

## ХИМИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ УРАН-ТОРИЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ИЗ НИЖНЕРИФЕЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БАШКИРСКОГО АНТИКЛИНОРИЯ

Урановые и ториевые минералы в качестве геохронометров широко применяются при исследовании геологических объектов. Помимо изотопного изучения для определения абсолютного возраста, они могут быть использованы также для химического датирования [Фор, 1989]. Интерес к этому методу значительно возрос с появлением прецизионной аналитической аппаратуры для определения концентраций элементов в минералах (электронно-зондовый микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ и др.) [Bowles, 1990; Suzuki, Adachi, 1991a, 1991b; Suzuki et al., 1991, 1994; Петров, 2007]. Этому также способствовало то, что для реализации классических изотопных методов датирования требуется проведение дорогостоящих изотопных анализов. Кроме того, многие минералы, используемые для определения возраста, имеют крайне незначительные размеры. Химическое датирование успешно применяют для оценки времени образования уранинита, торита, монацита и других U и Th-содержащих минералов [Bowles, 2002; Ерохин и др., 2009, 2010; Ковалев и др., 2010].

Ранее в породах большеинзерской свиты нижнего рифея по результатам энергодисперсионного микроанализа нами обнаружены ториевые минералы — торит, торианит, ураноторит [Мичурин и др., 2010]. В последнее время в тех же отложениях совместно с С.Г. Ковалевым и Д.И. Криновым установлен уранинит (карьер в районе д. Бзяк). В настоящей работе приводятся результаты химического датирования этих минералов и обсуждаются полученные данные.

Метод химического датирования основан на допущении, что весь Pb в урановом или ториевом минерале имеет радиогенное происхождение и его количество возрастает как функция времени [Фор, 1989]. Вместе с тем имеется ряд ограничений при использовании этого метода. Концентрации U и Th в обычных породообразующих минералах являются низкими, и эти два радиоактивных элемента встречаются преимущественно в некоторых акцессорных минералах: уранините, торианите, цирконе, торите, ортите, монаците, апатите, ксенотиме, сфене и ряде других. Уран имеет три природных радиоактивных изотопа ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$ ), торий представлен, главным образом, одним радиоактивным изотопом  $^{232}\text{Th}$  [Титаева, 2000]. Каждый из них (за исключением  $^{234}\text{U}$ ) является материнским изотопом для цепочки радиоактивных дочерних продуктов, которая заканчивается стабильным изотопом

Pb. Поэтому распад изотопов U и Th в минералах, в которых установилось так называемое вековое равновесие [Фор, 1989], приводит к образованию изотопов Pb. Накопление радиогенного свинца в уран- и торийсодержащем минерале может быть описано с помощью простых уравнений, которые справедливы, если минерал представляет собой замкнутую систему по отношению к U, Th и Pb.

Одно из таких уравнений, связывающее концентрации этих элементов в минерале, имеет вид [Suzuki, Adachi, 1991a, 1991b; Suzuki et al., 1994]:

$$\text{PbO}/W_{\text{Pb}} = (\text{ThO}_2/W_{\text{Th}})\{\exp(\lambda_{232}t) - 1\} + (\text{UO}_2/W_{\text{U}})\{\exp(\lambda_{235}t) + 137,88 \exp(\lambda_{238}t)\}/138,88 - 1,$$

где  $W_{\text{Pb}}$ ,  $W_{\text{Th}}$ ,  $W_{\text{U}}$  — молекулярный вес соответственно Pb, Th и U;  $\lambda_{232}$ ,  $\lambda_{235}$ ,  $\lambda_{238}$  — константы распада соответственно  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .

Для минералов, обогащенных в большей степени  $\text{ThO}_2$  или  $\text{UO}_2$ , указанными авторами предлагаются несколько отличающиеся между собой варианты расчета. Все эти уравнения авторами положены в основу расчетной компьютерной программы [Kato et al., 1999].

Более простой вид имеет уравнение, используемое Д. Боуэлсом для химического датирования природного уранинита [Bowles, 2002], в котором общее количество радиогенного свинца, образованного при распаде радиоактивных изотопов урана и тория, определяется как:

$$\text{Pb} = \text{U} \{0,99276 \exp(\lambda_{238}t) - 1\} + 0,007196 \exp(\lambda_{235}t) - 1\} + \text{Th} \exp(\lambda_{232}t) - 1.$$

Следует отметить, что результаты расчетов при использовании уравнений, предлагаемых разными авторами, одинаковы, однако последняя из указанных формул более проста в применении.

Сравнительный анализ показывает, что результаты химического датирования минералов неплохо согласуются с данными классических изотопных методов определения абсолютного возраста. Например, в недавней работе по ториту из гранитоидов фундамента Западной Сибири показано очень хорошее совпадение данных его химического датирования с результатами химического по ураниниту и изотопного по циркону (SHRIMP-II) определения возраста из этих же пород [Ерохин и др., 2010]. Все они имеют практически одинаковые значения возраста около 300 млн. лет. В целом при сравнении изотопных данных по различным образцам уранинита с их химическими датировками наиболее хорошее совпадение отмечается в минералах не

«старше» 500 млн. лет [Bowles, 2002]. В случае, если образцы древнее 1 млрд. лет, результаты химического датирования обычно показывают более молодой возраст минералов по сравнению с изотопными методами, что может быть связано с нарушением замкнутости системы относительно U, Th, Pb и возможной частичной потерей свинца [Bowles, 2002]. Вместе с тем следует отметить, что сходимость результатов разных методов существенно зависит от точности определения концентрации U, Th и особенно Pb в силу его обычно невысокого содержания в датированном минерале. Так, например, методические усовершенствования и повышение точности при определении концентраций радиоактивных элементов в различных монацитах позволили достигнуть хорошей согласованности их химических датировок в интервале от 300 до 2700 млн. лет с данными определения возраста другими методами (SHRIMP и классические изотопные методы) [Петров, 2007].

В нижнерифейских отложениях Башкирского антиклинория ранее нами обнаружены ториевые минералы [Мичурин и др., 2010], которые встречаются в пространственной ассоциации с золотоносным арсенипитом в породах рудопроявления Улюк-Бар, а также с пиритом, пирротинном и кобальтином в породах одного из перспективных, по нашему мнению, на золото участков. В последнем случае речь идет о полосе развития пород большеинзерской свиты около дд. Бзяк и Ахмерово. По результатам предыдущих исследований здесь выявлены минералогические, изотопные и геохимические характеристики, на основании которых этот участок можно отнести к перспективным в отношении золото-сульфидно-кварцевого оруденения [Мичурин и др., 2009]. По устному сообщению И.В. Высоцкого, в пробах-протоочках песчаников из контакта с мощной ( $\approx 10$  м) кварцевой жилой, расположенной в  $\approx 2$  км восточнее д. Бзяк, обнаружены единичные знаки мелкого золота. Анализ флюидоносности показал, что кварц этой жилы по термобарогеохимическим характеристикам очень близок к жильному кварцу золоторудных объектов Исмакаевской рудной зоны в этом же районе. В карьере, расположенном в 0,5–1 км восточнее д. Бзяк, в песчаниках и карбонатно-глинистых сланцах встречена обильная сульфидная минерализация, представленная пиритом, пирротинном и халькопиритом. В ассоциации с сульфидами обнаружены сульфоарсениды, представленные кобальтином — минералом, в состав которого входит Co и As. Повышенные концентрации последних элементов обычны в породах в пределах площади золоторудных объектов в регионе и не характерны для рифейских осадочных пород Башкирского

антиклинория. В пирите из карбонатно-глинистых сланцев здесь изотопный состав серы оказался очень близок к метеоритному стандарту,  $\delta^{34}\text{S} = 0,4\text{‰}$ . Такой изотопный состав отличает золотоносные сульфиды из рудопоявлений Исмакаевской зоны от сульфидов, встречающихся в осадочных породах нижнего рифея в регионе [Мичурин и др., 2009].

Ториевая минерализация, обнаруженная на этом участке, встречается в ассоциации с пиритом, пирротинном, халькопиритом и кобальтином. Минералы тория — торит, торианит и ураноторит — встречены непосредственно в матрице породы и имеют незначительные размеры (10–15 мкм). В их составе отмечаются примеси S, Ca, P, Al, Cr и Pb (табл.). Они характеризуются относительно высоким содержанием урана (до 6,9 мас. %) и небольшой концентрацией свинца (до 1,8 мас. %). На этом же участке совместно с С.Г. Ковалевым и Д.И. Криновым в одном случае обнаружен уранинит, размером 15–25 мкм, практически с тем же набором элементов-примесей. Отличительной особенностью этого минерала является значительное содержание свинца ( $\approx 10,6$  мас. %, см. табл.).

Установленные особенности уран-ториевых минералов позволяют применить химическое датирование. Исходя из допущения, что весь свинец в них имеет радиогенное происхождение, расчеты дают три группы возрастных значений: 922, 567–600 и 334–363 млн. лет (см. табл.).

Первая из этих датировок получена по ураниниту и ее значение  $922 \pm 62$  млн. лет очень хорошо совпадает с результатами изотопного Rb-Sr изучения, проведенного ранее по нижнерифейским породам Башкирского антиклинория [Виноградов и др., 1999; Мичурин и др., 2008, 2009]. Во-первых, она совпадает с установленным ранее возрастом эпигенетической перекристаллизации алевропелитов юшинской свиты нижнего рифея. По валовым пробам этих пород В.И. Виноградовым с соавторами было установлено время гомогенизации Rb-Sr изотопной системы, составляющее  $930 \pm 40$  млн. лет, которое трактуется как этап проявления эпигенетической перекристаллизации, одновременный для всего разреза нижнерифейских отложений Башкирского антиклинория [Виноградов и др., 1999].

Во-вторых, эта датировка близка к ранее полученным Rb-Sr изотопным данным по валовым пробам алевропелитовых пород большеинзерской свиты, вскрытых скважинами в пределах площади рудопоявлений золота Исмакаевской рудной зоны: Улюк-Бар и Кургашлинское [Мичурин и др., 2008, 2009]. По результатам изотопного изучения, фигуративные точки, соответствующие вмещающим породам рудопоявления Улюк-Бар, образуют эрохрону с возрастом  $996 \pm 26$  млн. лет.

## Химический состав минералов урана и тория (ат. %) в породах большеинзерской свиты нижнего рифея Башкирского антиклинория

элемент	торианит	торит, апатит (?)	ураноторит		уранинит
<b>Th</b>	13,94	5,17	12,47	13,72	–
<b>U</b>	0,56	0,32	1,30	1,54	27,09
<b>Si</b>	5,68	38,53	11,70	7,89	–
<b>O</b>	65,68	41,94	66,17	65,79	65,39
<b>Fe</b>	2,01	0,96	1,28	1,23	–
<b>S</b>	2,61	1,37	1,68	2,37	0,62
<b>Ca</b>	5,65	7,12	2,97	4,35	1,36
<b>P</b>	2,70	3,79	1,07	1,85	–
<b>Al</b>	0,73	0,44	1,10	0,64	0,71
<b>Pb</b>	0,45	0,19	0,28	0,34	4,42
<b>Cr</b>	–	0,16	–	0,27	0,42
<b>возраст, млн. лет</b>	567	600	334	363	922

**Примечание:** энергодисперсионный микроанализ выполнен Д.И. Криновым (ОАО ВНИИХТ) на анализирующей приставке LINK OXFORD с анализатором AN 10000 к сканирующему электронному микроскопу CamScan-4.

Таким образом, химическое датирование уранинита показывает, что его образование в породах большеинзерской свиты могло происходить во время этапа эпигенетической перекристаллизации нижнерифейских осадочных пород Башкирского антиклинория, связанного с гренвильской тектономагматической активизацией. Здесь следует отметить, что полученные в последнее время геохронологические данные указывают на возраст образования различных типов оруденения в этих отложениях в интервале 1230–1010 млн. лет [Крупнин, 2004]. Эти датировки, по мнению М.Т. Крупнина, указывают на неоднократное проявление миграции флюидов в рамках единого рифтогенного тектонического этапа в осадочном бассейне на востоке Восточно-Европейской платформы, который по времени совпадал с широко распространенным в других регионах мира гренвильским орогенезом.

Химическое датирование ториевых минералов показывает два возрастных интервала: 567–600 и 334–363 млн. лет (см. табл.). Следует сразу оговориться, что в связи с невысокой концентрацией свинца в этих минералах и, соответственно, очень большой относительной ошибкой при определении Pb энергодисперсионным микроанализом первые из полученных величин могут использоваться только при грубых, очень приблизительных оценках возраста, а последние значения не могут быть применены. Доверительный интервал рассчитанного возраста в первом случае (567–600 млн. лет) составляет около  $\pm 200$  млн. лет.

Тем не менее полученная величина относительно близка K-Ar изотопным определениям по

серициту из пород в пределах площади рудопроявления Улюк-Бар. Учитывая вероятную одновременность процессов серицитизации и формирования ториевой минерализации на золоторудных объектах в рифейских отложениях Башкирского антиклинория, это не является необычным [Мичурин, 2011 (настоящий сборник)]. Ранее K-Ar методом были получены значения 676 и 706 млн. лет [Гаррис и др., 1986]. Расхождение между результатами изотопного изучения и данными химического датирования, по-видимому, можно объяснить аналитическими и методическими погрешностями. С одной стороны, как уже отмечено, концентрации элементов, в том числе тория, урана и свинца, определены при энергодисперсионном микроанализе с довольно большой относительной ошибкой. С другой — при K-Ar изучении проба карбонатно-серицитового сланца для удаления карбоната была обработана HCl, что могло привести к некоторому искажению результатов изотопного датирования. Если принимать в расчет погрешности обоих методов, по-видимому, следует говорить о близости полученных датировок. В таком случае, эти результаты могут свидетельствовать о едином этапе формирования зон серицитизации и образования ториевой минерализации при эволюции рудообразующих растворов на золоторудных объектах в рифейских отложениях Башкирского антиклинория.

Таким образом, результаты химического датирования уран-ториевой минерализации из пород большеинзерской свиты в целом согласуются с данными ранее проведенных изотопных (K-Ar, Rb-Sr) исследований по валовым образцам из нижнерифей-

ских отложений. Образование уранинита происходило на этапе эпигенетического преобразования нижнерифейских осадочных пород Башкирского антиклинория, связанного с гренвилльской тектономагматической активизацией. Согласно результатам К-Аг изучения серицита и химического датирования минералов тория, наиболее вероятно, что формирование зон серицитизации и образование ториевой минерализации происходило на одном этапе во время позднерифейско-вендской активизации около 600–700 млн. лет тому назад.

Авторы благодарны д-ру ф.-м.н. И.В. Головановой за консультации и помощь в расчетах.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, контракт № 14.740.11.0189.*

#### **Литература:**

- Виноградов В.И., Горожанин В.М., Муравьев В.И., Буякайте М.И.** Вторичные преобразования нижнерифейских отложений Южного Урала 930 млн. лет назад — Rb-Sr данные // Литология и полезные ископаемые. — 1999. — № 4. — С. 400–410.
- Гаррис М.А., Гревцова А.П., Глухова Г.А.** Геохронология позднедокембрийских магматитов западного склона Южного Урала // Стратиграфия, литология и геохимия верхнего докембрия Южного Урала и Приуралья. — Уфа: БФАН СССР, 1986. — С. 17–27.
- Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Иванов К.С., Пономарев В.С.** Состав и возраст уранинита из гранитоидов фундамента Шаимского района (Западная Сибирь) // Минералы: строение, свойства, методы исследования: Мат-лы Всерос. молодежн. науч. конф. — Миасс: УрО РАН, 2009. — С. 134–136.
- Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Иванов К.С.** Торит из гранитоидов фундамента Западной Сибири // Современная минералогия: от теории к практике: Мат-лы XI съезда РМО и Федоровской сессии 2010. — СПб., 2010. — С. 187–189.
- Ковалев С.Г., Кринов Д.И., Мичурин С.В.** Первая находка минералов урана и тория в черносланцевых породах Южного Урала // Докл. РАН. — 2010. — Т. 430, № 6. — С. 797–801.
- Крупенин М.Т.** Минерагеническое и геодинамическое значение среднерифейского времени на западном склоне Южного Урала // Докл. РАН. — 2004. — Т. 399, № 4. — С. 1–3.
- Мичурин С.В.** О связи тория и золота в рифейских отложениях Башкирского антиклинория // Геологический сборник № 9 / ИГ УНЦ РАН. — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2011. — В печати.
- Мичурин С.В., Горожанин В.М., Панова Н.П., Закирова А.Д.** К вопросу о времени образования месторождений и рудопроявлений золота в докембрийских отложениях Башкирского мегантиклинория // Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. № 13. — Уфа, 2008. — С. 122–125.
- Мичурин С.В., Ковалев С.Г., Горожанин В.М.** Генезис сульфатов и сульфидов в нижнерифейских отложениях Камско-Бельского авлакогена и Башкирского мегантиклинория. — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2009. — 192 с.
- Мичурин С.В., Ковалев С.Г., Кринов Д.И.** Ториевая минерализация золоторудных объектов Башкирского антиклинория (Южный Урал) // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: Мат-лы Всерос. конф., посвященной 100-летию Н.В. Петровской. — М.: ИГЕМ РАН, 2010. — Т. 2. — С. 50–52.
- Петров Д.Б.** Рентгеноспектральное определение тория, урана и свинца в аксессуарных минералах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2007. — 24 с.
- Титаева Н.А.** Ядерная геохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2000. — 336 с.
- Фоп Г.** Основы изотопной геологии. — М.: Мир, 1989. — 590 с.
- Bowles J.F.W.** Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses // Chemical Geology. — 1990. — V. 83. — P. 47–53.
- Bowles J.F.W.** Applications of Electron Microbeam Analysis in the Earth Sciences // Mikrochimica Acta. — 2002. — V. 138. — P. 125–131.
- Kato T., Suzuki K., Adachi M.** Computer program for the CHIME age calculation // Journal Earth Science, Nagoya University. — 1999. — V. 46. — P. 49–56.
- Suzuki K., Adachi M.** Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan // Geochemical Journal. — 1991a. — V. 25. — P. 357–376.
- Suzuki K., Adachi M.** The chemical T-U-total Pb isochron ages of zircon and monazite from the Gray Granite of the Hida terrane, Japan // Journal Earth Science, Nagoya University. — 1991b. — V. 38. — P. 11–37.
- Suzuki K., Adachi M., Tanaka T.** Middle Precambrian provenance of Jurassic and stone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study // Sedimentary Geology. — 1991. — V. 75. — P. 141–147.
- Suzuki K., Adachi M., Kazjizuka I.** Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazites // Earth Planet Sci. Let. — 1994. — V. 128. — P. 391–405.