

УДК 550.93:548.4:550.9

РЕНТГЕНОВСКАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МИКРОТОМОГРАФИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ И СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ Sm–Nd-ДАТИРОВАНИЯ РУДОГЕНЕЗА

© 2023 г. П. А. Серов^{1,*}, Р. И. Кадыров², А. О. Калашников¹

Представлено академиком РАН С.В. Кривовичевым 08.09.2022 г.

Поступило 08.09.2022 г.

После доработки 05.10.2022 г.

Принято к публикации 31.10.2022 г.

Проведено микротомографическое изучение внутреннего строения сульфидных минералов из рудных разновидностей пород двух промышленных месторождений Арктической зоны РФ – вкрапленной руды Пильгуярвинского Cu–Ni-месторождения Печенги и рудных габброноритов платиноносного Федорово-Панского комплекса (Кольский полуостров). Показано, что все изученные образцы сульфидов имеют однородную структуру без явных дефектов или силикатных включений размером более 1 мкм. Отсутствие в сульфидах силикатных микровключений размером более одного микрометра позволяет предполагать изоморфную форму нахождения редкоземельных элементов (РЗЭ) в сульфидах и в некоторой степени устраняет дискуссионную проблему влияния микровключений на результаты Sm–Nd-изотопно-геохронологических исследований сульфидов. Присутствие силикатных микровключений более мелкого (10–500 нм) размера с высокой долей вероятности не способно контролировать общий бюджет РЗЭ в сульфидном минерале. Вывод об отсутствии значимого влияния микровключений на получаемые возрасты подтверждается результатами Sm–Nd-датирования с использованием сульфидов из тех же минеральных навесок: Sm–Nd-возрасты руд Пильгуярвинского Cu–Ni-месторождения составили 1965 ± 87 млн лет; рудных габброноритов Федорово-Панского комплекса – 2482 ± 61 млн лет, что находится в хорошем соответствии с датировками, полученными ранее с использованием иных изотопных систем (U–Pb, Re–Os).

Ключевые слова: рентгеновская компьютерная микротомография, сульфиды, минеральные включения, РЗЭ, Sm–Nd-возраст, геохронология, рудогенез

DOI: 10.31857/S2686739722601855, EDN: SVYOPD

С накоплением новых знаний о поведении и фракционировании химических элементов в природных процессах, совершенствованием аналитической техники и методик изотопно-геохронологических исследований, постулируемые ранее возможности и ограничения некоторых актуальных изотопных систем подвергаются пересмотру в сторону расширения областей их использования. В частности, область применения Sm–Nd-системы за последние десятилетия вышла далеко за пределы классического датирования древних основных пород и слагающих их минералов. В настоящее время активно ведутся работы по использованию самарий-неодимовой системы рудных минералов (сульфидов) для датирования золоторудных и

Cu–Ni–PGE-месторождений, а получаемые результаты предполагают достаточно оптимистичную перспективу этого метода [2, 4, 6, 7, 14, 16, 17]. Многие исследования, связанные с изучением эволюции рудно-магматических систем, как правило, не обходятся без изотопно-геохронологических методов. Полученные результаты вносят большой вклад в познание рудогенерирующих процессов и источников рудных компонентов и позволяют вплотную подойти к построению генетических моделей месторождений.

Однако, несмотря на успешное использование Sm–Nd-метода при датировании рудных минералов, некоторые вопросы остаются дискуссионными. Например, одной из главных проблем при Sm–Nd-датировании сульфидных минералов является обоснование формы нахождения РЗЭ в сульфидном минерале. В разное время разными исследователями предлагались несколько гипотез нахождения редкоземельных элементов (РЗЭ) в сульфидах: изоморфное замещение главных катионов в решетке [3, 15], силикатные микровклю-

¹Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*E-mail: serov@geoksc.apatity.ru

чения с определенным составом РЗЭ [11, 13], нахождение РЗЭ в дефектах кристаллической решетки минерала [8], сорбция легких РЗЭ на его поверхности [3] и флюидные включения с наследованием состава РЗЭ из рудонесущего расплава [7, 20]. В совокупности анализ современных представлений позволяет предполагать, что силикатные включения являются лишь частью общего баланса РЗЭ в сульфидных минералах, а редкоземельный состав сульфида, по-видимому, отражает состав рудообразующего флюида [17]. Исследования по изучению разделения РЗЭ между сульфидными минералами и материнским расплавом или силикатными жидкостями подтверждают эту гипотезу [12, 17, 19]. Наиболее дискуссионным является вопрос влияния силикатных включений внутри сульфидных минералов на результат их Sm–Nd-датирования – если исследуемый сульфид содержит большое количество включений, то полученная изотопно-геохронологическая информация может быть искажена, а установленный возраст не будет соответствовать возрасту самого сульфида. Согласно методике пробоподготовки [4, 17], чтобы минимизировать влияние силикатных включений перед проведением масс-спектрометрического анализа, вручную под бинокулярным микроскопом проводится тщательная доочистка мономинеральной фракции (общей массой 150–200 мг), в итоге состоящая из сульфидов без видимых включений. Однако, ввиду непрозрачности анализируемых сульфидных минералов, оптические методы не позволяют контролировать отсутствие включений во внутреннем объеме минерала.

В настоящей работе основной целью проведенных исследований является изучение внутреннего строения сульфидных минералов с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии (КТ-исследования) для определения возможных включений внутри сульфида. Для исследований были выбраны несколько зерен сульфидных минералов размером около 100 мкм из мономинеральных навесок, отобранных из вкрапленной руды Пильгуйярвинского месторождения Печенги и из рудных габброноритов Нижнего расслоенного горизонта платиноносного Федорово-Панского комплекса. Сульфидные минералы извлекались из тех же навесок, которые использовались для определения Sm–Nd-возраста пород и руд этих месторождений.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

КТ-исследования. Для проведения томографического изучения использовалась микро- и нанофокусная исследовательская рентгеновская система для компьютерной томографии “General Electric” V|tomeX S 240 (Германия). Методика и

характеристики рентгеновской системы более детально приведены в работах [9, 10].

Съемка образцов производилась с помощью нанофокусной трубки при напряжении 90 кВ, силе тока 100 мА. Условия съемки для каждого образца подстраивались оператором отдельно в зависимости от плотностных характеристик минералов, слагающих образец. В результате исследования получается объемное (трехмерное) изображение, каждому вокселю которого присваивается значение рентгеновской плотности, измеряемое в условных единицах шкалы линейного ослабления излучения по отношению к воздуху (для данной исследовательской системы она изменяется от 0 до 65 535 единиц). Визуальным отображением является шкала оттенков серого цвета.

Для томографических исследований пород разрешение съемки для всех образцов составило 770–900 нм. Значения погрешности метода определяются величиной разрешения: пустоты меньших размеров не определяются. Также к незначительным ошибкам в расчете объемов может приводить наличие вокселей с переходными рентгеноплотностными характеристиками при переходе от воздуха к скелету породы. В данном исследовании к пустотам строго отнесены лишь воксели, имеющие рентгеноплотностные значения, наиболее близкие к значениям воздуха.

Sm–Nd-метод. Измерения изотопного состава неодима и концентраций Sm и Nd проводились в Центре Коллективного Пользования ГИ КНЦ РАН (г. Апатиты) на 7-канальном твердофазном масс-спектрометре “Finnigan-MAT” 262 в статическом двухленточном режиме с использованием ренийевых и танталовых лент. Изотопные отношения были нормализованы по отношению $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Ошибки определения отношения $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ составили 0.3%, изотопного состава Nd в индивидуальном анализе – 0.003%, и до 0.01% для минералов с низкими концентрациями неодима и самария (сульфиды). Холостое внутрилабораторное загрязнение по Nd – 0.3 нг, по Sm – 0.06 нг. Точность определения концентраций неодима и самария $\pm 0.5\%$. Более детальное описание методик химической пробоподготовки и масс-спектрометрического анализа приведено в работе [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

В пределах комплекса Печенги (возраст 1.98 млрд лет [5, 18]) была исследована вкрапленная руда Пильгуйярвинского Cu–Ni-месторождения, которое расположено в центральной части Восточного рудного узла Печенгско-Алларченского рудного района [4, 5]. Центральное рудное тело, откуда была отобрана проба вкрапленной руды, является наиболее крупным на месторож-

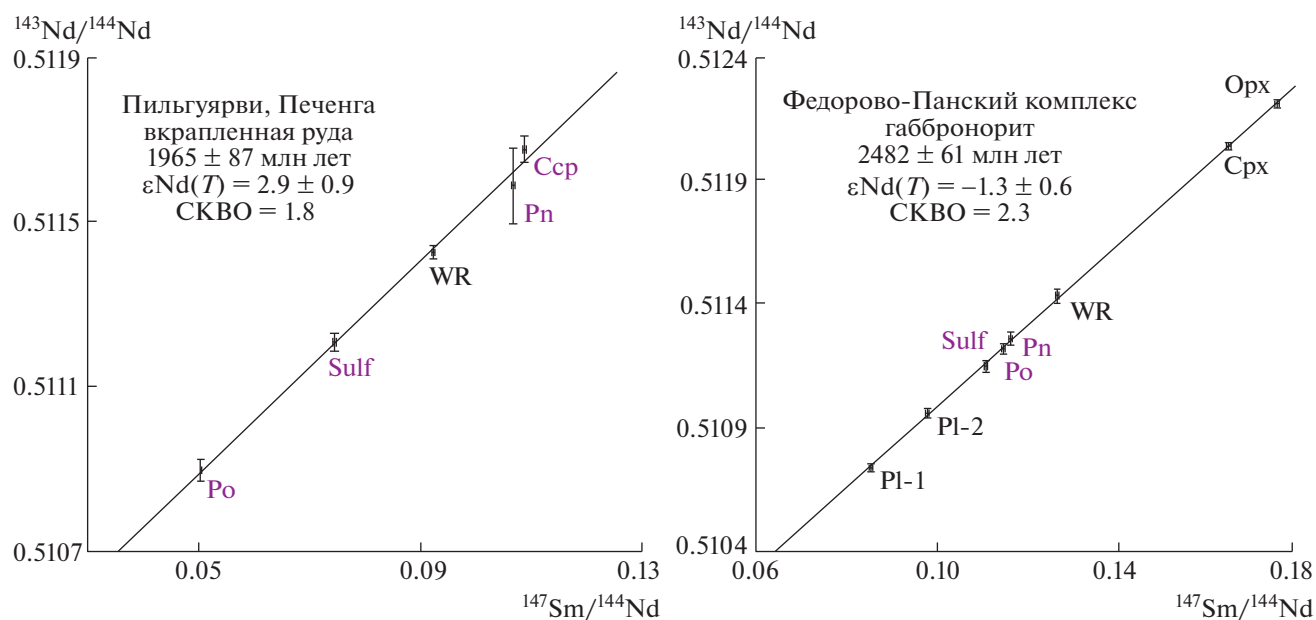


Рис. 1. Минеральные Sm–Nd-изохроны для вкрапленных руд месторождения Пильгуярви (Печенга) и габброноритов расслоенного Федорово-Панского комплекса. Красным обозначены сульфидные минералы. WR – порода в целом, Po – пирротин, Pn – пентландит, Csp – халькопирит, Sulf – смесь сульфидов.

дении. В пределах палеопротерозойского платиноносного Федорово-Панского комплекса (возраст 2.53–2.45 млрд лет [2, 14]) были проанализированы рудные габбронориты из Нижнего расслоенного горизонта, к которому приурочена Pt–Pd-минерализация, одна из наиболее значимых в промышленном плане [14]. Более подробная информация о геологическом строении упомянутых месторождений приводится в работах ([1, 2, 4, 5, 14, 17, 18] и ссылки в них).

Для вкрапленной руды Пильгуярвинского Cu–Ni-месторождения Sm–Nd-минеральная изохрона по породе в целом, халькопириту, пирротину, пентландиту и смесовой фракции сульфидов соответствует возрасту 1965 ± 87 млн лет (рис. 1, табл. 1), который согласуется с ранее полученными U–Pb- (1985 ± 10 млн лет) и Re–Os- (1970 ± 45 млн лет) возрастными данными для этих пород [5, 18]. Близкий возраст подтверждает в данном случае синхронность процессов породо- и рудообразования.

Из рудных габброноритов Нижнего расслоенного горизонта Федорово-Панского комплекса наряду с породообразующими пироксенами и плагиоклазами были проанализированы чистые монофракции пирротина, пентландита и смесовая фракция сульфидов. Минеральная Sm–Nd-изохрона для габброноритов соответствует возрасту 2482 ± 61 млн лет (рис. 1, табл. 1), который в пределах ошибок согласуется с ранее установленным U–Pb-возрастом 2476 ± 9 млн лет [1].

В целом измеряемые при масс-спектрометрическом анализе концентрации неодима и самария в сульфидах не превышают долей ppm [4, 6, 17], что подтверждается нашими измерениями (табл. 1), поэтому влияние возможных включений во внутреннем объеме сульфидных минералов на баланс РЗЭ становится критичным.

С целью исследования внутреннего строения сульфидных минералов методом рентгеновской компьютерной томографии было проведено изучение 5 образцов сульфидов: зерна халькопирита (№ 1, 2; Пильгуярвинское месторождение), пирротина № 3, 4 и пентландита № 5 из габброноритов Федорово-Панского комплекса (табл. 2).

Для каждого образца получены рентгеномографические срезы образца в трех плоскостях пространства и трехмерная визуализация (рис 2). Образцы имеют однородную структуру без явных дефектов или рентгеноплотных включений. В образцах № 1, 3 и 5 отмечаются отдельные небольшие трещины в периферийной части.

Разрешение съемки для всех образцов составило 770–900 нм (0.77–0.90 мкм). Это дает основание уверенно предполагать отсутствие силикатных включений крупнее 1 микрона. Зная объем исследованных образцов сульфидных минералов (табл. 2), нетрудно посчитать, что вероятные силикатные включения субмикронного размера могли бы занимать относительный объем не более 0.00025% каждое, что при наличии даже десятков таких включений пренебрежимо мало и не может значимо влиять на суммарный бюджет

Таблица 1. Результаты Sm–Nd-изотопных исследований пород и минералов Пильгуярвинского и Федорово-Панского комплексов

	Концентрация, мкг/г		Изотопные отношения		T_{DM} , млн лет	$\epsilon_{Nd}(T)$
	Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		
Вкрапленная руда, Пильгуярвинское месторождение						
WR	0.259	1.700	0.0922	0.511824 ± 14	2160	+2.9
Ccp	0.040	0.222	0.1086	0.511993 ± 47		
Pn	0.042	0.238	0.1065	0.511966 ± 91		
Po	0.183	2.181	0.0503	0.511396 ± 27		
Sulf	0.088	0.717	0.0744	0.511406 ± 20		
Габбронорит, Федорово-Панский комплекс						
WR	1.044	4.99	0.1263	0.511441 ± 10	2967	–1.0
Po	0.029	0.153	0.1144	0.511217 ± 21		
Pn	0.008	0.042	0.1160	0.511259 ± 23		
Pl-2	0.378	2.339	0.0977	0.510957 ± 19		
Pl-1	0.325	2.302	0.0853	0.510738 ± 17		
Opx	4.75	16.44	0.1747	0.512203 ± 7		
Cpx	2.54	9.35	0.1641	0.512033 ± 9		
Sulf	0.022	0.120	0.1106	0.511143 ± 20		

РЗЭ сульфидов, даже при условии высоких содержаний РЗЭ в таком включении. С другой стороны, не исключается присутствие более мелких, размером 10–500 нм, включений. Однако влияние таких микровключений, по-видимому, должно быть еще менее значительным. Дополнительным аргументом может служить результат предварительного исследования отдельных зерен из “грязной” (отбракованные минералы, непригодные для Sm–Nd-анализа) монофракции сульфидных минералов в обратно-отраженных электронах (BSE): основными минералами силикатных включений в такой фракции являются минералы материнских пород – пироксены (орто- и клинопироксены), амфиболы и кварц – имеющие невысокие концентрации РЗЭ (до пер-

вых ppm [4]). С учетом минимального размера силикатных включений в чистой сульфидной монофракции и тщательной предварительной доочистки перед проведением изотопного анализа, вклад таких возможных включений в сумму РЗЭ является ничтожным.

Таким образом, проведенные исследования показали, что все изученные образцы сульфидных минералов однородны и не имеют в своем внутреннем объеме значимых включений с размерами более микрона. Это свидетельствует о том, что влияние примесных включений в данных образцах не способно значительно исказить изотопно-геохронологические данные, что подтверждается результатами Sm–Nd-датирования с использованием сульфидов из тех же навесок. Полученные возрасты хорошо согласуются с датировками на основе других изотопных систем (U–Pb, Re–Os). Отсутствие заметных флюидных или минеральных включений в изученных зернах, а также сходимость результатов датирования, позволяет с большой долей уверенности принять гипотезы, что РЗЭ изоморфно входят в структуру минерала и/или находятся в дефектах кристаллической решетки [3, 8, 15]. Присутствие микровключений более мелкого размера (10–500 нм) с высокой долей вероятности не способно контролировать общий бюджет РЗЭ в сульфидном минерале. Этот постулат выходит за рамки данных исследований, но открывает перспективу дальнейшего изучения с использованием электронной техники высокого разрешения. Сохранение же сорбированных РЗЭ на поверхности сульфидов в

Таблица 2. Значения объемов изученных образцов

№	Минерал, объект	Объем, мм ³
1	Халькопирит, Пильгуярвинское месторождение	0.0004
2	Халькопирит, Пильгуярвинское месторождение	0.0010
3	Пирротин, Федорово-Панский комплекс	0.0007
4	Пирротин, Федорово-Панский комплекс	0.0013
5	Пентландит, Федорово-Панский комплекс	0.0006

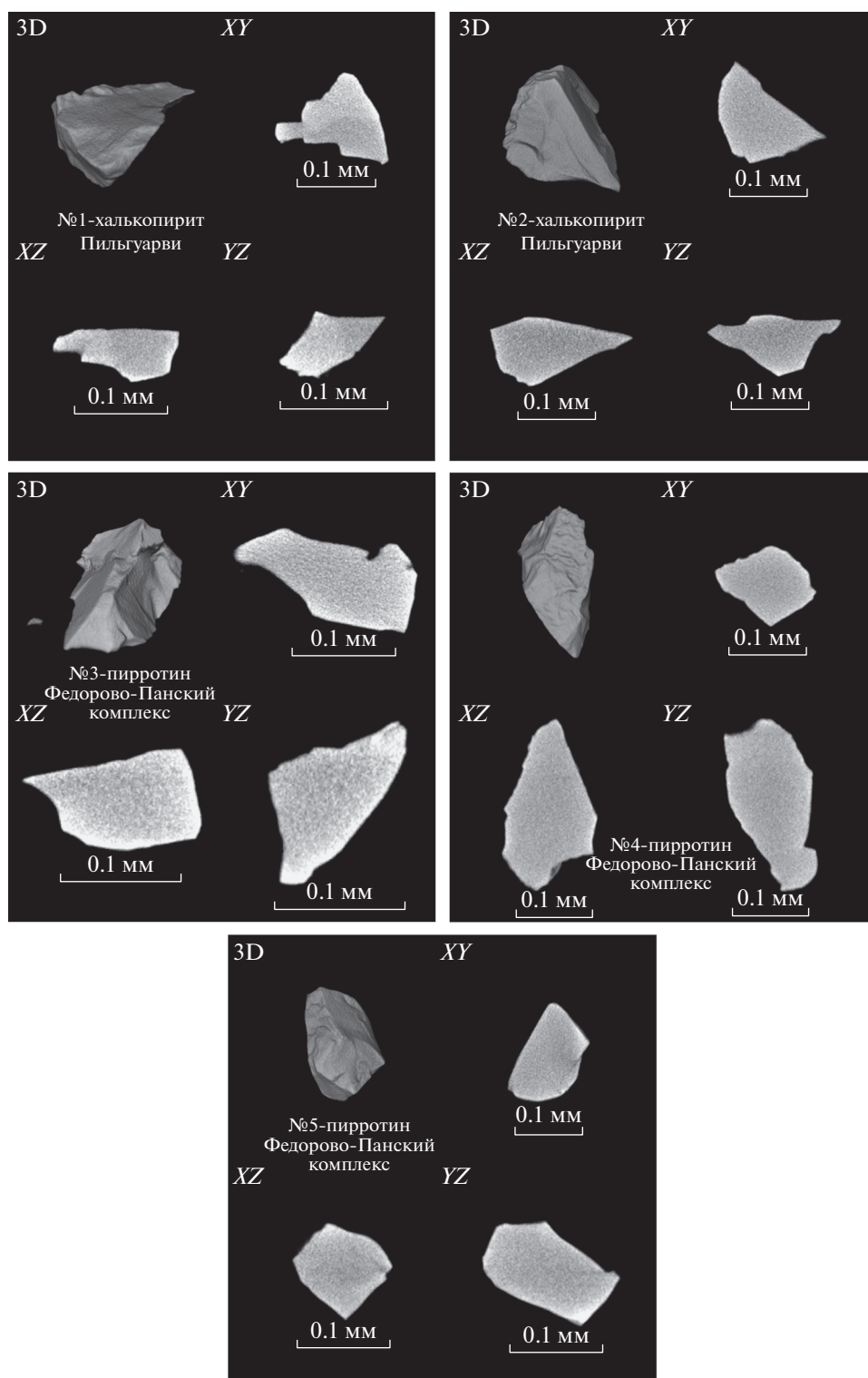


Рис. 2. Ортогональные рентгенплотностные срезы образцов и трехмерная визуализация изученных образцов. Образцы № 1, 2 – халькопирит из вкрапленной руды Пильгуярвинского месторождения, образцы пирротина № 3, 4 и пентландита № 5 из габброноритов Федорово-Панского комплекса.

течение сотен миллионов лет представляется маловероятным. Проведенные исследования обосновывают перспективность использования суль-

фидов для Sm–Nd-датирования рудогенеза в промышленно значимых рудных комплексах, позволяя получать ценную изотопно-геохроно-

логическую информацию для дальнейших металлогенических построений и расширения перспектив развития минерально-сырьевых комплексов регионов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность двум анонимным рецензентам, замечания которых позволили улучшить первоначальный вариант рукописи. За помощь при подготовке проб для проведения аналитических исследований авторы благодарны О.Г. Шерстениковой, О.В. Придановой, Н.А. Екимовой.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках тем НИР Ги КНЦ РАН № 0226-2019-0053 и № 0226-2019-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баянова Т.Б.* Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. С.-Пб.: Наука. 2004. 174 с.
2. *Баянова Т.Б., Рундквист Т.В., Серов П.А., Корчагин А.У., Карпов С.М.* Палеопротерозойский Федорово-Панский расслоенный ЭПГ-комплекс северо-восточной части Арктического региона Балтийского щита: новые U–Pb (по бадделеиту) и Sm–Nd (по сульфидным минералам) данные // ДАН. 2017. Т. 472. № 1. С. 52–56.
3. *Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В.* Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // ДАН. 2003. Т. 389. № 5. С. 672–676.
4. *Серов П.А., Екимова Н.А., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П.* Сульфидные минералы – новые геохронометры при Sm–Nd датировании рудогенеза расслоенных мафит-ультрамафитовых интрузий Балтийского щита // Литосфера. 2014. № 4. С. 11–21.
5. *Смолякин В.Ф., Лохов Д.К., Скублов С.Г., Сергеева Л.Ю., Сергеев С.А.* Палеопротерозойский рудоносный габбро-перидотитовый комплекс Кеулик-Кенирим (Кольский регион) – новое проявление ферропикритового магматизма // Геология рудных месторождений. 2018. Т. 60. № 2. С. 164–197.
6. *Aibai A., Deng X., Pirajno F., Han S., Liu W., Li X., Chen X., Wu Y., Liu J., Chen Y.* Origin of ore-forming fluids of Tokuzbay gold deposit in the South Altai, northwest China: Constraints from Sr–Nd–Pb isotopes // Ore Geol. Rev. 2021. V. 134. 104165.
7. *Bai Z.J., Zhong H., Hu R.Z., Zhu W.G.* Early sulfide saturation in arc volcanic rocks of southeast China: Implications for the formation of co-magmatic porphyry-epithermal Cu–Au deposits // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2020. V. 280. P. 66–84.
8. *Chen G., Shao W., Sun D.* Genetic mineralogy of gold deposits in Jiaodong region with emphasis on gold prospecting. Chongqing Publishing House, Chongqing. 1989. 452 p.
9. *Kadyrov R., Glukhov M., Statsenko E., Galiulin B.* Enigma of ferruginous inclusions in Permian evaporites // Arab. J. Geosci. 2020. V. 13. 1058.
10. *Kadyrov R., Statsenko E., Galiulin B.* The porous space structure of domanik shales in the east of Russian plate // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2018. V. 18. № 1.4. P. 907–914.
11. *Kong P., Deloule E., Palme H.* REE-bearing sulfide in Bishunpur (LL3.1), a highly unequilibrated ordinary chondrite // Earth Plan. Sci. Lett. 2000. V. 177. P. 1–7.
12. *Lodders K.* An experimental and theoretical study of rare-earth-element partitioning between sulfides (FeS, CaS) and silicate and applications to enstatite achondrites // Meteoritics and Planetary Science. 1996. V. 31. P. 149–166.
13. *Mao G., Hua R., Gao J., Li W., Zhao K., Long G., Lu H.* Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinchuan gold deposit, Jiangxi Province, China // J. Rare Earths. 2009. V. 27. P. 1079–1087.
14. *Mitrofanov F.P., Bayanova T.B., Ludden J.N., Korchaгин A.U., Chashchin V.V., Nerovich L.I., Serov P.A., Mitrofanov A.F., Zhiron D.V.* Origin and Exploration of the Kola PGE-bearing Province: New Constraints from Geochronology / Ore Deposits: Origin, Exploration, and Exploitation / Edited by *Sophie Decree and Laurence Robb* // Geophysical Monograph Series. Wiley. 2019. P. 3–36.
15. *Morgan J.W., Wandless G.A.* Rare earth element distribution in some hydrothermal elements: evidence for crystallographic control // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. P. 973–980.
16. *Ni Z.-Y., Chen Y.-J., Li N., Zhang H.* Pb–Sr–Nd isotope constraints on the fluid source of the Dahu Au–Mo deposit in Qinling Orogen, central China, and implication for Triassic tectonic setting // Ore Geology Reviews. 2012. V. 46. P. 60–67.
17. *Serov P.A., Bayanova T.B.* The Sulfide/Silicate Coefficients of Nd and Sm: Geochemical “Fingerprints” for the Syn- and Epigenetic Cu–Ni–(PGE) Ores in the NE Fennoscandian Shield // Minerals. 2021. V. 11. 1069.
18. *Walker R.J., Morgan J.W., Hanski E.J., Smolkin V.F.* Re–Os systematics of early proterozoic ferropicrites, Pechenga Complex, northwestern Russia: Evidence for ancient ¹⁸⁷Os-enriched plumes // Geochim. et Cosmochim. Acta 1997. V. 61. P. 3145–3160.
19. *Wohlert A., Wood B.J.* Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2017. V. 205. P. 226–244.
20. *Zeng Z., Ma Y., Yin X., Selby D., Kong F., Chen S.* Factors affecting the rare earth element compositions in massive sulfides from deep-sea hydrothermal systems // Geochim. Geophys. Geosyst. 2015. V. 18. P. 1541–1576.

X-RAY COMPUTED MICROTOMOGRAPHY OF SULFIDE MINERALS: MICROINCLUSION STUDIES AND IMPLICATIONS FOR ORE GENESIS Sm–Nd DATING

P. A. Serov^{a, #}, R. I. Kadyrov^b, and A. O. Kalashnikov^a

^a*Geological Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russian Federation*

^b*Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation*

[#]*E-mail: serov@geoksc.apatity.ru*

Presented by Academician of the RAS S.V. Krivovichev September 8, 2022

A microtomographic study of the internal structure of sulfide minerals from ore varieties of rocks of two industrial deposits of the Arctic zone of the Russian Federation – disseminated ore of the Pilgjarvi Cu–Ni deposit of Pechenga and ore gabbro-norites of the platinum-bearing Fedorovo-Pansky complex (Kola Peninsula) was carried out. It is shown that all studied sulfide samples have a homogeneous structure without obvious defects or silicate inclusions larger than 1 μm . The absence of silicate microinclusions larger than one micron in sulfides suggests an isomorphic form of REE occurrence in sulfides and, to some extent, eliminates the debatable problem of the influence of microinclusions on the results of Sm–Nd isotope-geochronological studies of sulfides. The presence of smaller (10–500 nm) silicate microinclusions is highly likely to be unable to control the total REE budget in a sulfide mineral. The conclusion about the absence of a significant effect of microinclusions on the obtained ages is confirmed by the results of Sm–Nd dating using sulfides from the same mineral samples: the Sm–Nd ages of the ores of the Pilgjarvi Cu–Ni deposit were 1965 ± 87 Ma; ore gabbro-norites of the Fedorovo-Pansky complex – 2482 ± 61 Ma, which is in good agreement with the dates obtained earlier using other isotopic systems (U–Pb, Re–Os).

Keywords: X-ray computed microtomography, sulfides, mineral inclusions, REE, Sm–Nd age, geochronology, ore genesis