

УДК 550.93/552.323.6

ВЕЗУВИАН — НОВЫЙ U–Pb-МИНЕРАЛ-ГЕОХРОНОМЕТР ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗРАСТА РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2024 г. М. В. Стифеева^{1,*}, Т. Л. Паников², А. М. Ларин¹,
Е. Б. Сальникова¹, член-корреспондент РАН А. Б. Котов¹, В. В. Бортников¹

Поступило 18.03.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принято к публикации 29.05.2024 г.

Представлены результаты U–Pb (ID-TIMS)-геохронологических исследований везувиана из рудоносных метасоматитов Хопунваара (Питкярантский рудный район, Северное Приладожье). Полученная оценка возраста (1550 ± 6 млн лет) в пределах погрешности совпадает с возрастом образования рудоносных скарнов, генетически связанных с гранитами рапакиви Салминского батолита. Это свидетельствует о возможности использования везувиана в качестве U–Pb-минерала-геохронометра в том числе для рудоносных контактово-реакционных пород.

Ключевые слова: Питкярантский рудный район, U–Pb (ID-TIMS), везувиан, рапакиви, Салминский батолит

DOI: 10.31857/S2686739724100109

Среди известных U–Pb-минералов-геохронометров выделяются минералы (гранат, перовскит, титанит), в кристаллической структуре которых присутствие U обусловлено механизмом изоморфного замещения им части Ca. Это создаёт предпосылки для исследования других кальциевых минералов — потенциальных источников геохронологической информации. Среди минералов, содержащих значительное количество Ca, но до настоящего момента практически не использовавшихся в качестве геохронометров, выделяются минералы группы везувиана. Известно, что в ряде случаев содержание UO_2 в везувиане может достигать 13 мас. % (не опубликованные данные авторов).

Минералы группы везувиана (МГВ) образуются в различных геологических обстановках и являются важными индикаторами контактово-реакционных процессов, проявленных в большом диапазоне *PT*-параметров. Кристаллическая структура МГВ характеризуется наличием крупных катионных позиций

с координационным числом 7–9, что способствует изоморфному вхождению в их состав высокозарядных элементов группы актиноидов. МГВ относятся к классу орто-диортосиликатов и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, что делает их устойчивыми к наложенным процессам. Необходимо отметить, что везувиан ранее уже рассматривался рядом исследователей в качестве возможного источника геохронологической информации [1–4]. Однако широкого применения в качестве U–Pb-минерала-геохронометра он не получил ввиду существующих трудностей, возникающих на этапе интерпретации полученных данных. Как правило, это связано с присутствием в их составе значительного количества обыкновенного свинца [1]. Это определяет важность проведения методических U–Pb-исследований везувиана с целью определения возможности его использования для датирования различных пород. Необходимым условием для успешной апробации новых минералов-геохронометров является выбор “эталонных” объектов, для которых уже имеются независимые и надёжные оценки возраста.

В качестве объекта исследований был выбран везувиан из рудоносных метасоматитов Хопунваара (Питкярантский рудный район, Северное Приладожье), ассоциирующего

¹Институт геологии и геохронологии докембрия
Российской Академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Кольский научный центр Российской Академии наук,
Апатиты, Россия

*E-mail: stifeeva.maria@yandex.ru

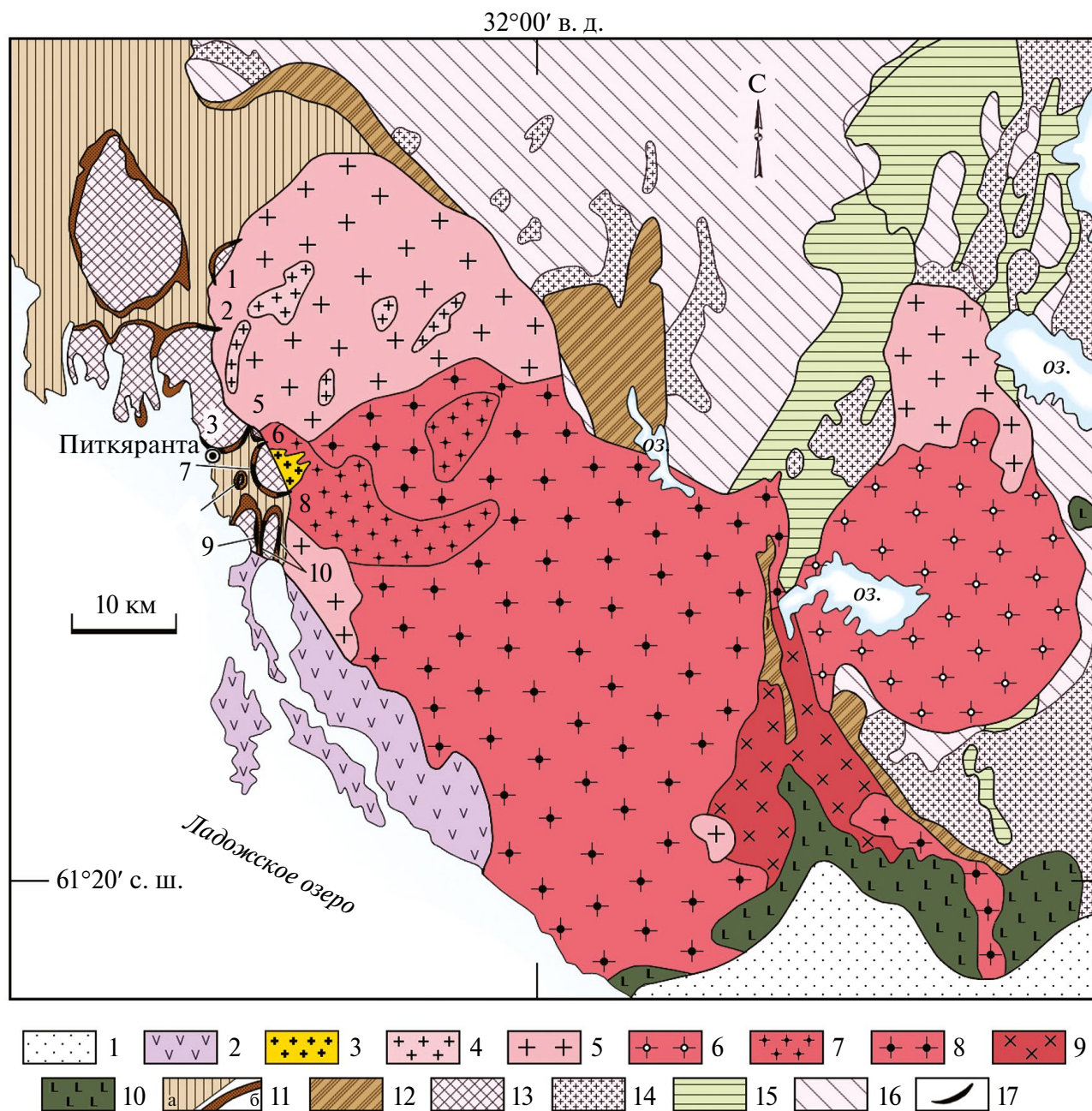


Рис. 1. Геологическое строение Салминского батолита и размещение месторождений Питкярантского рудного района. По [5] с дополнениями и изменениями. 1 — платформенный покров; 2 — вулканогенно-осадочные образования йотния (салминская свита); 3–10 — породы Салминского батолита: 3 — топазодержащие граниты (Li–F-граниты), 4 — мелкозернистые порфировидные биотитовые граниты; 5 — крупнозернистые биотитовые граниты; 6 — крупнозернистые биотит-роговообманковые граниты; 7 — овоидные биотит-роговообманковые граниты рапакиви с мелкозернистой основной массой; 8 — выборгиты и питерлиты; 9 — крупнозернистые биотит-роговообманковые кварцевые сиениты; 10 — основные и средние породы (анортозиты, нориты, ферродiorиты, монциониты); 11–12 — PR1 супракрупальные породы: 11 — Свекофеннской складчатой области (сортавальская и ладожская серии); 12 — Карельского крата; 13 — AR2-PR1 гнейсограниты куполов; 14–16 — AR2 комплексы Карельского крата: 14 — граниты и мигматит-граниты; 15 — зеленокаменные пояса; 16 — ТТГ-ассоциация; 17 — месторождения и рудопроявления Питкярантского рудного района. Месторождения: 1–4 — скарново-пропилитовые Sn-полиметаллические: 1 — Юкан Коски, 2 — Кителы, 3 — Старое рудное поле, 4 — Хепоселька; 5–10 — скарново-грейзеново-пропилитовые Sn–Be- и Sn–Be-полиметаллические: 5 — Новое рудное поле, 6 — Хопунваара, 7 — Люпикко, 8 — Южное Люпикко, 9 — Ристиниеми, 11 — Уукса.

с гранитами рапакиви Салминского батолита (рис. 1). Значительный объём надёжных геохронологических данных, имеющих как для гранитов Салминского батолита, так и для контактово-реакционных образований этого рудного района [5], позволяет оценить потенциал везувиана как источника геохронологической информации.

Ве–Sn-полиметаллическое рудопроявление Хопунваара относится к скарново-грейзеново-пропилитовому типу и приурочено к зоне контакта гранитов рапакиви Салминского батолита с карбонатными горизонтами питкьярантской свиты (рис. 2). Для этого рудопроявления характерно образование следующих видов метасоматитов: магнезиальные и известковые скарны, флюорит-везувиан-магнетитовые метасоматиты, апоскарновые метасоматиты (грейзены, пропилиты и полевошпатовые метасоматиты) и поздние кварц-карбонатные метасоматиты. Формирование скарнов и флюорит-везувиан-магнетитовых метасоматитов связано с магматической стадией, тогда как все апоскарновые метасоматиты и кварц-карбонатные метасоматиты образованы в постмагматический этап. Комплексные руды Питкьярантского рудного района генетически связаны с гранитами рапакиви Салминского батолита. На это указывают как минералого-геохимические характеристики гранитов и руд, так и геохронологические и изотопные данные [5].

Флюорит-везувиан-магнетитовые метасоматиты рудопроявления Хопунваара образуют пластовые, а также трубообразные сложно ветвящиеся тела в мраморах и кальцифирах питкьярантской свиты. Характерной особенностью этих пород является ритмичная тонкополосчатая структура. С ними связано бериллиевое оруденение, причём практически весь Ве находится в виде изоморфной примеси в везувиане (до 0.85% BeO).

Для изучения структуры и состава везувиана из метасоматитов рудопроявления Хопунваара был проведён рентгеноструктурный анализ монокристалла (размер $0.22 \times 0.15 \times 0.15$ мм³) с использованием дифрактометра “Rigaku” XtaLAB Synergy-S (ЦКП ФИЦ КНЦ РАН). Более полусферы рентген-дифракционных данных было собрано при комнатной температуре с использованием монохроматического MoK α излучения ($\lambda = 0.71069$ Å). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение была определена эмпирически с помощью

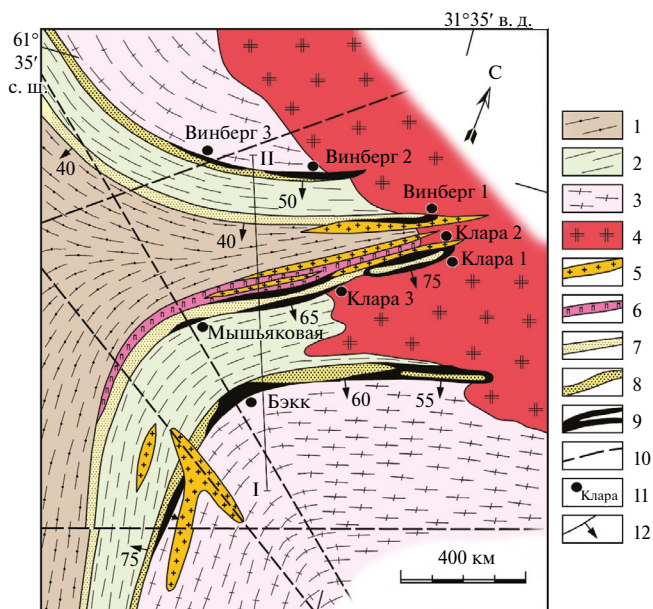


Рис. 2. Геологическая схема месторождения Хопунваара, Питкьярантский рудный район. По [5] с дополнениями и изменениями. 1 — глинозёмистые сланцы ладожской серии; 2 — амфиболовые сланцы и амфиболиты питкьярантской свиты; 3 — гнейсограниты куполов; 4 — овоидные биотит-роговообманковые граниты рапакиви Салминского массива; 5 — Li-F-граниты; 6 — керамические пегматиты; 7–8 — рудовмещающие карбонатные горизонты питкьярантской свиты (7 — верхний, 8 — нижний); 9 — рудные залежи; 10 — разломы; 11 — шахты; 12 — элементы залегания метаморфических пород.

сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK в программном комплексе CrysAlisPro [6]. Уточнение структур проводилось с помощью программы SHELXL [7], встроенного в программный комплекс Olex2 [8].

Анализ заселённости позиций X1, X2, X3 и X4 (рис. 3) показал, что они полностью заняты атомами Ca, как и в случае заселённости позиций Z исключительно атомами Si. Для 4-х связей Y1–O6 тетрагональной пирамиды расчётная заселённость составляет $(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.12})_{1.00}$. Октаэдрическая позиция Y2 с учётом кратности позиции может быть представлена как $(\text{Al}_{5.20}\text{Mg}_{1.84}\text{Fe}_{0.96})$. Фактор рассеяния для тетраэдрической позиции T1 составляет $(1.22 e^-)$, что соответствует заселённости $(\square_{0.91}\text{Al}_{0.09})$. Также в составе изученного везувиана выявлено присутствие атомов Cl, локализованных в позиции O10, о чём свидетельствует соответствующий фактор рассеяния $10.3 e^-$, а также увеличенные по сравнению с другими анионными позициями параметры атомных смещений.

Таблица 1. Результаты U–Pb-геохронологических исследований везувиана из метасоматитов рудопрооявления Хопунваара

Номер п/п	Навеска, мг	Pb, мкг/г	U, мкг/г	Pbc/ Pbt	Изотопные отношения						Возраст, млн лет		
					$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^a$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^a$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Rho	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1	1.64	2.75	5.36	0.50	71.62	0.0963±2	105.53±20	3.569±98	0.2688±3	0.57	1543±4	1535±2	1553±4
2	1.89	4.20	9.49	0.42	95.18	0.0960±2	183.91±3	3.542±10	0.2676±4	0.64	1537±4	1528±2	1548±4
3	0.86	3.52	5.92	0.57	57.89	0.0972±7	1.537±2	3.622±29	0.2703±5	0.56	1554±12	1542±3	1571±13

Примечание. ^a изотопные отношения, скорректированные на бланк и изотопный состав Pb из когенетичных галенитов (ссылка); Rho – коэффициент корреляции ошибок $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ – $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; Pbc – общий Pb; Pbt – обычный Pb. Величины ошибок (2σ) соответствуют последним значащим цифрам после запятой.

и 1 пг для U. Обработка полученных в ходе экспериментов данных осуществлялась в программах “PbDat” [10] и “ISOPLOT” [11]. При расчёте возраста использованы общепринятые значения констант распада U [12]. Для коррекции избыточного обычного Pb использованы опубликованные данные об изотопном составе свинца в когенетичных везувиану галенитов [5]. Все ошибки приведены на уровне 2σ.

Содержание U в изученном везувиане изменяется в пределах 5.36–9.49 мкг/г, доля обыкновенного свинца (Pbc/Pbt) не превышает 0.57 (табл. 1). Везувиан характеризуется незначительной (1.1–1.8%) возрастной дискордантностью, средняя величина его возраста ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) составляет 1551 ± 15 млн лет (СКВО = 6.3). Несколько более древнее значение возраста ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) везувиана одной из микронавесок (№ 3, табл. 1, рис. 3) указывает на возможное присутствие незначительной доли унаследованной древней компоненты свинца, влияние которой не удалось полностью “нивелировать” введением поправки на известный изотопный состав свинца сосуществующих галенитов. Среднюю величину возраста ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 1550 ± 6 млн лет (СКВО = 0.77), рассчитанную для везувиана, характеризующегося наименьшей дискордантностью (№ 1, 2, табл. 1, рис. 3) можно рассматривать в качестве оценки его возраста.

Данные рентгеноструктурного анализа (обнаружено 28 слабых рефлексов, нарушающих правила погасания пр. гр. $P4/nnc$)

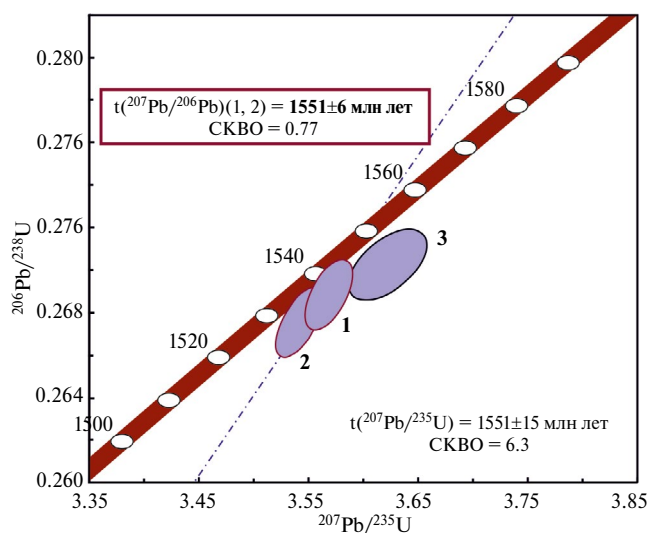


Рис. 5. Диаграмма с конкордией для везувиана из метасоматитов рудопрооявления Хопунваара. Номера точек соответствуют порядковым номерам в таблице 1.

везувиана из рудопроявления Хопунваара свидетельствуют о высокотемпературном режиме его образования 550–800°C [13, 14]. Это также подтверждается наличием замещения по схеме $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ в позиции O10 (рис. 4 а) в каналах структуры [15] и внедрением Al^{3+} в тетраэдрическую позицию T1 за счёт замещения OH групп (рис. 4 б). Возможность вхождения Be в МГВ наиболее ожидаемо в T1-позицию, в таком случае заселённость данной позиции составит ($\square_{0.66}\text{Be}_{0.44}$), что соответствует 1.76 к.ф. или 1.60 мас. %. Для низкотемпературного везувиана с температурой кристаллизации ниже 400°C эта позиция вакантна (рис. 4 в). Таким образом, температурный интервал 550–800°C соответствует условиям режима процессов скарнообразования [16].

Полученная в результате U–Pb (ID-TIMS)-геохронологических исследований оценка возраста везувиана из метасоматитов рудопоявления Хопунваара (1550 ± 6 млн лет) в пределах погрешности совпадает с возрастом образования скарновых пород Питкярантского рудного района — 1539 ± 9 млн лет [17] и согласуется с интервалом проявления трёх первых магматических импульсов внедрения Салминского батолита — 1538 ± 1 – 1547 ± 2 млн лет [18].

Это свидетельствует о надёжности геохронологических данных, полученных с помощью везувиана, и указывают на его высокий потенциал в качестве нового минерала-геохронометра для рудоносных контактово-реакционных пород.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ № 23-77-01051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rolf L. Romer Vesuvianite — New Tool for the U–Pb Dating of Skarn Ore Deposits // *Mineralogy and Petrology*. 1992. 46: 331–341.
2. Qin-Di Wei, Ming Yang, Rolf L. Romer, Hao Wang, Yue-Heng Yang, Zi-Fu Zhao, Shi-Tou Wu, Lie-Wen Xie, Chao Huang, Lei Xu, Jin-Hui Yang, Fu-Yuan Wu. In situ U–Pb geochronology of vesuvianite by La-SF-ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2022. 37. P. 69–81.
3. Yu Zhang, Shuling Song, Pete Hollings, Dengfeng Li, Yongjun Shao, Huayong Chen, Lianjie Zhao, Sandra Kamo, Tingting Jin, Lingling Yuan, Qingquan Liu, Shaocong Chen. In-situ U–Pb geochronology of vesuvianite in skarn deposits // *Chemical Geology*. 2022. 612. 121136.
4. Langzhang Xing, Jintang Peng, Yuanjun Lv, Yanwen Tang, Jianfeng Gao. Vesuvianite: A potential U–Pb geochronometer for skarn mineralization - case study of tungsten and tin deposits in South China // *Chemical Geology*. 2022. 607. 121017.
5. Ларин А. М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.
6. Agilent Technologies. CrysAlis CCD and CrysAlis RED // Oxford Diff. Ltd, Yarnton, Oxfordsh. 2014
7. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem*. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
8. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* 2009. 42. 339–341.
9. Стифеева М. В., Сальникова Е. Б., Арзамасцев А. А., Котов А. Б., Гроздев В. Ю. Кальциевые гранаты как источник информации о возрасте щелочно-ультраосновных интрузий Кольской магматической провинции // *Петрология*. 2020. Т. 28. № 1. С. 72–84.
10. Ludwig K. R. PbDat for MS-DOS, version 1.21 U.S. Geological Survey Open-File Report 88–542. 1991. 35 p.
11. Ludwig K. R. Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // *Berkeley Geochronology Center Special Publications*. 2003. V. 4. 70 p.
12. Steiger R. H., Jäger E. Subcommission on geochronology: 865 conventions of the use of decay constants in geo- and cosmochemistry // *Earth and Planetary Science Letters*. 1977. V. 36. P. 359–362.
13. Allen F. M., Burnham C. W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // *Can. Mineral.* 1992. V. 30. P. 1–18.
14. Паниковровский Т. Л., Яковенчук В. Н., Кривовичев С. В. Рентгенодифракционный метод оценки температуры кристаллизации везувиана // *Записки РМО*. 2023. Т. 152. № 2. <https://doi.org/10.31857/S0869605523020041>
15. Galuskin E. V., Galuskin I. O., Dzierżanowski P. Chlorine in vesuvianites // *Miner. Pol.* 2005. 36. 51–61.
16. Britvin S. N., Antonov A. A., Krivovichev S. V., Armbruster T., Burns P. C., Chukanov N. V. Fluorovesuvianite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{O}(\text{F}, \text{OH})_9$, a new mineral species from Pitkaranta, Karelia, Russia: Description and crystal structure // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 1371–1380.
17. Amelin Yu., Larin A. U–Pb and Sm–Nd zircon and garnet geochronology of skarn formation associated

with rapakivi granite magmatism: an example of the Pitkaranta ore district, south-eastern Karelia / Anorthosites, Rapakivi Granites and Related Rocks. IGCP 290 and 315. Abstr. Montreal. Canada. 1994. P. 1.

18. *Amelin Yu., Larin A. M., Tucker R. D.* Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications of magmatic evolution // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. 127. P. 353–368.

VESUVIANITE — A NEW MINERAL FOR U–PB DATING OF ORE DEPOSITES

**M. V. Stifeeva^{a, #}, T. L. Panikorovskii^b, A. M. Larin^a, E. B. Salnikova^a,
Corresponding Member of the RAS A. B. Kotov^a, V. V. Bortnikov^a**

^a*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
Saint-Peterburg, Russian Federation*

^b*Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences,
Apatity, Russian Federation*

[#]*E-mail: stifeeva.maria@yandex.ru*

The results of U–Pb (ID-TIMS) geochronological studies of vesuvianite from ore-bearing metasomatites of Khopunvaara (Pitkyaranta ore district, Northern Ladoga region) are presented. The resulting age estimate (1550 ± 6 MA) within the error in agreement with the age of formation of ore-bearing skarns genetically related to the rapakivi granites of the Salma batholith. This indicates the possibility of using vesuvianite as a U–Pb mineral-geochronometer, including for ore-bearing contact-reaction rocks.

Keywords: Pitkyaranta Ore District, U–Pb (ID-TIMS), vesuvianite, rapakivi, Salma batholith