так и в яркой – краевой (см. рис. 1). На рис. 4 представлены вариации значений U–Th–Pb-возраста и их средневзвешенные величины, полученные по 18 и 6 точкам в зернах монацита Mnz-1 и Mnz-8 соответственно, со значением параметра  $0.95 < \beta < 1.05$ . Наблюдаются согласованные данные без отклонения точечных определений возраст-

**Таблица 1.** Усредненный химический состав зерен монацита Mnz-1 и Mnz-8 (мас. %)

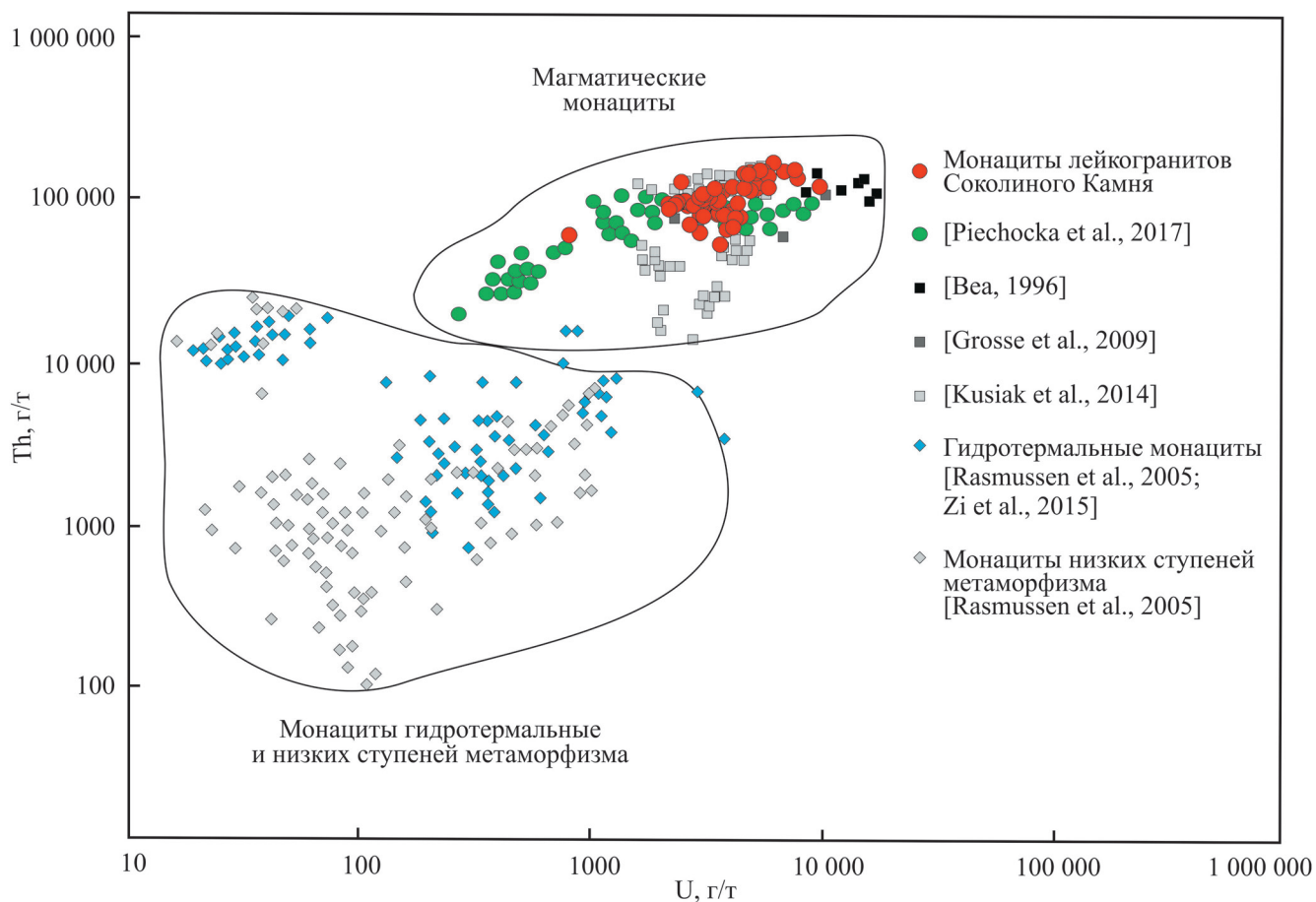
| Зерно                          | Mnz-1                   |                   |                           |                   | Mnz-8                   |                   |                           |                   |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
|                                | Край (яркая зона в BSE) |                   | Центр (темная зона в BSE) |                   | Край (яркая зона в BSE) |                   | Центр (темная зона в BSE) |                   |
| Компонент                      | Число точек n = 6       | Вариации значений | Число точек n = 35        | Вариации значений | Число точек n = 4       | Вариации значений | Число точек n = 17        | Вариации значений |
| SiO <sub>2</sub>               | 1.55                    | 1.39–1.66         | 0.53                      | 0.28–2.91         | 1.18                    | 0.79–1.42         | 1.54                      | 0.73–2.01         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 28.51                   | 28.22–28.66       | 30.01                     | 26.05–30.78       | 28.67                   | 28.19–29.26       | 28.39                     | 27.94–29.80       |
| SO <sub>2</sub>                | 0.06                    | 0.03–0.08         | 0.03                      | 0.02–0.08         | 0.04                    | 0.03–0.06         | 0.06                      | 0.02–0.09         |
| CaO                            | 1.17                    | 0.32–1.44         | 1.70                      | 0.62–1.98         | 2.18                    | 1.57–2.58         | 1.94                      | 1.49–2.62         |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.20                    | 1.02–1.44         | 1.37                      | 0.76–1.81         | 2.25                    | 2.07–2.66         | 1.38                      | 0.62–3.02         |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.83                   | 10.57–11.49       | 10.42                     | 9.96–11.48        | 9.32                    | 8.28–9.78         | 9.82                      | 7.65–11.67        |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 26.53                   | 25.78–29.21       | 27.02                     | 25.95–28.56       | 22.59                   | 21.39–23.56       | 24.31                     | 21.26–27.16       |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.82                    | 2.62–3.00         | 2.87                      | 2.66–3.11         | 2.34                    | 2.09–2.46         | 2.52                      | 2.13–2.84         |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.45                   | 10.02–11.78       | 10.98                     | 10.22–11.73       | 8.50                    | 6.94–9.79         | 9.26                      | 8.21–10.28        |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.36                    | 3.08–3.60         | 2.72                      | 2.14–3.27         | 2.80                    | 2.15–3.52         | 3.07                      | 2.58–3.83         |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.18                    | 0.12–0.26         | 0.25                      | 0.17–0.37         | 0.15                    | 0.09–0.21         | 0.17                      | 0.11–0.25         |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.08                    | 1.85–2.36         | 1.61                      | 0.96–2.24         | 1.95                    | 1.13–2.67         | 1.89                      | 1.30–2.94         |
| Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Н. о.                   | Н. о.             | 0.12                      | 0.11–0.13         | 0.17                    | 0.17–0.17         | 0.17                      | 0.11–0.27         |
| Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.44                    | 0.36–0.54         | 0.42                      | 0.18–0.63         | 0.56                    | 0.28–0.69         | 0.48                      | 0.20–1.06         |
| Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.21                    | 0.20–0.22         | 0.31                      | 0.31–0.31         | Н. о.                   | Н. о.             | Н. о.                     | Н. о.             |
| PbO                            | 0.15                    | 0.07–0.17         | 0.13                      | 0.07–0.19         | 0.23                    | 0.18–0.27         | 0.20                      | 0.15–0.28         |
| ThO <sub>2</sub>               | 10.64                   | 6.61–12.37        | 9.54                      | 5.76–14.13        | 15.63                   | 13.15–18.52       | 14.10                     | 11.35–16.80       |
| UO <sub>2</sub>                | 0.34                    | 0.09–0.43         | 0.36                      | 0.25–0.51         | 0.68                    | 0.47–0.91         | 0.59                      | 0.34–1.14         |
| Сумма                          | 100.52                  | 99.97–100.85      | 100.38                    | 99.00–100.62      | 99.25                   | 0.79–1.42         | 99.89                     | 98.48–100.62      |

Примечание. Н. о. – содержание элемента ниже предела обнаружения; содержание Er, Tm, Yb, Lu ниже пределов обнаружения во всех аналитических точках.



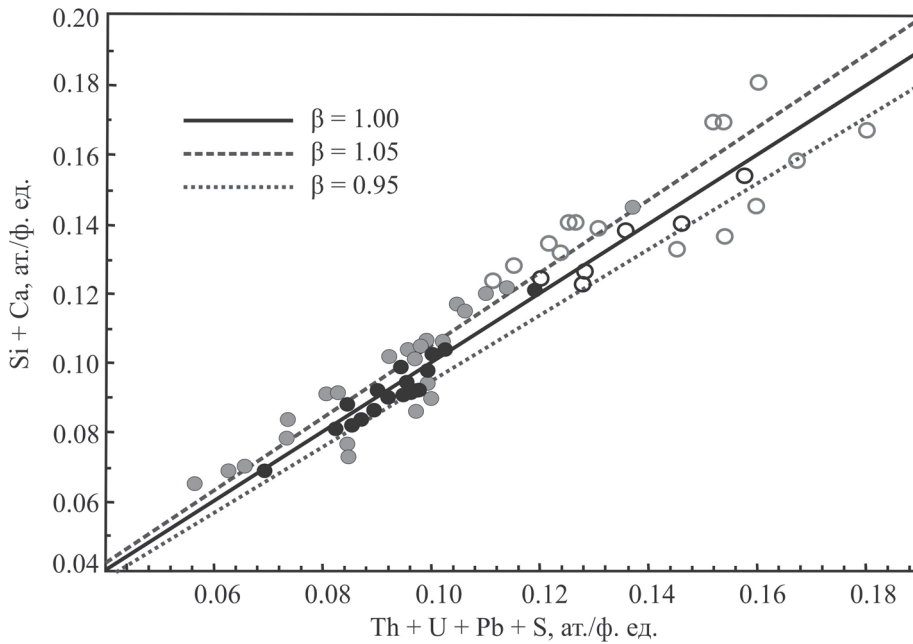
**Рис. 1.** BSE-изображение зерен монацита.

а – Mnz-1, б – Mnz-8. Кругами показаны аналитические точки: черным цветом – параметр стехиометричности  $0.95 < \beta < 1.05$ , серым – значение параметра  $\beta < 0.95$  и  $\beta > 1.05$ .



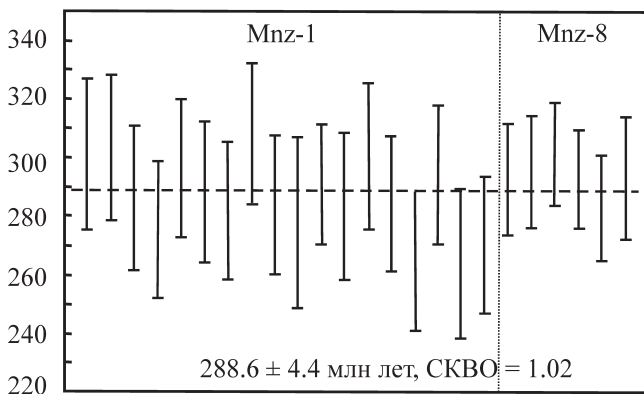
**Рис. 2.** Диаграмма Th–U [Piechocka et al., 2017] для монацитов из лейкогранитов Соколиного Камня.

Для сравнения приведены составы монацитов различного генезиса, опубликованные в работах [Bea, 1996; Rasmussen et al., 2005; Grosse et al., 2009; Kusiak et al., 2014; Zi et al., 2015].



**Рис. 3.** Соотношение значений концентрации (Si + Ca) и (Th + U + Pb + S) в зернах монацита Mnz-1 и Mnz-8.

Сплошная линия соответствует условию равенства содержаний примесей ( $\beta = (Si + Ca)/(Th + U + Pb) = 1$ ) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типов изоморфизма [Suzuki, Kato, 2008]; штриховая – условиям  $\beta = 0.95$  и  $1.05$ . Серым цветом выделены точки со значением параметра стехиометрии  $\beta < 0.95$ ,  $\beta > 1.05$ . Черным цветом показаны точки, удовлетворяющие условию  $0.95 < \beta < 1.05$ . Заполненные кружки относятся к Mnz-1, пустые – к Mnz-8.

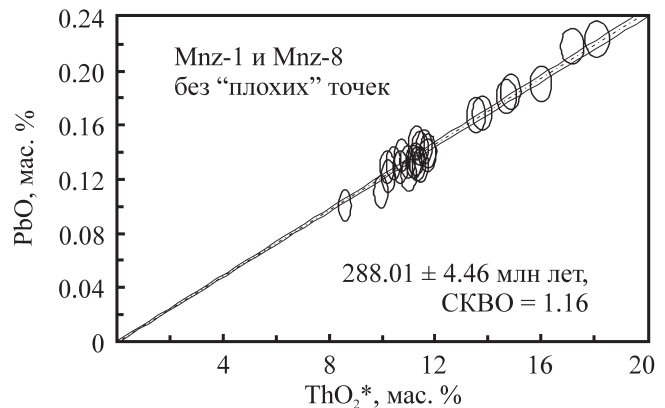


**Рис. 4.** Вариации значений точечного Th-U-Pb-возраста в двух зернах монацита при использовании анализов со значением параметра стехиометрии  $0.95 < \beta < 1.05$ .

Пунктирная линия – средневзвешенное значение возраста в двух зернах монацита Mnz-1 и Mnz-8.

та на величину больше погрешности от средневзвешенных значений  $286.3 \pm 5.5$  и  $297.7 \pm 7.4$  млн лет соответственно. Значение возраста для двух зерен монацита составило  $288.6 \pm 4.4$  млн лет со среднеквадратичным отклонением  $СКВО = 1.02$ .

Зерна монацита достаточно неоднородны по содержанию  $ThO_2$ ,  $UO_2$  и  $PbO$ , что позволяет провести изохронные построения. На диаграмме  $ThO_2^* - PbO$  (рис. 5) экспериментальные точки со значени-



**Рис. 5.**  $PbO - ThO_2^*$ -данные для двух зерен монацита Mnz-1, Mnz-8.

Эллипсы – значения ошибки 2s

ем  $0.95 < \beta < 1.05$  удовлетворительно (со значением  $СКВО = 1.07$ ) ложатся на общую для двух зерен монацита линию регрессии, которая пересекает ось ординат ниже начала координат в точке с отклонением, близким погрешности определения  $Pb$  (см. рис. 5); такое поведение может быть обусловлено потерей радиогенного  $Pb$ . Линии регрессии соответствует  $Th^*/Pb$ -возраст с достаточно большой погрешностью  $308.3 \pm 22.3$  млн лет. В предположении отсутствия нерадиогенного  $Pb$  в момент образования и сохранности системы в точках с

$0.95 < \beta < 1.05$  выполнено построение линии регрессии, пересекающей начало координат (в виртуальной точке) и предсказывающей возраст  $288.0 \pm 4.5$  млн лет. Точки удовлетворительно ложатся на линию регрессии со значением СКВО = 1.16.

Использование аналитических точек со значением  $\beta < 0.95$  и  $\beta > 1.05$  при построении  $\text{ThO}_2^*$ - $\text{PbO}$ -диаграммы приводит к увеличению расчетного возраста и существенному их рассеянию (СКВО повышается до 7.7), что вновь подтверждает обоснованность применения параметра стехиометричности состава в качестве химического критерия конкордантности [Suzuki, Kato, 2008].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приводятся результаты определения возраста монацита магматического генезиса из мусковит-гранатовых лейкогранитов Верхисетского массива методом химического микрондового датирования. Полученные значения соответствуют раннепермскому (293–281 млн лет) времени, что значительно меньше возраста не только вмещающих их гранодиоритов (310–315 млн лет), но и самых молодых в составе Верхисетского массива гранитов и гранодиоритов (301–308 млн лет [Смирнов и др., 2014]).

Полученные результаты не противоречат имеющимся данным, определяющим нижний предел времени формирования лейкогранитов, но отсутствие геологических и геохронологических ограничений верхнего возрастного предела не позволяют надежно оценить время их кристаллизации, что определяет необходимость их датирования при помощи других независимых изотопных систем.

*Работа выполнена в рамках тем № АААА-А18-118052590029-6 и № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН и при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-5-5-54); аналитические данные получены в Центре коллективного пользования УрО РАН “Геоаналитик”.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В. Химическое электронно-зондовое датирование минералов-концентраторов радиоактивных элементов: методические аспекты // Литосфера. 2010. Т. 43, № 4. С. 94–115.
- Замятина Д.А., Вотяков С.Л., Ферштатер Г.Б., Замятина М.Д. Химическое датирование и рамановская спектроскопия монацита из гранитов Адуйского массива (Средний Урал) // Ежегодник-2015. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 163. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017. С. 200–209.
- Зинькова Е.А., Монтеро П., Беа Ф. U-Pb возраст циркона из лейкогранита Соколиного Камня, Верхисетский массив (Средний Урал) // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит: сб. мат-лов III всерос. конф. Владивосток: Дальнаука, 2016. С. 173–175.
- Зинькова Е.А., Монтеро П., Беа Ф. Изотопный состав Sr, Nd и U-Pb возраст циркона в лейкогранитах Соколиного Камня Верхисетского массива, Средний Урал // Сборник научных чтений памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 20. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2017а. С. 127–132.
- Зинькова Е.А., Монтеро П., Беа Ф. К вопросу об U-Pb возрасте цирконов из лейкогранитов Соколиного Камня Верхисетского массива (Средний Урал) // Ежегодник-2016. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 164. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017б. С. 264–268.
- Смирнов В.Н., Иванов К.С., Ларионов А.Н. Возраст и геодинамические условия формирования гранитоидов Верхисетского батолита, восточный склон Среднего Урала (по результатам U-Pb SIMS-датирования цирконов) // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2014. Т. 22, № 6. С. 26–44.
- Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts // J. Petrol. 1996. V. 37, no. 3. P. 521–552.
- Grosse P., Söllner F., Báez M.A., Toselli A.J., Rossi J.N., de la Rosa J.D. Lower Carboniferous post-orogenic granites in central-eastern Sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina: U-Pb monazite geochronology, geochemistry and Sr-Nd isotopes // Int. J. Earth Sci. 2009. V. 98. P. 1001–1025.
- Kusiak M.A., Williams I.S., Dunkley D.J., Konečný P., Štáby E., Martin H. Monazite to the rescue: U-Th-Pb dating of the intrusive history of the composite Karkonosze pluton, Bohemian Massif // Chem. Geol. 2014. V. 364. P. 76–92.
- Ludwig K.R. Users manual for ISOPLOT/EX, version 2. A geochronological toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center: Spec. Publ. No. 1a. 1999. 120 p.
- Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet Ch., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol. 1996. V. 131. P. 37–53.
- Piechocka A.M., Courtney J.G., Jian-Wei Zi, Sheppard S., Wingate M.T.D., Rasmussen B. Monazite trumps zircon: applying SHRIMP U-Pb geochronology to systematically evaluate emplacement ages of leucocratic, low-temperature granites in a complex Precambrian orogen // Contrib. Mineral. Petrol. 2017. V. 172.
- Rasmussen B., Fletcher I.R., Sheppard S. Isotopic dating of the migration of a low-grade metamorphic front during orogenesis // Geology. 2005. V. 33. P. 773–776.
- Suzuki K., Kato T. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // Gondwana Res. 2008. V. 14. P. 569–586.
- Zi J-W et al. In situ U-Pb geochronology of xenotime and monazite from the Abra polymetallic deposit in the Capricorn Orogen, Australia: dating hydrothermal mineralization and fluid flow in a long-lived crustal structure // Precamb. Res. 2015. V. 260. P. 91–112.