

УДК 550.93:552.13

## НОВЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ U–Pb-ВОЗРАСТА КАССИТЕРИТА МЕТОДОМ ID-TIMS НА ПРИМЕРЕ ПИТКЯРАНТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЛОВА

© 2020 г. Н. Г. Ризванова<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН А. Б. Кузнецов<sup>1,\*</sup>

Поступило 28.05.2019 г.

После доработки 04.07.2019 г.

Принято к публикации 06.07.2019 г.

Разработана и применена новая методика полного разложения касситерита, которая позволяет определять возраст этого минерала U–Pb-методом с использованием изотопного разбавления (ID-TIMS). Этот способ позволяет существенно повысить точность определения возраста и расширить круг объектов, способных дать прямую информацию о возрасте рудных залежей олова. Высокоточный возраст касситерита ( $1539.5 \pm 0.9$  млн лет) из Питкярантского месторождения Северного Приладожья доказывает, что формирование рудных залежей олова генетически связано с внедрением гранитов рапакиви Салминского массива.

*Ключевые слова:* касситерит, U–Pb-геохронология, ID-TIMS, месторождения олова, Балтийский щит

DOI: 10.31857/S2686739720030159

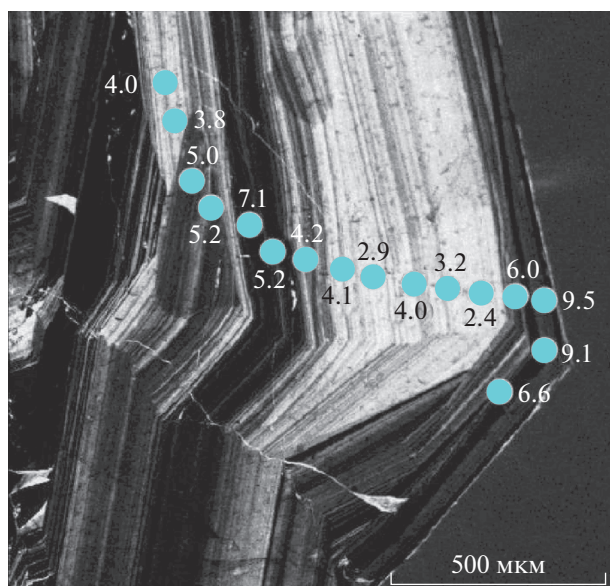
В большинстве случаев возраст рудообразования определяется по косвенным данным: 1) датированием рудоносных горных пород; 2) определением возрастной “вилки” между возрастом рудовмещающих и перекрывающих/секущих пород; 3) датированием минералов, находящихся в парагенетической ассоциации с минералами руд. В последнем случае минеральные парагенезисы метасоматических пород могут быть не связаны с этапом рудогенеза. Поэтому прямое датирование непосредственно рудных минералов является наиболее предпочтительным для определения возраста месторождений. Однако существуют трудности прямого датирования руд из-за отсутствия минералов, пригодных для определения возраста традиционными изотопными методами. Набор рудных минералов, используемых для датирования U–Pb-методом, сравнительно узок. Это урановые минералы, такие как уранинит, настуран, а также некоторые титанаты урана и уран-содержащие танталониобаты. В этой работе впервые представлена усовершенствованная методика определения возраста касситерита методом изотопного разбавления (ID-TIMS).

Касситерит  $\text{SnO}_2$  является главным источником олова начиная с бронзового века до настоя-

щего времени. Этот минерал распространен в виде кристаллов в пегматитовых жилах и колломорфном состоянии в вулканических лавах, а также в качестве второстепенного или аксессуарного минерала в редкометалльных гранитах и полиметаллических месторождениях. Касситерит обладает устойчивой кристаллической структурой, в которой  $\text{U}^{4+}$  (ионный радиус  $0,73 \text{ \AA}$ ) изоморфно замещает  $\text{Sn}^{4+}$  (ионный радиус  $0,71 \text{ \AA}$ ) [1]. Большой ионный радиус  $\text{Pb}^{2+}$   $1,21 \text{ \AA}$  [2], затрудняет его вхождение в кристаллическую решетку касситерита. Минерал обладает высокой плотностью ( $6,9\text{--}7,0 \text{ г/см}^3$ ) и кристаллической структурой, чрезвычайно устойчивой к химическим и гидротермальным воздействиям. Относительно высокая ( $0,5\text{--}50 \text{ мкг/г}$ ) концентрация U в касситерите делает его пригодным в качестве U–Pb-геохронометра.

Впервые U–Pb-датирование касситерита было проведено ID-TIMS методом в 1992 г. [3]. Авторы проанализировали два образца касситерита из оловорудного месторождения Зааиплац, связанного с гранитами Бушвельдского комплекса (Южная Африка), и из месторождения Бейтанг-Айланд (Индонезия). Образцы растворялись в 12,3-молярном растворе HCl при  $200^\circ\text{C}$  в течение 48–72 ч, при этом только менее 5% касситерита было переведено в раствор, даже после дополнительной обработки концентрированной кислотой. Однако полученные возрасты хорошо соотносились с возрастными рудоносных гранитов.

<sup>1</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия  
Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
\*E-mail: antonbor9@mail.ru



**Рис. 1.** Катодолюминесцентное изображение зон роста касситерита в образце СПГ II из скарна Питкярантского рудного района (Старое рудное поле), темные линии соответствуют более высокому содержанию урана и железа (фото Л.А. Неймарка).

Позднее, через 15 лет, китайские исследователи использовали такую же методику разложения при датировании касситерита из Sn-полиметаллического месторождения провинции Хунань Южного Китая [4]. В обоих работах датирование касситеритов проводилось по частично разложенным навескам образцов, что могло привести к искажению полученных возрастов.

Развитие метода лазерной абляции (LA-ICP MS) позволило не разлагать касситерит [5–7], а при вычислении возраста использовать диаграмму  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ – $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  Терра-Вассербурга. Непременным условием применения этого метода для датирования любых минералов и касситерита, в частности, является наличие доступного сертифицированного стандарта. Китайские исследователи предложили использовать в качестве стандарта касситерит, возраст которого был ранее определен методом ID-TIMS [5].

Л.А. Неймарк и соавт. [8, 9] усовершенствовали U–Pb-метод LA-ICP MS датирования касситерита, используя образцы с необычайно низким содержанием Th и низким Th/U отношением. Изотоп  $^{208}\text{Pb}$ , измеренный в касситерите, в большинстве случаев является нерадиоогенным и может быть использован для оценки содержания обыкновенного свинца в образце. Как следствие, возраст касситерита может быть рассчитан в координатах  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Для расчета корректирующего фактора Л.А. Неймарк использовал изотопный состав свинца в древнем (около

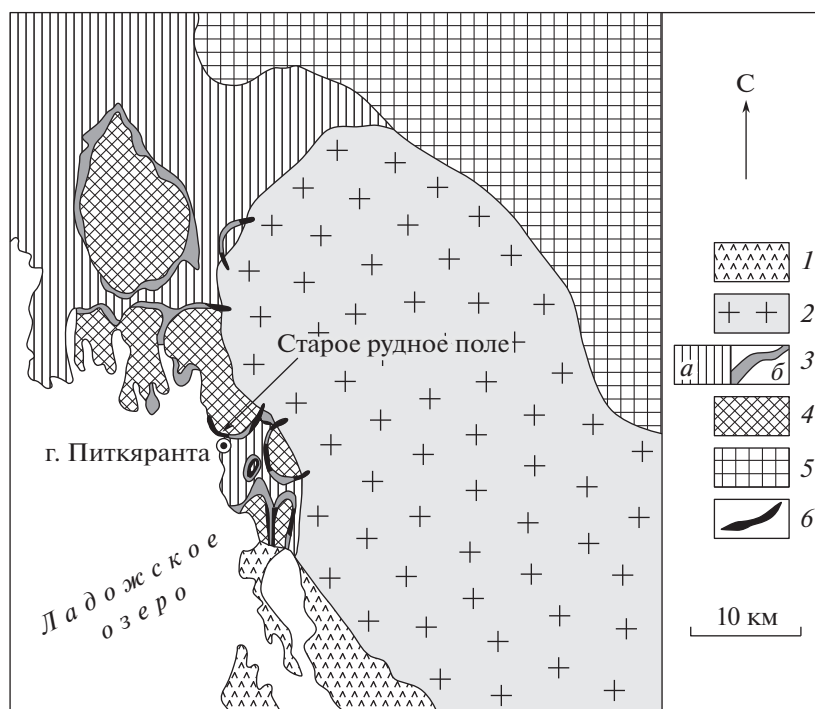
1.5 млрд лет) касситерите с низким содержанием Th из Питкярантского месторождения в Северном Приладожье (рис. 1). Этот касситерит был использован им в каждой аналитической сессии как стандарт. В результате Л.А. Неймарк и соавт. получили возрасты оловорудных месторождений различных генетических типов в интервале от 2.06 млрд лет и до 20 млн лет.

Существенным недостатком метода LA-ICP MS является ограничение по размеру анализируемых кристаллов касситерита – более 100 мкм. Таким образом, мелкозернистые оловянные руды, а тем более колломорфные руды, типа “деревянистое олово”, не могут быть датированы методом LA-ICP MS. Кроме того, ошибки определения возраста этим методом нередко превосходят ошибки метода ID-TIMS, что затрудняет определение последовательности стадий рудообразования. Еще одно важное преимущество метода ID-TIMS – отсутствие необходимости в использовании внешнего стандарта. Именно эти факторы заставили некоторые лаборатории продолжить работы по созданию методики полного разложения касситерита.

Приступив к работе с касситеритами, мы, также как первые исследователи, столкнулись с проблемой его полного разложения. В результате кислотной обработки различными реактивами (HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, HF) при 220°C не происходило даже обесцвечивания касситерита, не говоря уже о полном разложении. Поэтому первые результаты U–Pb-датирования касситеритов были получены по выщелокам [10].

Нами была поставлена задача добиться полного разложения касситерита. Для постановки методики был выбран касситерит из скарна Питкярантского рудного района в Северном Приладожье (рис. 2). Это месторождение включает 20 крупных залежей олова, которое добывалось с начала XIX века. Выбор этого объекта определялся хорошей геологической изученностью района и наличием реперных датировок рудоносных пород: Sm–Nd-возраст минералов из скарнов и апоскарновых грейзенов –  $1546 \pm 28$  млн лет и  $1492 \pm 25$  млн лет соответственно [11]; U–Pb-возраст гранатов и цирконов из скарнов –  $1538 \pm 9.5$  и  $1537 \pm 3.5$  млн лет соответственно [12].

В результате многочисленных экспериментов, проведенных с касситеритом (обр. СПГ II), удалось подобрать условия для его полного разложения. Первоначально из этого образца были взяты две навески (6.66 и 5.56 мг). Перед химической обработкой касситерит тщательно растирался в яшмовой ступке. Затем одна из навесок (точка 1) обрабатывалась смесью 2-нормальной HCl и 2-нормальной HNO<sub>3</sub> при нагревании на плитке в течение 30 мин, а вторая при тех же условиях в течение 2 ч (точка 2). Эта процедура позволила уда-

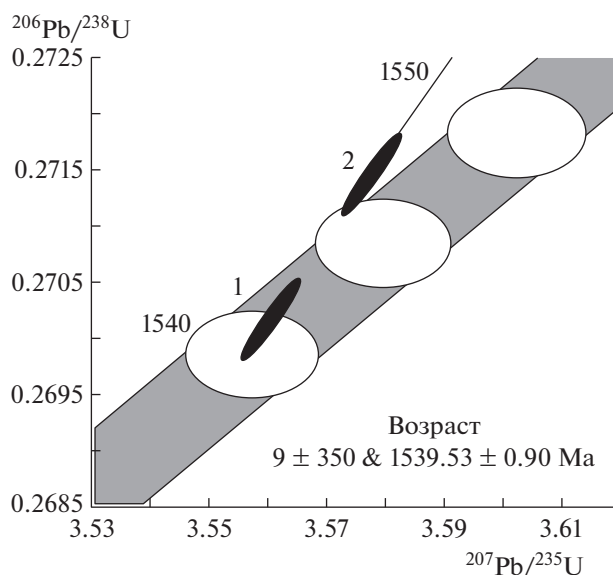


**Рис. 2.** Геологическая схема Северного Приладожья и место отбора образца касситерита из скарнов в Питкярантском рудном районе (Старое рудное поле). 1 – вулканогенно-осадочные породы иотния (салминская свита), 2 – граниты рапакиви Салминского батолита (1547–1530 млн лет), 3 – палеопротерозойские метаморфические породы свекофеннской складчатой области (а – сортавальская и б – ладожская серии), 4 – купола гнейсогранитов, 5 – Карельский кратон, 6 – скарновые рудные залежи Питкярантского рудного района.

лить фракцию со значительным количеством обыкновенного свинца. Далее оставшаяся часть образца дважды промывалась очищенной H<sub>2</sub>O в течение 15 мин при нагревании на плитке. Эта процедура привела к многократному повышению измеренного отношения <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, что необходимо для более точного и правильного вычисления возраста (рис. 3, табл. 1). Затем образец разлагался в концентрированной HCl при температуре 235°C в металлической бомбе с тефлоновым вкладышем в течение 2–5 сут. В результате обработки происходило полное разложение образца касситерита. Последующие эксперименты показали, что повышение температуры до 240°C приводит к полному разложению образцов касситерита в течение 24 ч.

Для определения содержания свинца и урана методом изотопного разбавления использовался смешанный трассер <sup>235</sup>U/<sup>208</sup>Pb. Хроматографическое выделение Pb и U проводилось по стандартной методике А. Мане в Vg-форме и последующим выделением U на ионообменной смоле UTEVA. Применение данной методики выделения свинца и урана из касситеритов, в отличие от методики Т. Кроу, использованной в работах [3, 4], позволило повысить чистоту выделения Pb и U и тем самым существенно улучшить качество измерений. Лабораторное загрязнение составля-

ло 0.025–0.05 нг Pb. Измерение изотопного состава Pb и U проводились на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON T1.



**Рис. 3.** Диаграмма с конкордией для касситерита СПГ II из скарна Питкярантского рудного района (Старое рудное поле).

**Таблица 1.** Изотопные U–Pb-данные для касситеритов из образца СПГ II из скарна Питкярантского рудного района, Северное Приладожье

№	Содержание мкг/г		Изотопные отношения					Возраст, млн лет			
	Pb	U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	Th/U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
1	7.5	28.9	3945	390.89	40.551	3.56025	0.27015	0.0032	1541.6	1540.7	1539.5 ± 0.6
2	6.0	22.8	2170	221.23	37.773	3.57739	0.27145	0.0041	1548.2	1544.5	1539.6 ± 0.67

Примечание: 1 – нагревание на плите 30 мин, 2 – нагревание на плитке 2 ч. Для изотопных отношений Rho = 0.95. Погрешность определения Pb/U отношений – 0.12% (2σ).

Содержание U в изученном касситерите составило 22.8–28.9 мкг/г, а свинца – 6.0–7.5 мкг/г. Измеренное отношение <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb в образцах оказалось очень высоким – 2170–3945, а отношение <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb – низким 37.773–40.551 (табл. 1). На графике <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U–<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U две фигуративные точки формируют кластер с конкордантным возрастом 1539.5 ± 0.9 млн лет (рис. 3).

Полученный возраст согласуется с опубликованными данными о возрасте рудоносных скарнов Питкярантского рудного поля [11, 12]. Образование касситерита совпадает с этапом внедрения гранитов рапакиви Салминского батолита, рвушего мрамора палеопротерозойской сортавальской серии [13]. Новый точный возраст касситерита исключает модель доскарнового этапа оруденения, выделенного на основе Re–Os-возраста молибденита из олово-полиметаллических руд (1800 ± 25 млн лет), а также показывает значительный (около 50 млн лет) временной отрыв от этапа формирования грейзенов в Питкярантском районе [11]. Таким образом, новая методика для обеспечения ID-TIMS-датирования касситерита открывает возможности для определения возраста формирования рудного олова.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.М. Ларину за предоставленный образец касситерита.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19–05–00223).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Morgan M., Petr C., Ron C. Exsolution of Zirconian-Hafnian Wodginite from Manganoan-Tantalian Cassiterite, Annie Claim #3 Granites Pegmatite, Suotheastern Manitoba, Canada // *Can. Mineral.* 2000. V. 38. P. 685–694.
- Shannon R.D. Revised Effective Ionic and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Cryst.* 1976. V. 32. P. 751–767.
- Gulson B.L., Jones M.T. Cassiterite: Potential for Direct Dating of Mineral Deposits and a Precise Age for the Bushveld Complex Granites // *Geology.* 1992. V. 20. P. 355–358.
- Yuan Sh., Peng J., Hu R., et al. A Precise U–Pb Age on Cassiterite from the Xianghualing Tin-Polymetallic Deposit (Hunan, South China) // *Mineral. Deposita.* 2008. V. 43. P. 375–382. <https://doi.org/10.1007/s00126-007-0166-y>
- Yuan Sh., Peng J., Hao Sh., et al. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U–Pb Geochronology of Cassiterite in the Giant Furong Tin Deposit, Hunan Province, South China: New Constraints on the Timing of Tin-Polymetallic Mineralization // *Ore Geology Reviews.* 2011. V. 43. P. 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.08.002>
- Zhang D., Peng J., Coulson I., et al. Cassiterite U–Pb and Muscovite <sup>40</sup>Ar–<sup>39</sup>Ar Age Constraints on the Timing of Mineralization in the Xuebaoding Sn-W-Be Deposit, Western China // *Ore Geology Reviews.* 2014. V. 62. P. 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.04.011>
- Zhang R., Lehmann B., Selmann R., et al. Cassiterite U–Pb Geochronology Constrains Magmatic-Hydrothermal Evolution in Complex Evolved Granite Systems: The Classic Erzgebirge Tin Province (Saxony and Bohemia) // *Geology.* 2017. V. 45. № 12. P. 1095–1098. <https://doi.org/10.1130/G39634.1>
- Neymark L., Holm-Denoma C.S., Larin A.M., N.G. Rizvanova. Reliable LA-ICPMS U–Pb Dating of Cassiterite without an Independent Age Standard. // *Goldschmidt Conference, Paris, France, August 13–18. 2017.* P. 317.
- Neymark L., Holm-Denoma C.S., Moscati R.J. In Situ LA-ICPMS U–Pb Dating Cassiterite without a Known-age Matrix-matched Reference Material: Examples from Worldwide Tin Deposits Spanning the Proterozoic to the Tertiary // *Chemical Geology.* 2018. V. 483. P. 410–425. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.03.008>
- Ризванова Н.Г., Скублов С.Г., Черемазова Е.В. Возраст гидротермальных процессов в Центрально-Иберийской зоне (Испания) по данным U–Pb датирования касситерита и апатита // *Зап. Горного института.* 2017. Т. 225. С. 275–283. <https://doi.org/10.18454/PMI.2017.3.275>
- Larin A., Neymark L., Amelin Yu. Relation of the Mineralization in the Pitkaranta Ore District to the Salmi

- Batholite //In: Haapala I., Ramo O., Salonsaari P., Geol.Surv., Finland Guide. 1991. V. 33. P. 42–45.
12. *Amelin Yu., Larin A., Tucker R.* Chronology of Multi-phase Emplacement of Salmi Rapakivi Granite-anorthosite Complex, Baltic Shield: Implications for Magmatic Evolution // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 353–368.
13. *Ларин А.М.* Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука. 2011. 402 с.
14. *Ризванова Н.Г.* Касситерит как U–Pb геохронометр для датирования рудных месторождений. // *Мат. VII Российской конференции по изотопной геохронологии.* 5–7 июня 2018 г. Москва. С. 276–278.

## A NEW APPROACH TO ID-TIMS U–PB DATING OF CASSITERITE ON EXAMPLE OF THE PITKÄRANTA TIN DEPOSIT

N. G. Rizvanova<sup>a</sup> and Corresponding Member of the RAS A. B. Kuznetsov<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: antonbor9@mail.ru*

A new technique for the complete dissolution of cassiterite has been developed and applied. It makes it possible to determine the age of the cassiterite by U–Pb isotope dilution (ID-TIMS). This method allows significantly to improve the accuracy of determinate age and expand the range of objects that can provide direct information about the age of ore tin deposits. The high-precision age of cassiterite ( $1539.5 \pm 0.9$  Ma) from the Pitkäranta deposit in the North Ladoga region proves that the tin ore is genetically associated with the intrusion of rapakivi granites of the Salminsky massif.

*Keywords:* cassiterite, U–Pb geochronology, ID-TIMS, tin deposit, Baltic shield