

**Обзор современных методов изотопной геохронологии
(составная часть Геохронологического Атласа)**

Авторы:
С.А. Сергеев, Ю.Д. Пушкарев, К.И. Лохов, Д.С. Сергеев

Санкт-Петербург
2015

Оглавление

	стр.
Введение	3
1 Методы датирования горных пород различного генезиса	6
1.1 Магматические горные породы	6
1.2 Метаморфические горные породы	7
1.3 Метасоматические и гидротермально-измененные породы	8
1.4 Осадочные горные породы.	8
2 Технология изотопных анализов для геохронологических исследований	10
2.1 Приборная база	11
2.2 Инфраструктура	12
2.3 Инструментальные процедуры геохронологического датирования	13
3 Краткие теоретические основы и интерпретация данных геохронологических методов	18
3.1 Rb-Sr метод	19
3.2 Sm-Nd метод	22
3.3 U-(Th)-Pb метод	24
3.3.1 U-Pb локальное датирование	25
3.4 Re-Os метод	27
3.5 Lu-Hf метод	29
3.6 K-Ar метод	29
Список использованных источников	31

Введение

Повышение результативности геолого-съёмочных, прогнозно-минерагенических и поисковых работ в значительной мере зависит от их лабораторно-аналитической обеспеченности, что подразумевает углубленное изучение вещества и процессов его дифференциации, включая важные в практическом отношении рудные процессы. При данных исследованиях особая роль принадлежит изотопным методам, поскольку только они позволяют достоверно установить возраст и генезис горных пород.

До недавнего времени для геологических комплексов на территории России существовало ограниченное число изотопных данных, надежность которых была невысока вследствие того, что они были получены с помощью морально устаревшей и несовершенной аппаратуры, созданной еще в 50-60 гг. прошлого века. Введение в эксплуатацию современной изотопно-аналитической аппаратуры в организациях Роснедра и РАН позволило в кратчайшие сроки получить огромный объем новых изотопно-аналитических данных. Решающая роль в этом принадлежит Центру изотопных исследований (ЦИИ) ФГУП «ВСЕГЕИ», который укомплектован приборным парком, способным выполнять практически любые виды изотопных исследований.

В настоящее время наблюдается серьезное отставание отечественной науки и практики в разработке и внедрении новейших аналитических методов исследования природного вещества и использовании таких технологий в сфере деятельности Роснедра и МПРЭ России. Разнообразные изотопно-геохимические и геохронологические данные присутствуют во всех серьезных зарубежных публикациях и, по имеющимся данным, широко используются в геологоразведочных работах государственных служб и частных компаний. Отмечаются отчетливые тенденции роста количества таких данных, сферы их применения и спектра используемых методов. Как показывает анализ публикаций и материалов конференций, в ведущих зарубежных лабораториях соответствующего профиля применяются разнообразные, в том числе, весьма тонкие методики, реализующие практически все современные теоретические научные разработки в этой области. В то же время в России большая часть отраслевых научных лабораторий существенно сократила такие работы, что связано в первую очередь с недостатком современного дорогостоящего аналитического оборудования, а также государственных отраслевых стандартов в этой области.

Сейчас в Российской Федерации нет ни одной лаборатории, аккредитованной в области изотопных методов исследования в геологии, кроме ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ». Это обусловлено рядом причин:

- в РФ не производятся эталонные образцы с аттестованными значениями изотопного состава. Это приводит к отсутствию единства измерений в области изотопно-геохимических и геохронологических исследований и снижению достоверности получаемых результатов;

- количество аналитических приборов, необходимых для выполнения прецизионных и качественных измерений изотопного состава различных элементов чрезвычайно мало;

- практически отсутствуют аттестованные в органах Госстандарта РФ методики выполнения измерений изотопного состава элементов в природных и искусственных объектах.

В этой связи важность использования возможностей ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» для создания, постановки, адаптации, развития, апробации, аттестации и практического применения инновационных методик изотопного исследования геологических объектов трудно переоценить. Поскольку ни один из известных изотопных геохимических и геохронологических методов не является универсальным и самодостаточным при решении различных геологических задач, успешность применения таких методов определяется комплексностью подхода. Технически и организационно обеспечить необходимые эффективность и оперативность изотопных и сопутствующих им исследований с помощью широкого комплекса методов, включая самые тонкие, возможно только в рамках единого центра. Совершенствование такого подхода, внедрение новых разработок, позволит существенно улучшить качество нового поколения геологических карт в плане уточнения серийных легенд и обоснования этапов и генезиса рудообразования, повысит надежность металлогенических построений и прогнозных оценок.

В течение последних лет были выявлены и специфические проблемы, главная из которых – трудность или невозможность, в ряде случаев, однозначной интерпретации изотопной информации. Это обстоятельство не связано со сбоями в работе приборов или ошибками персонала, а являются следствием либо ограниченного числа применяемых методов непосредственного датирования рудного вещества и полигенных-полиметаморфических пород, либо отсутствием полноценных методических рекомендаций для геологов-практиков, позволяющих корректно поставить изотопные

исследования – выбрать конкретные методы, правильно изучить и опробовать породы для изотопных работ, интерпретировать полученные результаты. Перечисленные проблемы и недостатки не позволяют в полной мере внедрить в геологическую практику передовые возможности изотопных исследований, и в ряде случаев полученная аналитика не воспринимается как важнейший срез геологической информации. В этой связи в настоящее время назрела насущная потребность в постановке специальной НИР, осуществление которой позволит повысить эффективность геологосъемочных, геологоразведочных, металлогенических и минерагенических работ.

В целом, получение данных об изотопном составе различных химических элементов связано с использованием масс-спектрометрического оборудования. Масс-спектрометр сегодня – это сложная высоковакуумная установка, снабженная электронными системами управления, измерения и контроля. Это определяет высокую стоимость оборудования, и как следствие, его использование для решения только важнейших, ключевых геологических задач. Тем не менее, такое оборудование широко используется геологическими службами ведущих стран, поскольку существенно повышает эффективность и результативность поисковых и геологоразведочных работ.

Использование новых технологий и повышение качества масс-спектрометрической аппаратуры привело, с одной стороны, к принципиальному увеличению точности геохронологических определений (например, точность уран-свинцовых определений сейчас может составлять 0,1%), а с другой стороны, к технологической возможности исследования новых изотопных систем – лютеций-гафниевой, рений-осмиевой, теллур-кислородной и других, ранее в геохронологии не использовавшихся.

Наконец, начавшиеся в последние годы изотопно-геохимические работы по изучению платины, вольфрама, железа, никеля, меди, цинка и других элементов, наряду с традиционными исследованиями изотопов неодима, стронция, свинца, открывают новые возможности в изучении генезиса горных пород и месторождений различных видов полезных ископаемых и их источников. Исключительно информативными являются локальные методы изотопных исследований, с лазерным или ионным пробоотбором из пятна диаметром до 5 микрон.

Методы геохронологического датирования являются современной основой для определения возраста картографируемых структурно-вещественных комплексов как на территории Российской Федерации, так и в мире.

Основной задачей изотопной геохронологии является определение места геологических процессов, применительно к шкале абсолютного времени. При этом изотопными методами могут быть датированы только те процессы, в течение которых породы и минералы образуются или существенно преобразуются. Важным дополнением геохронологии являются методы изотопной геохимии, призванные дать характеристику параметрам геологических событий и определить источник вещества.

Методы изотопной геохронологии основаны на явлении естественного распада нестабильных («материнских» или радиоактивных) изотопов, в результате чего происходит накопление продуктов их распада («дочерних» или радиогенных) в объеме породы или отдельных минеральных зерен, и позволяют датировать породы и руды в широком возрастном диапазоне - от $n1$ до 4000 млн лет. Различные методы возрастного датирования применяются в зависимости от состава и природы изучаемых пород и минералов.

Правильность рассчитанных возрастов в любом из изотопных методов определяется выполнением определенных условий, главные из которых - замкнутость изотопно-геохронометрических систем в ходе жизни «геохронометра» и гомогенность изотопного состава элемента, содержащего радиогенный изотоп, на момент образования исследуемой породы. Поэтому, основная задача заключается в поиске доказательств того, что эти условия были реализованы в природе и правильно учтены в ходе исследования. Именно этим определяются возможности и ограничения изотопных методов, объекты исследования и необходимые требования к материалу. Общим требованием при проведении изотопно-геохронологических исследований является максимально возможная неизменность проб.

1 Методы датирования горных пород различного генезиса

1.1 Магматические горные породы

Для датирования кислых и средних по составу интрузивных и вулканических пород основным методом является **U-Pb метод с использованием цирконов**. Преимущества локальных методик (ионный микрозонд, лазерная абляция), предоставляющих возможность датирования отденных зон единичных зерен, делает эти методики предпочтительными при датировании кислых магматических пород, в составе которых циркон является характерным акцессорным минералом. Весьма существенным моментом

отбора представительных для датировки магматического (интрузивного) события цирконов является детальное исследование всех присутствующих в породе популяций, среди которых могут быть как реликтовые цирконы протолита, так и цирконы ксеногенные, захваченные магмой из толщ вмещающей рамы.

Для датирования вулканитов, экструзивных, дайковых магматических тел любого состава наиболее подходящими являются изохронные Rb-Sr и Sm-Nd методы. Возможно датирование таких объектов и локальным U-Pb методом по цирконам. Однако следует учитывать два обстоятельства:

а) в маломощных интрузивных телах и вулканитах цирконы, как правило, очень мелкие, сопоставимы с размером «аналитического пятна» при лазерной или ионной абляции – (15-20 мкм);

б) в каждом конкретном случае необходимо доказывать минералогическими и изотопно–геохимическими методами аутигенную природу датируемого циркона.

Для датирования магматических пород основного состава применимы следующие методы:

- Изохронные Sm-Nd, Re-Os и Rb-Sr;
- Os/Os модельный возраст по акцессорным минералам осмия (осмириды);
- Модельный возраст по Nd.
- В ряде случаев оказывается возможным успешное применение U–Pb метода, при использовании таких специфических минералов, как бадделеит и перовскит.

Для анализа одной пробы породы необходимо выделение трех-пяти мономинеральных фракций породообразующих и акцессорных минералов по 200-300 мг каждая. Указанный размер навески для акцессорных минералов необходим для выделения из нее отдельных единичных зерен. Из числа породообразующих и второстепенных используются: плагиоклаз, пироксен, оливин, шпинель, ильменит, апатит и другие, сформированные в процессе магматической кристаллизации, а также валовые пробы пород.

1.2 Метаморфические горные породы

Для датирования кислых и основных метаморфических пород наиболее эффективен локальный U-Pb метод датирования по цирконам. При этом следует учитывать, что

возраст ядер цирконов будет отвечать возрасту субстрата (и для парапород будет наблюдаться спектр возрастов), а метаморфическому событию могут отвечать зоны оболочек, обрастающих ядра. Каймы обрастания формируются только на высокой степени метаморфизма, не ниже эпидот-амфиболитовой фации в присутствии флюидной фазы или при частичном плавлении.

Если петрографические данные указывают на наличие в породе разных генераций акцессорных минералов (сфена, монацита и др.), то допустимо их использование для датирования возрастов образования субстрата и его метаморфического преобразования. Однако, генезис этих минералов должен быть доказан независимыми методами – петрографическими и петрохимическими, например, на основе приуроченности разных генераций минералов к разным структурным элементам (зонам интенсивной переработки, жилам лейкосом мигматитов или, наоборот – малоизмененному субстрату, палеосомам).

1.3 Метасоматические и гидротермально–измененные породы

Для датирования метасоматических процессов, обычно высокотемпературных, может быть использовано локальное U-Pb датирование зон обрастания ядер цирконов, а также Pb-Pb датирование любых урансодержащих минералов (сфен, уранинит, титанаты т.п.). Для низкотемпературных метасоматитов возможно Rb-Sr датирование слюд, адуляров. Если при таких событиях образуются Pb-содержащие сульфиды, возможно определение модельного возраста по изотопам свинца, однако следует учитывать, что в большинстве случаев такие модельные возрасты соответствуют возрасту формирования источника свинца (обычно более древних, обогащенных U пород).

1.4 Осадочные горные породы

Наибольшие трудности возникают при датировании осадочных горных пород.

Только в небольшом количестве случаев возможно их непосредственное датирование по сингенетическим слюдам глин, аргиллитов и цемента песчаников. В большинстве случаев осадочные породы можно датировать косвенными методами: по прорывающим их телам магматических пород, горизонтам вулканитов, вулканических туфов или бентонитов и по несогласно перекрытым магматическим породам, фрагменты которых встречены в осадочной толще. Для расчленения и корреляции осадочных пород в ряде случаев может быть полезен комплекс изотопно-хемостратиграфических исследований, включающих определение изотопных составов углерода и кислорода, а

также изотопного состава стронция и неодима в карбонатах.

Для решения ряда задач может быть использована экспресс-методика датирования терригенных цирконов по величине отношения радиогенных $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. При этом для исследуемого объекта получается спектр возрастов источников цирконов. Наиболее **молодые** в спектре возрасты определяют **максимальный** возраст отложения осадка. Помимо этого, спектр в целом характеризует относительные значения источников сноса обломочного материала, и тем самым отражает палеогеографическую обстановку. Такое исследование требует большой выборки – не менее 60-70 анализов единичных зерен минерала из выделяемых популяций.

Возможно также проведение U-Pb датирования диагенетических преобразований осадка по фосфатам (ксенотиму, а также фосфатным фоссилиям). Однако значительная погрешность метода делает его мало приемлемым.

В Таблице 1 приведены общие сведения о наиболее востребованных геохронометрах и методах датирования различных типов горных пород.

Таблица 1

Изотопное датирование и изотопно–геохимические (генетические) методы и общие требования к образцам.

Горные породы	Исследуемый материал	Требования к пробам	Метод определения возраста/получения генетической информации
Магматические			
Кислые	Циркон (Zr), бадделейт (Bd), монацит (Mon), гранат (Gr), валовая порода (WR), плагиоклаз (Pl)	Не менее 10 зерен минерала, размером >50 мкм, проба породы 3-5 кг.	U-Pb (локальный) Rb-Sr, Sm-Nd (изохр.), Nd(модельный), REE, IR Sr, εNd, εHf,
Основные, ультраосновные	Zr, Bd, Mon, Pl, Gr, WR, пироксены (Px), амфибол (Am), оливин (Ol), молибденит (Mo)	Не менее 5 навесок WR и минералов по 250 мг.	U-Pb, Sm-Nd, Re-Os (изохр.), Hf, Nd (модельные), IR Sr, εNd, εHf, εOs
Щелочные	Zr, Mon, Pl, Gr, WR, Px, Am, Ol, пироклор	Не менее 5 навесок породы и минералов по 250 мг.	Rb-Sr, Sm-Nd (изохр.), Hf, Nd (модельные), IR Sr, εNd, εHf
Сульфидные руды	Галенит (Ga), арсенопирит, Mo, сульфиды с Pb>500г/т,	Навески сульфидов по 250 мг, Зерна сульфидов размером >500 мкм	Re-Os (изохр.) Pb-Pb (модельный)
Метаморфические			
Кислые, основные	Zr, Bd, Mon	Не менее 10 зерен минерала >50 мкм	U-Pb(локальный), REE
Метасоматические			
Высокотемпературные метасоматиты	Zr, Bd, Mon	Не менее 10 зерен минерала >50 мкм или WR 3-5 кг.	U-Pb(локальный), Rb-Sr (изохр.), REE
Гидротермальные образования	Слюды, Ga, арсенопирит, сульфиды с Pb>500г/т, сфен, настуран и другие U минералы	Навеска мономинеральной слюды >50 мг, зерна сульфидов >500 мкм; 20 зерен U-содержащих минералов >50 мкм или WR 3-5 кг.	Rb-Sr, Pb-Pb(модельный, локальный), IR Sr, Pb-Pb
Осадочные			
	Карбонаты, слюда из цемента песчаников, Zr из терригенной составляющей	Навеска карбоната >100 мг, навеска мономинеральной слюды >50 мг, 100 зерен Zr	Изотопная хемотратиграфия, Rb-Sr, ²⁰⁷ Pb- ²⁰⁶ Pb / IR Sr, δ ¹³ C, δ ¹⁸ O, ⁸⁷ Sr- ⁸⁶ Sr

2 Технология изотопных анализов для геохронологических исследований

Технологически, для проведения изотопных анализов различных групп химических элементов требуются различные типы масс-спектрометров – термоионизационные, с ионизацией в индуктивно-связанной плазме, с ионизацией вторичными ионами, что подразумевает оснащение лаборатории комплексом из 7-8 инструментов.

Современная изотопная аналитическая аппаратура, имеющаяся в распоряжении ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» обладает высочайшими параметрами точности, локальности и производительности. Каждый из приборов ЦИИ является уникальным или лучшим в своем классе.

2.1 Приборная база

Для получения изотопно-аналитических данных в ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» задействованы:

а) термоионизационный 9-коллекторный масс-спектрометр «Triton-TI» (ThermoFisher/FinniganMAT, Германия). Это первый за последние 20 лет революционно новый масс-спектрометр для изотопных измерений. Прибор предназначен для высокоточных и высокоразрешающих изотопных исследований вещества (прежде всего - изотопно-геохронологических). Имеет максимально возможную точность определений наиболее информативных изотопных отношений (Th-U-Pb, Sm-Nd, Rb-Sr, Lu-Hf, Re-Os и другие системы);

б) 9-коллекторный масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме «Neptune» (ThermoFisher/FinniganMAT, Германия). Оборудован эксклюзивной системой эксимерной лазерной абляции DUV 193 (Lambda Physic, США). Прибор способен анализировать большинство изотопных систем, том числе и трудноионизируемых, как в образцах подвергнутых химическому разложению, так и в природных объектах с помощью лазерного опробования в точке диаметром от 5 микрон. Область применения – изучение широкого спектра изотопных систем, в особенности – миграции рудных компонентов, флюидов, исследования природных неоднородностей вещества и поведения элементов – индикаторов геологических процессов (в т.ч. Li, Cu, Ni, Pb, Hf);

в) 1-коллекторный масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме «Element-2» (ThermoFisher/FinniganMAT, Германия). Предназначен для массовых определений элементного состава и для высокопроизводительного изотопного скрининга. Может также быть использован в комбинации с системой лазерной абляции для точечного анализа образцов в твердой фазе. Позволяет осуществлять измерение предельно низких концентрации элементов-микропримесей в образцах горных пород и минералов;

г) 5-коллекторный масс-спектрометр высокого разрешения с возбуждением вторичных ионов «SHRIMP-II» (ASI, Австралия). Специально разработан для высокоразрешающих изотопно-геохронологических исследований вещества на нано- и микроуровне по стандартным изотопным системам в единичных кристаллах циркона, монацита и других минералов. Позволяет производить «локальные» – от 5 микрон, определения изотопного возраста по генетически различным микрозонам, благодаря сверхточной фокусировке первичного луча, ионизирующего вещество образца. Применяется для анализа

положительно заряженных ионов (с использованием кислородного луча) и отрицательно заряженных ионов (цезиевый луч). Главная область применения - высокопроизводительное геохронологическое датирование по акцессорным минералам. Позволяет осуществлять измерения массовой концентрации природных изотопов U, Th, Pb, Lu, Hf, S, O, REE и др. в образцах горных пород и минералов.

д) цифровой сканирующий электронный микроскоп «CamScan MX2500S» (Oxford Instruments, Англия) с катодолюминесцентной приставкой и системой энергодисперсионного анализа для прецизионной документации исследуемых минералов.

2.2 Инфраструктура

Для обеспечения эффективной работы прецизионного оборудования в ЦИИ используется специальная инфраструктура, отвечающая как рекомендациям фирм-изготовителей приборов, так и отражающая передовой зарубежный опыт эксплуатации высокоточного оборудования и включающая в себя:

а) беспылевые (класс чистоты 100) помещения, позволяющие осуществлять безконтаминационную пробоподготовку и химическое разложение образцов в химических боксах класса чистоты 10;

б) установки искусственного климата, обеспечивающие отсутствие пыли, колебаний температуры и влажности в рабочих помещениях масс-спектрометров;

в) виброгасящие фундаменты с индивидуальными стабилизированными плитами под каждый высокочувствительный прибор для минимизации внешних воздействий;

г) систему бесперебойного и помехозащищенного электропитания;

д) систему очистки химических стоков;

е) станцию снабжения высокочистыми газами, включая танки для жидких аргона и азота и рамповые раздатчики на 9 видов сжатых газов;

ж) систему защиты помещений от электромагнитных полей и статического электричества.

Для реализации изотопно-аналитических работ и получения достоверной информации в ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» применяются оригинальные сертифицированные методики, полностью соответствующие области его государственной аккредитации. Они прошли экспертизу и аттестованы в установленном порядке в государственных научных метрологических центрах (УНИИМ, Екатеринбург и АИЦ НИИХ СПбГУ, Санкт-

Петербург) и внесены в Федеральный реестр методик выполнения измерений (МВИ), применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

2.3 Инструментальные процедуры геохронологического датирования.

В Центре изотопных исследований ФГУП «ВСЕГЕИ» реализуются следующие унифицированные аналитические процедуры, отвечающие международным стандартам качества:

а) **локальное U-Pb датирование** уран-содержащих минералов при помощи вторично-ионного масс-спектрометра SHRIMP-II (размер пятна опробования 20 мкм, количество точек для одного определения – не менее 10, детритовые зерна – не мене 100), и при помощи лазерно-абляционной методики LA-MC-ICPMS ThermoFinnigan Neptune/DUV-193 (размер пятна опробования 40 мкм, количество точек для одного определения – не менее 10, детритовые зерна – не мене 100), внешние международные минеральные стандарты Темора, 91500, Палабора, Томсон и др., погрешность определения U-Pb возраста – около 2%);

Краткое описание процедуры измерений.

Представительные индивидуальные зерна минералов, отобранные вручную под микроскопом, имплантируются в эпоксидную смолу (шайба диаметром 2.5 см) вместе с зернами единоматричных международных стандартов, документируются в проходящем и отраженном свете, затем шлифуются приблизительно на половину своей толщины и полируются. На препарат наносится токопроводящее золотое покрытие в установке катодно-вакуумного распыления в течение одной минуты при силе тока 20 mA. В дальнейшем зерна минералов документируются с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScan MX2500 с системой CLI/QUA2 для получения катодолюминесцентных (CL) и BSE изображений, отражающих внутреннюю структуру и зональность цирконов. Рабочее расстояние составляет 25-28 mm, ускоряющее напряжение - 20 kV, ток практически полностью сфокусированного пучка на цилиндре Фарадея – 4-6 nA. Ток зонда варьруется с целью достижения максимального контраста CL изображения и минимизации коррозии поверхности шайбы в результате локального разогрева.

Подробное изучение кристаллов позволяет осуществить выбор достаточного количества участков (точек) для анализа, в максимальной степени отвечающих гомогенным, свободным от включений, вторичных изменений и механических

повреждений доменам зерен, соответствующих процессу магматической кристаллизации или перекристаллизации минерала.

SIMS SHRIMP-II. Измерения U-Pb отношений проводятся по принятой в ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» схеме, описанной в работе [1]. Интенсивность первичного пучка молекулярного кислорода составляет 4 нА, размер кратера пробоотбора 20x25 мкм при глубине до 2 мкм. Обработка полученных данных осуществляется с помощью программы SQUID [2]. Для цирконов U-Pb отношения нормализуются на значение 0.0668, приписанное стандартному циркону TEMORA, что соответствует возрасту этого циркона 416.75 ± 0.24 млн.лет [3]. Стандарт циркона 91500 с содержанием урана 81.2 ppm и возрастом по $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в 1062 Ma [4] используется как концентрационный стандарт. Растровая одноминутная очистка прямоугольного (50x65 мкм) участка минерала перед датированием позволяет минимизировать поверхностное загрязнение.

Погрешности единичных анализов (отношений и возрастов) приводятся на уровне 1σ , погрешности вычисленных возрастов, в том числе конкордантных, приводятся на уровне 2σ . Построение графиков Аренса-Везерилла [5] с конкордией проводится с использованием программы ISOPLOT/EX [6]. Коррекция на нерадиоогенный свинец проводится по измеренному ^{204}Pb и современному изотопному составу свинца в модели Стейси-Крамерса [7].

LA-ICPMS. Конфигурация коллекторов позволяет одновременно регистрировать изотопы ^{202}Hg , $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U . Для коррекции масс-дискриминации (Pb-Pb) используется отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ получаемое путем многократного измерения стандарта (NIST-610) в каждой индивидуальной измерительной сессии. Типичное значение нестабильности коэффициента составляет менее 0,05%, его типичная величина $\sim 1\%$ на массу. В качестве основного стандарта при определении возраста и U/Pb отношений в цирконе используется международный стандарт циркона Темога, в качестве дополнительного (опорный при определении отношения U/Th) - международный стандарт циркона 91500.

Погрешность определения возраста по $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

В суммарную погрешность $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ возраста включаются следующие компоненты:

- статистическая погрешность (считается при измерениях через СКО за 11 циклов интегрирования),

- к ней добавляется случайная погрешность единичного измерения, связанного с матричными и прочими эффектами, ведущими к фракционированию Pb/U. Она оценивается из разброса при измерении стандартов и обычно составляет 2-3%.

Погрешность определения отношения $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$:

- это фактически погрешность $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, т.к. ^{235}U рассчитывается по ^{238}U , деля его на соответствующую константу. Туда также добавляется погрешность из разброса при измерении стандартов.

Погрешность определения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$:

Основной компонент - статистическая погрешность (считается при измерениях через СКО за 11 циклов интегрирования). За счет многоколлекторной схемы измерения для гомогенных цирконов может быть достигнута достаточно высокая точность (~0.1%). Дополнительная погрешность может возникать для очень малоурановых цирконов за счет погрешности измерения 0 линии на 207 массе.

Полученные величины – это погрешность 1 сигма (~67 % достоверности). Это нужно учитывать при построениях в программе ISOPLOT/EX [6]. Поправка на обыкновенный свинец вводится при наличии значимого количества ^{204}Pb (выше уровня шумов усилителя).

б) локальное изучение Lu-Hf системы в цирконах при помощи лазерно-абляционной методики LA-MC-ICPMS ThermoFinnigan Neptune/DUV-193 с использованием 193 нм ArF лазера COMPex-102 (размер пятна опробования – 40 мкм, количество точек для определения параметров Lu-Hf системы в цирконах – не менее 10, погрешность анализа не хуже 0,001%);

Краткое описание процедуры измерений.

Конфигурация коллекторов позволяет одновременно регистрировать изотопы ^{172}Yb , ^{174}Yb , ^{175}Lu , ^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf . Для коррекции масс-дискриминации используется одно нормализующее отношение ($^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$). Корректное значение ^{176}Hf получается путем вычитания ^{176}Yb и ^{176}Lu (измеряются свободные от наложений ^{172}Yb и ^{175}Lu). Анализ изотопного состава выполняется, как правило, в тех же точках, в которых проводится U-Pb датирование, но диаметр точки составлял ~ 40 мкм, а глубина кратера 20-40-мкм. За период работы измеряют средние величины $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ для цирконовых стандартов (Temora, Mud Tank, GJ-1), которые должны соответствовать известным значениям для стандартов: Temora - 0.282680 ± 24 , Mud Tank - 0.282504 ± 44 и GJ-1 - 0.282015 ± 19 . Все ошибки приведятся на уровне 2σ . При обработке данных принята постоянная распада $^{176}\text{Lu} = 1.865 \times 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$ [8]. Для расчета ϵ_{Hf} используются хондритовые

величины: $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.0332$ и $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282772$ [9]. Модельный Hf возраст определяется относительно деплетированной мантии (DM) с параметрами: $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.0384$ и $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.28325$ [10]. Поскольку модельный возраст циркона ($T_{\text{DM}}^{\text{Hf}}$) представляет минимальный возраст источника расплава, из которого он кристаллизовался, рассчитывается также двухстадийный возраст T_{Hf}^{C} , получаемый проецированием инициального $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ циркона к линии деплетированной мантии, используя среднекоровую величину $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.015$ [11].

в) Rb-Sr и Sm-Nd геохронологическое и изотопно-геохимическое исследование пород и минералов при помощи TIMS ThermoFinnigan Triton (навеска минерала или породы не более 100 мг, погрешность определения параметров Rb-Sr и Sm-Nd систем не хуже 0,001%);

Краткое описание процедуры анализа.

Анализ Rb-Sr и Sm-Nd систем пород и минералов производится с применением метода изотопного разбавления (ID) для определения концентраций рубидия, стронция, самария и неодима. Для этого в предварительно растертые навески проб добавляются взвешенные количества растворов смешанных индикаторов ^{87}Rb - ^{84}Sr и ^{149}Sm - ^{150}Nd . Затем подготовленные таким образом пробы разлагаются в смеси азотной и плавиковой кислот. Выделение стронция для изотопного анализа производится путем катионообменной хроматографии на смоле марки AG50W-X8. Выделение самария и неодима для изотопного анализа производится в две ступени. Первая – катионообменная хроматография на смоле AG50W-X8 для отделения редкоземельных элементов от общей массы вещества пород и минералов. Вторая – экстракционная хроматография с использованием жидкого катионообменного экстрагента HDEHP на тефлоновом носителе.

Изотопный анализ Rb, Sr, Sm и Nd производится на девятиколлекторном масс-спектрометре Triton в статическом режиме. Коррекция на изотопное фракционирование стронция производится при помощи нормализации измеренных значений по отношению $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.37521$. Нормализованные отношения приводятся к значению $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025$ в международном изотопном стандарте NBS-987. Коррекция на изотопное фракционирование неодима производится при помощи нормализации измеренных значений по отношению $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.241578$. Нормализованные отношения приводятся к значению $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860$ в международном изотопном стандарте La Jolla. Погрешность определения содержаний Rb, Sr, Sm, Nd составляет 0.5%. Уровень холостого опыта обычно составляет 30pg для Rb, 30pg для Sr, 30pg для Sm и 70pg для Nd.

Построение изохронных зависимостей и вычисление возраста исследованных пород, а также первичного отношения $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ и параметра ε_{Nd} осуществляется по программе ISOPLOT [6], с использованием следующих значений констант: $\lambda_{87\text{Rb}} = 1.42 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$, $\lambda_{147\text{Sm}} = 6.54 \cdot 10^{-12} \text{ год}^{-1}$, $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}) = 0.512636$, $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}) = 0.1967$. При расчетах вводятся следующие значения погрешностей определения Rb-Sr и Sm-Nd данных: 0.5% - для отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, 0.5% - для отношения $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, 0.033 - для отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 0.005% - для отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Определение параметра ε_{Nd} производится с точностью ± 0.5 . Это соответствует уровню воспроизводимости результатов Rb-Sr и Sm-Nd анализов в ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ».

г) **определение возраста вещества при помощи Re-Os изохронного метода** на TIMS ThermoFinnigan Triton (навеска сульфидного минерала или породы не более 100 мг, погрешность определения параметров Re-Os системы не хуже 0,01%);

Краткое описание процедуры анализа.

При Re-Os изотопном анализе валовых проб пород и сульфидов применялась методика химического выделения Re и Os по методу Birck et al., 1997 [12]. Пробы разлагаются в смеси HF + HBr в 5 мл тефлоновых виалах Savillex при температуре 150° C в течении 48 часов. Далее пробы выпариваются, к ним добавляются реагенты (1 мл Br₂ + 2 мл 7N HNO₃ + 0.5 мл 40% CrO₃ в 7N HNO₃). Затем пробы выдерживаются 4 часа при 70° C на плитке. После охлаждения до 20°С из проб отделяется фракция Br₂, к ней добавляется 300 мкл концентрированной HBr и выпаривается.

Осмий выделяется методом микродистилляции в конических виалах Savillex путем добавления к пробе 30 мкл 8% CrO₃ в 12N H₂SO₄, и сбора паров OsO₄ в 20 мкл 8N HBr.

Рений выделяется методом жидкостной экстракции с изоамиловым спиртом, 2N HNO₃ и водой. Для определения концентраций Re и Os и отношения $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ используется метод изотопного разбавления со смешанным трассером $^{185}\text{Re}-^{190}\text{Os}$. Трассер добавляется до разложения проб. Os форме бромидов наносится на Pt ленту с 0.2 мкл эмиттера Ba(OH)₂+NaOH. Изотопный состав осмия измеряется на твердофазном мультиколлекторном масс-спектрометре Triton на ионном счетчике в динамическом режиме в отрицательных ионах. Для коррекции на масс-фракционирование используется отношение $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 3.092016$. Значение внутреннего стандарта $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.11997 \pm 0.00001$. Для измерения изотопного состава Re используется масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Element-2. Re измеряется из раствора 3% HNO₃ на умножителе в динамическом режиме. Используется кварцевый небулайзер, Ni конуса, перистатический насос. Измерения проводятся на среднем разрешении. В начале и в

конец сессии измеряется стандарт 10 ppb Re, полученное значение усредняется и вычисляется коэффициент поправки на масс-отклонение. Точность анализа составляет 0.5%. Измеренные отношения $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ стандарта должны соответствовать табличному значению 0.59744.

3 Краткие теоретические основы и интерпретация данных геохронологических методов

Перед описанием методов изотопной геохронологии необходимо рассмотреть три главных геохронометрических понятия: возраст достоверный (истинный, реальный), возраст кажущийся и возраст модельный.

а) под достоверным (истинным, реальным) понимается возраст объекта, для которого доказана геохимическая замкнутость и определено начальное содержание радиогенного изотопа. Достоверный (истинный, реальный) возраст отражает время накопления продуктов радиоактивного распада in situ с момента последней гомогенизации изотопов и соответствует времени проявления реального геологического события, обусловившего эту гомогенизацию. Таким событием может быть как образование, так и полное преобразование датируемого объекта, сопровождавшееся либо потерей накопленного радиогенного изотопа (например, Ag-40), либо гомогенизацией изотопного сост. соответствующего ему элемента (Sr, Pb, Nd и т.п.).

б) кажущийся изотопный возраст – это возраст, рассчитанный для объекта, в котором вторичные процессы нарушили геохимическую замкнутость изотопной системы, в результате чего радиогенный и/или радиоактивный изотоп был либо привнесен, либо частично потерян. В итоге определяемый возраст не соответствует времени проявления какого-либо реального геологического события. Поскольку геохимическое нарушение могло происходить неоднократно и с разной направленностью (завышение, занижение), кажущийся возраст не позволяет установить, какой временной предел датируемого события он фиксирует – верхний или нижний. Как правило, такой возраст не несет достоверной геохронометрической информации и представляет собой результат формального расчета.

в) модельный возраст - это возраст, рассчитанный для определенной модели развития соответствующей изотопной системы. Например, модельный Pb-Pb возраст, рассчитывается посредством сопоставления изотопного сост. свинца в образце с кривой развития изотопного состава обыкновенного свинца по модели Стейси-Краммерса.

Аналогично определяется *модельный Sm-Nd возраст*. Модельные (условные) возрасты нередко вычисляются на основе предположения о замкнутости соответствующей изотопно-геохимической системы с момента образования датируемого объекта и априорного принятия некоторого гипотетического фона радиогенного изотопа в момент «включения» геохронометра. При несоблюдении любого из этих допущений соотношение материнского и дочернего изотопов в системе будет определяться не только временем радиоактивного распада на месте и модельный возраст станет *кажущимся*. При соблюдении принятых допущений модельный возраст является *достоверным*. Критериями соответствия модельного возраста достоверному является его совпадение с возрастом, определенным другим изотопным методом или этим же методом, но по другому минералу. К модельным относятся изотопные возрасты, рассчитываемые для единичного образца, на основе какой-либо одной изотопно-геохронометрической системы, например, K-Ar, Rb-Sr или Re-Os. Исключение составляют конкордантные (согласующиеся) U-Pb возрасты единичных цирконов, поскольку в U-Pb изотопной системе существует внутренний контроль за достоверностью получаемых датировок на основе двух независимых радиоактивных превращений: ^{235}U в ^{207}Pb и ^{238}U в ^{207}Pb

3.1 Rb-Sr метод

Rb и Sr – относительно мало распространенные элементы, концентрация которых в различных породах варьирует от первых до нескольких сотен ppb. Rb – щелочной металл, не образующий собственных минералов, но по своим химическим свойствам очень близок к K и поэтому присутствует во многих обычных калий – содержащих минералах: *слюдах, K-полевых шпатах, глинистых минералах и минералах эвапоритов и др.* Sr преимущественно входит в состав Ca–содержащих минералов: *плаггиоклазов, фосфатов и карбонатов кальция.*

Поскольку в большинстве природных объектов присутствует как рубидий, так и стронций, метод в основном используется в изохронном варианте, при котором исследуется серия проб из одного объекта. Возраст, рассчитываемый по углу наклона изохроны (прямой, проведённой через фигуративные точки, соответствующие проанализированным пробам, на графике в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$) будет соответствовать истинному при соблюдении определённых условий. Эти условия (условия изохронной модели) следующие:

- а) все пробы действительно одновозрастны;
- б) Rb-Sr система всех проб оставалась закрытой с момента образования объекта;

в) все пробы имеют один и тот же изотопный состав первичного стронция, т.е. стронция, содержащегося в исследуемом объекте во время образования (условие гомогенности).

Соответствие полученных точек единой прямой определяется параметром СКВО (средний квадрат взвешенных отклонений), который должен быть, при правильной оценке аналитических погрешностей, равен 1. Этот случай означает, что все точки в пределах аналитической погрешности находятся на аппроксимирующей прямой. Если значение СКВО значительно превышает указанное значение, то это свидетельствует о том, что для каких-то проб одно (или несколько) из условий модели не соблюдается, т.е. имеет место т.н. геохимическая дисперсия, вследствие чего какие-то точки отклоняются от прямой на величину, превышающую аналитическую погрешность.

Из перечисленных условий следует, что доказательство их реализации является определяющим при использовании Rb-Sr метода, тем более, что получение прямолинейной зависимости фигуративных точек в указанных координатах возможно не только в результате возрастного эффекта.

Как правило, Rb-Sr метод применяется в отношении проб пород в целом (валовых проб). Это определяется тем, что в большинстве случаев Rb-Sr система валовых проб может оказаться замкнутой, даже если Rb-Sr системы минералов не отвечают этому требованию из-за воздействия наложенных процессов. Дело в том, что, в отличие от K-Ar систем, в которых радиогенный аргон покидает пределы породы, радиогенный стронций при потерях из минералов с высоким отношением Rb/Sr (слюды, калишпат - минералы-доноры) может полностью захватываться кальциевыми минералами с низкими отношениями Rb/Sr (плагиоклаз, апатит и др. - минералы-акцепторы), в силу большого геохимического сходства Ca и Sr. Отсюда следует, что основным приемом доказательства истинности полученного возраста является нахождение фигуративных точек минералов на прямой для валовых проб. Если последнее не наблюдается, то однозначно доказать реальность возраста, рассчитанного по валовой изохроне, можно только с помощью других методов. При этом предполагается, что получение изохроны для различных минералов, по параметрам не совпадающей с валовой изохроной, позволяет определить возраст наложенного процесса, вызвавшего нарушение Rb-Sr систем минералов.

При построении графиков, прямая изохроны пересекает ординату ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в точке, которая характеризует так называемое первичное отношение изотопов Sr, которое может указывать на источник материала исследуемого объекта. Известно, что отношение изотопов Sr имеет наиболее низкие значения (0,699) в метеоритном веществе, несколько

повышаясь (0,700–0,702) для пород, имеющих мантийное происхождение. Для пород, имеющих нижнекоровый источник, для базальтов срединно-океанических хребтов и некоторых вулканических океанических островов это отношение еще выше (0,703–0,708). Для типично коровых пород, например S-гранитов отношение достигает 0,715–0,720. Однако, имеется много примеров повышенных и высоких значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношений для основных и ультраосновных пород, что находит объяснение в явлениях контаминации глубинного вещества коровым материалом. Контаминация может происходить на этапе магматического внедрения, но чаще всего связана с привнесом «корового» Sr в породы на постмагматическом этапе, с участием растворов, подстилающих или вмещающих толщу, а также вод поверхностной гидросферы.

Как правило, Rb-Sr метод используется для пород кислого состава, в которых наиболее вероятно получение широкого диапазона Rb/Sr отношений, без чего невозможно определение возраста с требуемой точностью. Вместе с тем, по мере роста аналитических возможностей с появлением масс-спектрометров нового поколения, расширяется и круг объектов, датируемых Rb-Sr методом. Масс-спектрометр TIMS TRITON, которым располагает ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ», позволит осуществлять датирование средних и основных пород с точностью не хуже 1-2% при их возрасте не менее 100 Ма. Возраст кислых пород, содержащих необходимые минералы (калишпаты и биотиты), сможет быть определен с приемлемой точностью 5-10% даже на уровне первых сотен тысяч лет.

Наиболее успешно Rb-Sr метод применяется при датировании интрузивных пород, т.к. при этом имеется возможность в полной мере задействовать минеральные геохронометры. С одной стороны, использование минералов позволяет расширить диапазон Rb/Sr отношений, т.е. обеспечить большую «растяжку» изохроны и, таким образом, повысить точность определения возраста. С другой – получить дополнительные доказательства правильности полученного возрастного значения.

Использование Rb-Sr метода при датировании рудных процессов обуславливается присутствием в рудном парагенезисе минералов, применяемых в Rb-Sr геохронологии. Чаще всего при этом используются минералы ряда мусковит-серицит-иллит, обладающие очень хорошей устойчивостью к наложенным воздействиям.

Необходимо иметь в виду, что для корректных изохронных построений должно быть использовано не менее 3-6 проб. Объем проб априори не известен, однако практика применения метода свидетельствует о том, что для интрузивных пород вес отбираемых проб должен составлять около 2 кг. Вес проб вулканитов определяется необходимостью выделения из них нужных минералов.

Отбор серии валовых проб, которые должны заметно различаться содержанием Rb, целесообразно осуществлять с использованием радиометрических (например, гамма-спектрометрических полевых определений содержания K).

Поскольку нарушение закрытости Rb–Sr системы может оказаться наиболее сильным при участии углекислотных флюидов, способных активно транспортировать как материнские, так и дочерние изотопы этой системы крайне нежелательно использование материалов, для которых устанавливается проявление процессов карбонатного метасоматоза.

Для корректных изохронных построений должно быть использовано не менее 4-6 проб. Для интрузивных пород масса отбираемых проб должна составлять около 2 кг с последующими тщательным измельчением и квартованием до аналитической навески (100-200 мг).

3.2 Sm-Nd метод

Самарий и неодим – редкоземельные элементы, входящие в состав породообразующих и аксессуарных *силикатных, фосфатных и карбонатных* минералов. Метод основан на радиоактивном распаде (α -распад) ^{147}Sm и превращении его в ^{143}Nd . По своей сути этот метод аналогичен Rb-Sr методу и также используется исключительно в изохронном варианте. При этом изохронный график строится в координатах $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (горизонтальная ось) - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (вертикальная ось). Все условия изохронной модели и критерии достоверности получаемых результатов аналогичны таковым в Rb-Sr методе.

Имеются два принципиальных отличия Sm-Nd метода от Rb-Sr. Первое заключается в большой схожести геохимических свойств Sm и Nd, в результате чего Sm/Nd отношение в породах и минералах варьирует достаточно слабо. В силу этого, а также большего периода полураспада самария, по сравнению с рубидием, метод используется в основном для древних пород, хотя, по мере повышения точности измерения изотопного состава, Sm-Nd метод достаточно успешно используется уже и для палеозойских пород. Второе отличие связано с тем, что Sm-Nd метод, в силу характера распределения этих элементов в породах и минералах, в основном, применяется к датированию основных пород. В этом плане Sm-Nd метод как бы дополняет Rb-Sr, который, как правило, используется при датировании пород кислого состава.

Близость геохимических свойств Sm и Nd (оба являются редкоземельными элементами) делает Sm-Nd систему значительно более устойчивой к наложенным

воздействиям. Так, отношение Sm/Nd практически не меняется при гипергенных процессах и в условиях метаморфизма, что существенно расширяет возможности метода в получении истинного возраста. Значительное фракционирование Sm и Nd зафиксировано пока лишь при гидротермальной проработке исследуемых пород.

Основные сложности в Sm-Nd методе связаны с возможной неомогенностью исследуемой серии проб по первичному отношению ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)₀ либо в результате контаминации, либо - неомогенности расплава. Еще одной причиной, осложняющей точное определение возраста, может стать неравновесность по этому отношению минералов в кристаллизующейся магме (если, например, кристаллы пироксена оказались захваченными магмой при ее продвижении к поверхности). В Sm-Nd методе при исследовании метаморфических, а, иногда, и магматических пород, также велика вероятность получения т.н. «изохрон с первичным наклоном», и именно в силу консервативности Sm-Nd системы и связанной с этим «памятью» о протолите.

При изучении Sm-Nd систем различных пород имеется возможность определить предполагаемое время отделения их протолита от деплетированной мантии, т.н. T(DM), по измеренному изотопному составу современного и первичного неодима (ϵNd) в данной породе. Этот расчет осуществляется в рамках определенных моделей, доказательство реальности которых – сложная и практически невыполнимая задача. В силу этого, получаемые значения T(DM) должны рассматриваться как сугубо ориентировочные, которые могут, в лучшем случае, задавать нижний возрастной предел для исследованных пород. Использование их в качестве оценки возраста пород – недопустимо.

Изотопная эволюция Nd на Земле аппроксимируется моделью, называемой CHUR (chondritic uniform reservoir = однородный хондритовый резервуар). Эта модель предполагает, что земной Nd эволюционировал в однородном резервуаре протопланетного вещества, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ равно этому отношению в хондритовых метеоритах (0,1967). Современное расчетное $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в этом резервуаре, изменившееся за счет радиоактивного распада ^{147}Sm составляет 0,512638. В рамках модели CHUR – общий резервуар, порождающий магмы путем частичного плавления, и имеющие более низкие Sm/Nd и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ по сравнению с CHUR. Реситы, остающиеся после селективной выплавки, имеют более высокие отношения. Часто для сравнения используют первичные отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в магматических и метаморфических породах земной коры с соответствующим отношением в CHUR. Различия сравниваемых изотопных отношений малы, поэтому используют параметр «эпсилон» ϵ_{CHUR} . Положительное значение ϵ показывает, что породы произошли из остаточных твердых фаз резервуара после удаления из него магмы в некоторый более ранний момент времени.

Отрицательное значение ϵ означает, что породы произошли из источника, который имел более низкое значение отношения Sm/Nd , чем хондритовый резервуар. Это означает, что они произошли путем переработки и ассимиляции древних коровых пород, отношения Sm/Nd в которых при первоначальном отделении их от CHUR были понижены. При $\epsilon=0$, изотопный состав Nd в породе неотличим от такового в CHUR, из чего следует, что породы могли образоваться непосредственно из этого резервуара.

Достоверность определения возраста $Sm-Nd$ методом доказывается, как и при использовании $Rb-Sr$ метода, нахождением точек минералов на изохроне для валовых проб, либо в сопоставлении с результатами других методов. При этом, при датировании раннедокембрийских пород крайне желательно комплексирование $Sm-Nd$ и $U-Pb$ (по цирконам) методов. Требования к исследуемому материалу такие же, как и при $Rb-Sr$ датировании, за исключением того, что для раннедокембрийских пород нет необходимости в очень больших пробах, если этого не потребует выделение цирконов.

При интерпретации результатов $Sm-Nd$ метода полезно иметь в виду два момента: Во-первых, радиогенный Nd , возникающий при α -распаде является ядром отдачи т.е. не занимает эквивалентной структурной позиции с материнским Sm и поэтому может более легко мигрировать. Во-вторых, несмотря на сходство геохимических характеристик Sm и Nd они не тождественны. Поэтому, радиогенный изотоп Nd склонен к предпочтительному выносу, например при развитии наложенных процессов, которые могут обеспечить миграцию РЗЭ (например, явление карбонатного метасоматоза).

3.3 U-(Th)-Pb метод

При изотопно-геохронологических исследованиях пород и геологических процессов одним из ведущих является уран-торий-свинцовый метод, использующий накопление радиогенных изотопов свинца ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb при естественном радиоактивном распаде ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Значения возраста при этом могут быть рассчитаны по соотношениям $^{206}Pb/^{238}U$, $^{207}Pb/^{235}U$ и $^{208}Pb/^{232}Th$. Благодаря значительной разнице в скоростях распада ^{238}U и ^{235}U и ввиду постоянства изотопного отношения современного природного урана в подавляющем большинстве геологических объектов ($^{238}U/^{235}U=137,88$), имеется возможность вычислять значение возраста и по соотношению $^{207}Pb/^{206}Pb$.

Таким образом, применяя уран-торий-свинцовый метод значение возраста исследуемого образца можно вычислить по четырем изотопным отношениям, три из которых являются независимыми. Это является большим преимуществом уран-торий-свинцового метода по сравнению с другими изотопными методами, так как позволяет оценить степень надёжности получаемых значений возраста. Совпадение (конкордантность) значений, вычисленных по различным изотопным отношениям, свидетельствует о получении достоверного возраста, так как все эти отношения связаны с различными рядами радиоактивного распада, различными промежуточными продуктами и их концентрациями, и, следовательно, соответствие между ними является веским доказательством хорошей сохранности образца и надёжности вычисленного значения возраста. Следует отметить, что в настоящее время ториевый ряд распада в силу методических сложностей используется значительно реже урановых, однако, возможности ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» позволят включить в исследование и Th-Pb систему.

Наиболее широко для целей геохронологии во всем диапазоне геологического времени используются акцессорные урансодержащие минералы: монацит, циркон, сфен, ортит, пирохлор, апатит, а в последнее время бадделеит и перовскит (при датировании основных и ультраосновных пород).

Основным минералом при U-Pb датировании является *циркон*. Циркон встречается практически во всех магматических, осадочных и метаморфических породах его структура прочна и устойчива к преобразованиям, кроме того, при наложенных процессах циркон часто регенирируется, обрастая дополнительными перефирическими зонами. Таким образом, исследуя структуру циркона, мы почти всегда наблюдаем не однородные кристаллы, а зональные. Здесь необходимо применение **локального U-Th-Pb метода**, который позволяет датировать отдельные генерации роста в единичном кристалле. Большую проблему представляет, в частности, возможное нахождение в цирконах, особенно из фанерозойских пород, ксеногенной составляющей (например, в виде более древних ядер и реликтовых зерен), несущей более древний радиогенный свинец, а также нахождение микровключений минералов, имеющих более высокие содержания U и Th, чем включающий их циркон. Все сказанное определяет необходимость разностороннего прецизионного исследования индивидов циркона, используемых для получения геохронологической информации. Наиболее достоверными результатами датировок могут считаться конкордантные значения.

3.3.1 U-Pb локальное датирование

Ионный микроанализатор SHRIMP-II – это один из наиболее мощных аналитических приборов ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ». Он позволяет проводить непосредственный массовый анализ в микрообъеме твердого образца, также как и при электронно-зондовом микроанализе. Однако ионный микроанализатор превосходит рентгеновский по следующим показателям:

- а) чувствительности обнаружения (до 5 ppb);
- б) высокой чувствительности к легким элементам (бор, углерод, кислород, водород);
- в) возможностью использования для изотопного анализа, в том числе для определения возраста по единичным зернам минералов и хронологии физико-химических процессов.

SHRIMP-II представляет собой ионный микрозонд, состыкованный на выходе с масс-спектрометром высокого разрешения. Суть метода ионного микрозондирования заключается в следующем: пучок отрицательно заряженных молекулярных ионов кислорода O_2^- (первичный пучок), создаваемых в источнике ионов с тлеющим разрядом (дуоплазматроне), ускоряется до энергии в 10 киловольт, формируется электростатическими линзами первичной колонны в параллельный пучок поперечным сечением около 20 микрон и направляется на поверхность анализируемого образца. При соударении первичных высокоэнергетичных ионов с поверхностью мишени их кинетическая энергия передается атомам образца, в результате чего происходит выбивание последних. Часть выбитых атомов становится положительно заряженными ионами, которые вытягиваются электростатическими линзами вторичной колонны из области ионизации (кратера $\approx \varnothing 20 \mu\text{м}$ и глубиной до 2-4 мкм) и после формовки вторичного пучка направляются на входную щель масс-спектрометра.

Масс-спектрометр, стоящий на выходе микрозонда SHRIMP-II обладает разрешением, достаточным (>5000) для, практически, полного отделения от изотопов свинца и урана мешающих изобарных наложений (Zr_2O , HfO_2 , $HfSi$), характерных для спектра вторичных ионов, вылетающих из цирконовой мишени. Указанное разрешение достигается в первую очередь за счет большого радиуса магнита (1 м) и электростатического анализатора (1.27 м), что приводит к получению большой дисперсии без существенных потерь чувствительности. Чувствительность SHRIMP-II составляет 20 имп/сек на 1 нА первичного пучка на 1 ppm концентрации ^{206}Pb в цирконе, что позволяет уверенно измерять возраст большинства образцов, вплоть до кайнозойских. Эта особенность SHRIMP-II является главной – именно она позволяет использовать микрозонд для изотопных уран-свинцовых измерений

Ограничения на возможность датировать данное конкретное зерно минерала естественным образом вытекают как из аппаратурных, так и природных факторов, влияющих на качество конечного результата. Суммарное влияние этих факторов приводит к тому, что датирование молодых и/или малоурановых минералов, а также минералов с большими содержаниями обыкновенного (нерадиогенного) свинца становится проблематичным.

Измерения изотопных отношений на приборе SHRIMP-II основаны на принципе стандарт-образец, применяемом на обычных, используемых для элементного анализа ионных микрозондах.

Применительно к измерениям уран-свинцовых изотопных отношений на SHRIMP-II этот принцип осуществляется следующим образом. В качестве стандартного образца выбирается циркон (это важно в силу наличия у любого ионного микрозонда матричного эффекта – примесь, имеющаяся в разных матрицах в одинаковых концентрациях, дает разные по интенсивности сигналы ионных токов) с хорошо определенным уран-свинцовым отношением. При этом упомянутое отношение должно быть неизменным как внутри единичного зерна, так и между различными зёрнами стандартного циркона. В ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» в качестве возрастного стандарта используется циркон TEMORA из лейкогаббро Middledale (Лахланский складчатый пояс, Восточная Австралия). Многолетние, многочисленные исследования этого циркона как на SHRIMP, так и классическим методом изотопного разбавления ID-TIMS показали, что он является в высокой степени конкордантным и гомогенным по уран-свинцовому отношению, т.е. являет собой пример закрытой изотопной уран-свинцовой системы.

3.4 Re-Os метод

В настоящее время появление новых методик, таких как NTI-MS, ICP-MS, LA-ICP-MS, позволяет осуществлять прецизионное определение изотопного состава осмия. В настоящее время Re-Os изотопная система в сочетании с U-Pb, Rb-Sr и Sm-Nd методами активно используется для изучения процессов дифференциации мантии и эволюции земной коры. Re-Os метод используется также для датирования *сульфидных минералов* Mo и Cu рудных месторождений, которые нередко характеризуются повышенными содержаниями Re (*молибденит, халькопирит и др.*).

Датирование изохронным Re-Os методом осуществляется по серии когенетических образцов (пород или минералов), содержание осмия и рения в которых варьируют. Для

датирования необходимо как минимум четыре образца. В зависимости от решаемых задач можно проводить датирование как по валовым пробам, так и по отдельным минералам (породные и минеральные изохроны). Суть датирования сводится к определению параметров линейной регрессии, которая описывает зависимость между концентрациями радиогенных и радиоактивных нуклидов в геохимически замкнутых геологических объектах во времени. В том случае, когда фигуративные точки, отражающие такую корреляцию в серии образцов, аппроксимируются линейной зависимостью в координатах $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os} - ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, можно вычислить изотопный возраст образцов и определить начальный изотопный состав осмия в их источнике. Тангенс угла наклона изохроны ($\text{tg } \alpha$) связан с возрастом соотношением: $(\text{tg } \alpha) = e^{\lambda t} - 1$, где t - возраст, λ - постоянная распада ^{187}Re , значение которой принимается в настоящее время $1.666 \cdot 10^{-9} \text{ лет}^{-1}$. Пересечение прямой с ординатой дает первичное отношение $(^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})_0$. Когенетичные породы и минералы образует изохрону только в том случае, если каждый исследованный образец имел одно и то же первичное отношение $(^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})_0$ и если образцы после кристаллизации оставались геохимически замкнутыми системами в отношении рения и осмия.

Наиболее перспективен Re-Os метод для датирования рудных процессов, в частности процессов, связанных с образованием *сульфидных медно-никелевых руд, гидротермальных месторождений «порфирового» типа*. В то же время, датирование этим методом изверженных пород сопряжено с некоторыми методическими трудностями. Эти трудности обусловлены чрезвычайно низким содержанием рения и осмия в силикатном веществе. Концентрация осмия в магматических породах редко превышает величину 1 ppb. Re-Os метод особенно информативен для сульфидов с высоким содержанием Re – халькопирита и молибденита. Единичные определения Re-Os возраста молибденитов из руд раннедокембрийских месторождений показывают их совпадение с абсолютными цирконовыми возрастными рудоносных комплексов. В отношении пригодности халькопирита и тем более пирита, для датирования рудообразования данных нет.

При выборе материала для исследования и интерпретации получаемых результатов важно иметь в виду некоторые геохимические особенности Re и Os. Так, Re изоморфно входит в состав сульфидов в состоянии низшей валентности. При окислении сульфидов он легко переходит в высшее валентное состояние, для которого типично образование легкорастворимых соединений. Os в окислительной обстановке также легко переходит в состояние высшей валентности, причем OsO_4 является легколетучим соединением. Таким

образом, используемый для исследований Re–Os системы материал должен отбираться с минимизацией возможностей проявления окислительных процессов.

3.5 Lu–Hf метод

β -распад ^{176}Lu с образованием стабильного ^{176}Hf можно использовать для датирования пород и изучения истории геохимической дифференциации мантии и источников магм. Изотопная эволюция Hf в коре и мантии Земли описывается относительно хондритовых метеоритов. Отклонения отношений $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в образцах пород от кривой эволюции хондритов выражаются в терминах параметра ϵ , определяемого также как и для неодима. Hf, по сравнению с Lu, более эффективно концентрируется в силикатных жидкостях, что приводит к появлению магм с более низким отношением Lu/Hf, чем в остаточных твердых фазах. Сходные взаимоотношения в ходе образования магм существуют и для Sm/Nd, но Lu и Hf фракционируют сильнее.

Начальные отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в гранитных породах удобно определять путем анализа *цирконов*, датированных U–Pb и Th–Pb методами. Имеющиеся результаты исследований Lu–Hf системы показывают, что магматические и метаморфические породы континентальной коры произошли из фракционированных источников, в которых отношения Lu/Hf возростали относительно хондритового значения.

3.6 K–Ar метод

Данный метод в практике работ ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» не применяется, как морально устаревший, но поскольку некоторые данные, полученные им ранее, входят в базы геохронологических данных, его основы рассматриваются ниже. Кроме того, Ar–Ar разновидность метода вполне актуальна, хотя и сопряжена с рядом технологических проблем (в т.ч. транспортировка и хранение облученных препаратов).

K–Ar метод основан на радиоактивном захвате электрона из K-оболочки изотопа ^{40}K и превращении его в ^{40}Ar с общим периодом полураспада $1.25 \cdot 10^9$ лет, который включает также распад ^{40}K в ^{40}Ca . Метод использовался для широкого круга калий-содержащих минералов, в частности слюд, полевых шпатов, амфиболов, и для всей шкалы геологического времени от неоген–четвертичных образцов до архейских. Однако в последнем случае, особенно для метаморфических пород, результаты, полученные K–Ar методом, соответствуют регрессивной стадии метаморфизма и последующего охлаждения. Кроме потери части радиогенного аргона при метаморфизме, что приводит к

заниженным значениям возраста, в ряде случаев, особенно для минералов с низким содержанием калия (плаггиоклазы, пироксены и другие), отмечается избыточное содержание радиогенного аргона за счет захвата его из окружающей среды или наследования из замещаемых минералов. Избыток радиогенного аргона приводит к завышенным значениям возраста. Причиной, вызывающей нарушение закрытости К-Аг системы в минералах являются и процессы выветривания, сопровождающиеся гидратацией, что может обусловить вынос щелочей, в том числе – К (каолинизация полевых шпатов, вермикулитизация, гидрослюдизация слюд, хлоритизация амфиболов и слюд). Тем не менее, метод продуктивно использовался для датирования фанерозойских пород.

Развитием К-Аг метода является нейтронно-активационный вариант, в котором измеренный возраст определяется отношением $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, а не отношением $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$, как в стандартной методике. Изотоп ^{39}Ar генерируется искусственно за счет облучения изотопа ^{39}K потоком нейтронов. Техника $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ лежит в основе *метода ступенчатых возрастных спектров* применительно к К-Аг методу. В этой модификации К-Аг метода используется определение изотопного состава аргона, выделяемого в определенных температурных интервалах (ступенях) при прогрессивном нагревании датированного образца. Обычно используются минералы или породы, предварительно облученные нейтронами в ядерном реакторе. В итоге для определения возраста достаточно измерить отношение природного радиогенного изотопа ^{40}Ar к искусственно генерированному изотопу ^{39}Ar . Однако в отличие от стандартной техники, предусматривающей однократное полное выделение радиогенного аргона при плавлении образца, в методе возрастных спектров используется ступенчатый нагрев (~ 10 ступеней) вплоть до полного выделения аргона. Для каждой температурной ступени определяется величина отношения изотопов $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, позволяющая рассчитать изотопный возраст. Значения изотопных отношений и возраста, как функция доли выделенного аргона может иметь различный вид: «лестница вверх», «лестница вниз», «плато». Платообразный спектр, отвечающий одному возрасту для всех температурных ступеней типичен для магматических м-лов при отсутствии наложенных процессов, которые обычно искажают «плато». По характеру искажений можно в ряде случаев сделать заключение о возрасте наложенных метаморфических процессов. Таким образом, эта модификация метода содержит некоторый внутренний контроль за геохимической замкнутостью К-Аг изотопной системы, без которого любой единичный К-Аг возраст должен расцениваться как модельный, а следовательно потенциально нарушенный и для перевода его в разряд достоверных нужна дополнительная аргументация.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Williams, I.S. 1998. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe. In: McKibben, M.A., Shanks III, W.C. and Ridley, W.I. (eds), Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes, Reviews in Economic Geology, 7, 1-35.
2. Ludwig, K.R. 2001. SQUID 1.02, A User Manual, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication, Berkeley, USA.
3. Black, L.P., Kamo, S.L., Allen, C.M., Aleinikoff, J.N., Davis, D.W., Korsch, R.J. & Foudoulis, C. 2003. TEMORA 1: a new zircon standard for U-Pb geochronology. Chemical Geology, 200, 155-170.
4. Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W.L., Meier, M., Oberli, F., von Quadt, A., Roddick, J.C. & Spiegel, W. 1995. Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace Element and REE Analyses. Geostandards Newsletter 19, 1-23.
5. Wetherill, G.W. 1956. Discordant uranium-lead ages. Trans. Amer. Geophys. Union, 37, 320-326.
6. Ludwig, K.R. 2003. User's Manual for Isoplot/Ex, Version 3.00, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication, Berkeley, USA.
7. Stacey, S. and Kramers, J.D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth and Planetary Science Letters 26, 207-221.
- Ludwig, K.R., 1999. User 's manual for Isoplot/Ex, Version 2.10, A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication No.1a, 2455 Ridge Road, Berkeley CA 94709, USA.
8. Scherer, E., Munker, C. and Mezger, K. Calibration of the Lutetium-Hafnium clock // Science. 2001. V. 293. P. 683-687.
9. Blichert-Toft J., Albarede F. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and evolution of the crust-mantle system // Earth and Planetary Science Letters. 1997. V. 148. P. 243-258.
10. Chauvel, C. and Blichert-Toft, J. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle // Earth Planet. Science Lett. 2001. V. 190. P. 137-151.
11. Griffin, W.L., Pearson, N.J., Belousova, E., Jackson, S.E., van Achterbergh, E., O'Reilly, S.Y., Shee, S.R. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites // Geochemica et Cosmochemica Acta. 2000. V. 64. P. 133-147.
12. Birck, J.L., Barman, M.R. and Campas, F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples, Geostandards Letter, Vol 20, N1,1997, p.19-27.