



Геология

УДК 550.42

ВОЗРАСТ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЦЕНТРАЛЬНО-ИБЕРИЙСКОЙ ЗОНЕ (ИСПАНИЯ) ПО ДАННЫМ U-Pb ДАТИРОВАНИЯ КАССИТЕРИТА И АПАТИТА

Н.Г.РИЗВАНОВА¹, С.Г.СКУБЛОВ¹, Е.В.ЧЕРЕМАЗОВА²

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

² Mineral Exploration Network Ltd., Кардифф, Великобритания

Результаты изотопно-геохимического исследования методом ступенчатого растворения PbLS касситерита из грейзенов, расположенных в массиве гранитов Логросан (Центрально-Иберийская зона, Испания), и апатита из гидротермальной кварц-апатитовой жилы в экзоконтакте массива гранитов свидетельствуют, что в обоих случаях в интервале 114-126 млн лет фиксируется гидротермальное событие, сопровождавшееся привнесением свинца. В пределах ошибки определения можно говорить об одном и том же возрасте около 120 млн лет, которому отвечает кристаллизация гидротермального апатита, образование примазок и микровключений в касситерите из грейзенов и проявление Au-As-Sb-Pb рудной минерализации, что требует дальнейшего подтверждения. Ксеногенный циркон из кварц-апатитовой жилы не реагирует на это сравнительно низкотемпературное гидротермальное событие ни появлением новых генераций (оторочек, участков перекристаллизации), ни переуравновешиванием U-Pb изотопной системы. Методом PbLS по заключительным выщелокам касситерита подтвержден возраст образования грейзенов около 305 млн лет, ранее определенный ⁴⁰Ar/³⁹Ar методом по мусковиту.

Ключевые слова: геохимия изотопов, метод ступенчатого растворения, U-Pb метод, Pb-Pb метод, Центрально-Иберийская зона, касситерит, апатит

Как цитировать эту статью: Ризванова Н.Г. Возраст гидротермальных процессов в Центрально-Иберийской зоне (Испания) по данным U-Pb датирования касситерита и апатита / Н.Г.Ризванова, С.Г.Скублов, Е.В.Черемазова // Записки Горного института. 2017. Т. 225. С. 275-283. DOI: 10.18454/PMI.2017.3.275

Введение и постановка задачи. Методы изотопной геохимии играют ключевую роль при исследовании природы гидротермальных процессов, решении вопросов времени рудообразования и источников минерального вещества. Датирование гидротермальных процессов основано на прямом датировании минералов гидротермального генезиса. Трудности его проведения заключаются, как правило, в сложной истории формирования датируемых объектов, неоднократном проявлении гидротермальных процессов, часто встречающемся нарушении замкнутости изотопных систем в минералах-геохронометрах, а также в довольно ограниченном наборе минералов, пригодных для датирования. Для определения возраста гидротермально-метасоматических процессов может быть использовано локальное U-Pb датирование кайм циркона, образованных в ходе этих процессов. Для низкотемпературных метасоматитов эффективно датирование Rb-Sr методом слюд и калиевых полевых шпатов ([2] и др.).

Новые перспективы решения проблемы датирования полихронных процессов появились с разработкой метода PbLS – определение изотопного возраста Pb-Pb методом по выщелокам ступенчатого растворения минералов [7, 18]. Свою эффективность метод ступенчатого растворения показал при датировании метаморфогенных минералов [1].

С методической точки зрения интересным объектом для датирования гидротермальных процессов являются разрабатываемые с бронзового века рудные объекты (Sn-W грейзены и фосфатные жилы), территориально приуроченные к гранитному массиву Логросан (Центрально-Иберийская зона, Юго-Западная Испания). Ранее U-Pb методом по циркону был определен возраст кристаллизации гранитов массива – 308 ± 1 млн лет [21]. Возраст грейзенизации, определенный Ar-Ar методом по мусковиту из измененных гранитов и жил с касситеритом, попадает в интервал 308-303 млн лет и согласуется с возрастом внедрения гранитов [16]. Другие определения возраста гидротермальных процессов в районе исследования отсутствуют. Наши попытки определить возраст метасоматитов (четыре пробы с различным минеральными парагенезисами) изохронными Rb-Sr и Sm-Nd методами, к сожалению, не оказались удачными, были получены эрохроны с крайне высокими значениями СКВО и погрешностью определения возраста.

В настоящей работе приводятся результаты датирования U-Pb и Pb-Pb методом ступенчатого выщелачивания касситерита из Sn-W рудных жил (грейзенов), развивающихся по гранитам

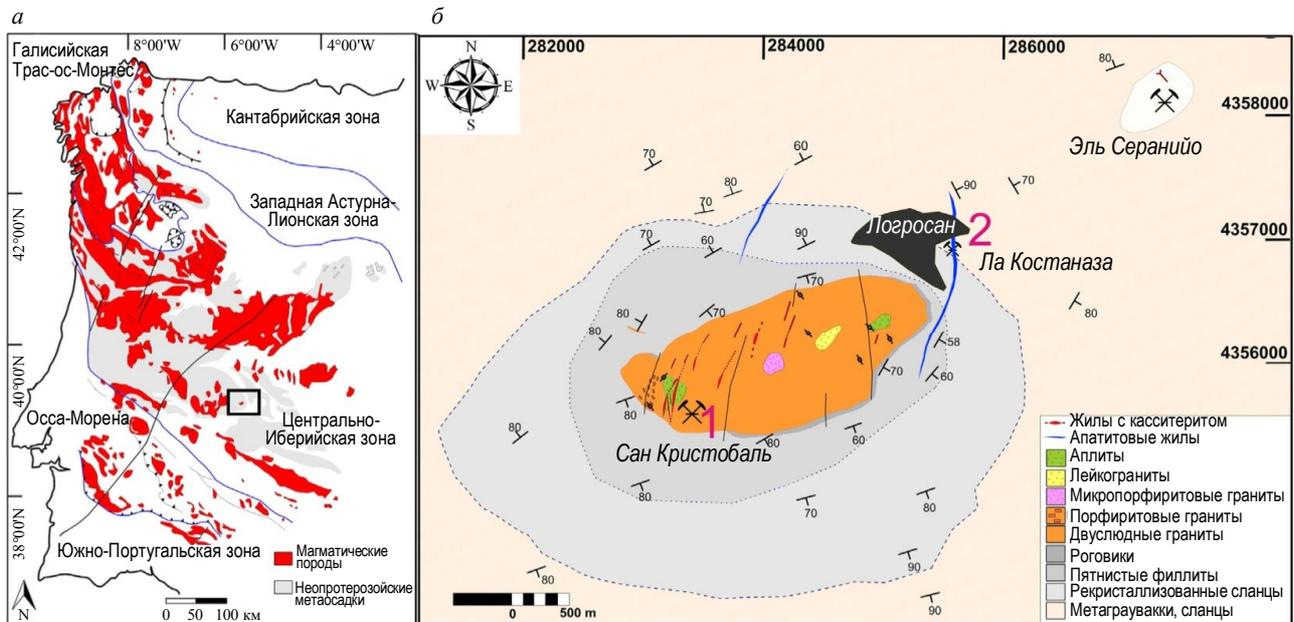


Рис. 1. Схема геологического строения Центрально-Иберийской зоны (а) и гранитного массива Логросан (б) по данным [8]. Молоточками отмечены места отбора образцов из кварц-касситеритовой жилы в грейзенах (1) и кварц-апатитовой жилы во вмещающих метаосадках (2)

массива Логросан и апатита из фосфатных жил, расположенных в контактовом ореоле массива Логросан в метаосадках докембрийского возраста. Кроме того, приводятся результаты локального датирования U-Pb методом циркона, выделенного из фосфатной жилы.

Геологическая характеристика. Район гранитного массива Логросан расположен в южной части Sn-W металлогенической провинции Европейских Варисцид (рис.1, а). Наиболее существенной характеристикой Центрально-Иберийской зоны является повсеместное внедрение гранитных интрузий высокоглиноземистого состава на последней стадии Вариссийского орогенеза. Вмещающие породы представлены метаосадочными толщами неопротерозойского возраста: метаграувакками, сланцами, кварцитами и, в меньшей степени, метапесчаниками. Интрузив Логросан (рис.1, б), также именуемый Сан Кристоаль по названию возвышенности, которую он слагает, представляет собой типичный гранитный купол небольшой площади (около 4 км² на поверхности), сложенный богатыми фосфором фтористыми двуслюдяными гранитами S-типа. Внедрение гранитов привело к образованию контактово-метаморфических изменений во вмещающих метаосадках, представленных внутренней зоной роговиков и внешней зоной пятнистых филлитов и хлоритовых сланцев [10].

Внутригранитный гидротермальный комплекс включает кварц-турмалиновые пегматитовые жилы и зоны грейзенизации мощностью 20-50 см в восточной части массива и секущие штокверки, включающие Sn-(W) минерализацию. Гидротермальные изменения вмещающих гранитов представлены мусковитизацией в интервале 2-10 см от контакта с жилами. Мощность измененных пород возрастает в штокверковых зонах, где имеет место интенсивная грейзенизация. Рудная минерализация в целом представлена касситеритом (первая, оксидно-силикатная стадия рудного процесса) и минералами второй, сульфидной стадии (арсенопиритом, станнином, сфалеритом, халькопиритом и другими) с незначительным количеством минералов танталит-колумбитового ряда и редко встречающимся вольфрамитом [8].

Во вмещающих измененных гранитах касситерит встречается в виде рассеянных гипидиоморфных кристаллов без включений других минералов (первая генерация). В кварцевых жилах касситерит образует зональные, хорошо ограненные дипирамидальные и столбчатые кристаллы (более 5 мм) с включениями сростков Nb-Ta рутила и колумбита (вторая генерация, рис.2, а).

Фосфатное месторождение Ла Костаназа (в настоящее время отработано, на месте выработки организован музей) локализовано в северо-восточной части контактового ореола гранитов массива Логросан (см. рис.1, б). Месторождение представляет собой отдельные кварц-апатитовые жилы и прожилки субвертикального залегания шириной от нескольких сантиметров

до 3 м, послужившие основой для выделения особого «иберийского» типа [10]. Большинство жил имеет изогнутые очертания, характерную штокверковую и брекчиевидную структуру (рис.2, б). Для вмещающих пород сланцево-грауваккового комплекса характерно окварцевание и доломитизация. Кварц часто образует хорошо ограненные друзы. Апатит в основном представлен белым радиально-волоконистым или коллоидным агрегатом – даллитом, спорадически встречается в виде хорошо ограненных белых призматических кристаллов (рис.2, в). Второстепенные минералы представлены сульфидами (арсенопиритом, халькопиритом, пиритом, марказитом), распространенными обычно на периферии кварц-апатитовых жил, каолинитом, кальцитом, Fe-Mg карбонатом и Fe-Mg оксидами.

Гидротермальный апатит месторождения характеризуется пониженным содержанием Mn, Y, REE, Th, U, Pb и высоким содержанием F (3-6 мас. %) и Sr (до 10 мас. % SrO), что отличает его от апатита магматического генезиса из гранитов массива Логросан, в котором среднее содержание SrO не превышает 0,01-0,12 мас. % ([10], данные авторов). Удлиненные зерна апатита почти всегда зональны – центральная часть обеднена Sr, внешняя обогащена, возможно, это является свидетельством вторичной перекристаллизации. Установлено, что апатит из обогащенных фосфором прослоев во вмещающих сланцах сланцево-грауваккового комплекса имеет содержание SrO 0,16-0,22 мас. %, что незначительно по сравнению с гидротермальным апатитом месторождения, а содержание REE и в магматическом апатите, и в апатите из метаосадков на порядок выше, чем в гидротермальном апатите [10]. Предполагается, что кварц-апатитовые жилы месторождения образованы за счет гидротермальной переработки апатита осадочного генезиса из сланцев и карбонатных прослоев (источник Sr для гидротермального апатита). В процессе длительной циркуляции гидротермальных флюидов произошел привнос Sr и вынос REE.

Температурный интервал остывания флюидов после образования фосфатных жил оценен в интервале 125-350 °С по результатам исследования флюидных включений в кварце, арсенопиритовый геотермометр позволил оценить пиковую температуру образования жил равной 440 °С [10]. Прямое датирование гидротермального апатита U-Pb методом ранее не проводилось из-за экстремально низкого содержания U и Th. Однако на основании ряда фактов было сделано предположение об отсутствии генетической и временной связи между образованием фосфатных жил и процессом внедрения гранитов массива Логросан. Была предположена приуроченность гидротермального апатита к мезозойскому периоду активизации с возрастом в интервале 201-120 млн лет. В это время в Центрально-Иберийской зоне повсеместно происходило образование F-Ва полиметаллических руд в схожих термальных условиях [10].

В Центрально-Иберийской зоне также известны Au-Sb рудопроявления. Проведенное геологоразведочной компанией Mineral Exploration Network Ltd. геохимическое опробование рыхлых отложений выявило контрастные аномалии по Sb и As, что позволило оценить масштаб минерализации. В ходе исследования образцов руды и зерен шлихового золота диагностированы галенит и сульфоантимониты свинца (буланжерит, джемсонит), а также включения аурустибита и сростания

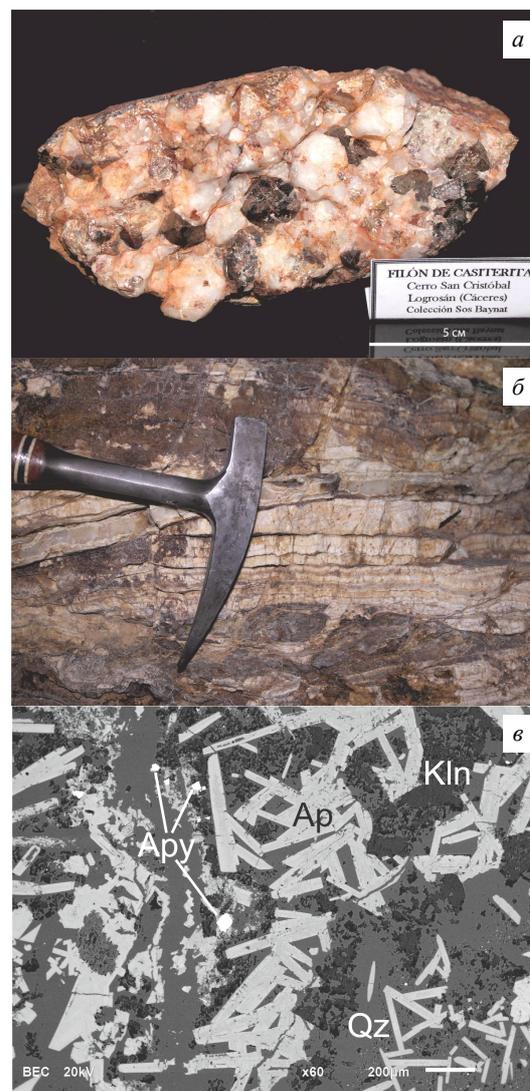


Рис.2. Внешний вид исследованных пород:
а – кварц-касситеритовая друза из грейзенов, образец из музея в пос. Логросан;
б – кварц-апатитовая жила в обнажении и под электронным микроскопом; в – изображение в обратно-отраженных электронах

субграфического (губчатого) золота с бертьеритом и окислами сульфосолей Sb и Pb, что дает основание предполагать парагенезис, включающий две стадии минералообразования: раннюю кварц-золото-антимонит-бертьеритовую и позднюю кварц-сульфосольную с аурустибитом [4, 17].

Результаты и их обсуждение.

Датирование касситерита. Касситерит, как и рутил, относится к одной группе минералов – группе рутила ($M^{4+}O_2$). Однако по сравнению с рутилом, который достаточно давно и успешно используется в качестве минерала-геохронометра, известно считанное количество работ, посвященных изотопному датированию касситерита как классическим методом TIMS, так и локальным методом LA-ICP-MS (см. обзор в [6]).

При изучении касситерита возникают сложности, связанные с трудностью химического разложения этого минерала при пробоподготовке, особенно это касается образцов «молодого» возраста [5, 9]. Авторы упомянутых работ предварительно отмывали образцы изучаемого касситерита в растворе 7M HCl или в смеси 7M HCl/7M HNO₃ для удаления значительного количества обыкновенного свинца. Эта процедура позволила существенно повысить отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$.

Известно, что большинство минералов является многофазной системой относительно распределения $Pb_{об}$ (обыкновенного) и $Pb_{рад}$ (радиогенного) в зонах роста, измененных участках минерала, которые возникли при воздействии наложенных процессов, а также из-за наличия микровключений минералов, захваченных при кристаллизации. Гетерогенные зоны касситерита по-разному реагируют на воздействие кислот, благодаря чему на разных ступенях растворения в растворе оказывается Pb с различным соотношением компонент $Pb_{об}$ и $Pb_{рад}$. Поэтому для получения дополнительной информации о распределении $Pb_{об}$ и $Pb_{рад}$ нами были проанализированы кислотные выщелоки, использованные для отмывания касситерита.

Аналитическая методика. Предварительно отмытые в ультразвуковой ванне кристаллы касситерита из образца жилы грейзенов S-1 были тщательно растерты. Проведены две серии экспериментов с последовательными выщелачиваниями касситерита различными растворами кислот при варьирующей продолжительности экспозиции (табл. 1).

Таблица 1

Результаты U-Pb изотопных исследований касситерита S-1

№ п/п	Условия обработки	Изотопные отношения			
		$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{238}U/^{204}Pb$
I серия; 110 мг					
1	L-1, 6N HCl, 60 °C, 2 ч	19,005 (0,06)	15,679 (0,09)	38,290 (0,12)	22,230 (0,37)
2	L-2, 4N HBr, 60 °C, 4 ч	19,716 (0,29)	15,806 (0,17)	38,626 (0,19)	69,033 (2,64)
3	L-3, 15N HNO ₃ , 60 °C, 48 ч	32,793 (1,20)	16,264 (0,92)	38,412 (0,92)	722,96 (1,98)
4	L-4, HF + HNO ₃ , 220 °C, 384 ч	517,37 (0,86)	41,510 (0,80)	38,422 (0,75)	Не опр.
II серия; 300 мг					
5	L-1, 3N HCl, 60 °C, 1 ч	18,966 (0,06)	15,663 (0,09)	38,253 (0,12)	21,730 (0,60)
6	L-2, 8N HBr, 60 °C, 2 ч	19,436 (0,07)	15,685 (0,09)	38,312 (0,12)	37,810 (0,35)
7	L-3, 15N HNO ₃ , 220 °C, 16 ч	25,941 (0,20)	16,016 (0,12)	38,373 (0,14)	275,90 (0,63)
8	L-4, 10N HCl, 220 °C, 256 ч	286,33 (0,78)	16,264 (0,92)	39,948 (0,34)	4997,5 (0,85)
9	L-5, HF + HNO ₃ , 220 °C, 528 ч	855,40 (0,55)	59,466 (0,49)	39,844 (0,42)	16709 (0,56)

Примечания. Изотопные отношения скорректированы на холостой опыт и фракционирование. В скобках приведена погрешность измерения ($\pm 2\sigma$) в процентах.

Растворы после каждой кислотной обработки собирались в бюксы, выпаривались, переводились в бромидную форму. Остатки дважды промывались водой, высушивались и использовались для следующей кислотной обработки.

В результате серии последовательных обработок навесок касситерита не было достигнуто полного разложения образца. Все выщелоки были использованы для определения изотопного состава свинца и после добавления смешанного индикатора ^{208}Pb - ^{235}U для определения содержания свинца и урана. Выделение Pb и U из касситерита проводилось на ионообменной смоле в HBr форме по методике [14] с последующим выделением U на смоле UTEVA. Лабораторное загрязнение при исследованиях не превышало 0,05 нг Pb.

Изотопные отношения свинца и урана были измерены на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON TI в лаборатории геохронологии и геохимии изотопов в ИГГД РАН. Расчеты изотопных отношений и U-Pb возраста касситерита были выполнены по стандартной методике с погрешностью измерения Pb/U отношений (2σ) по программам К.Ладвига [12, 13]. Следует обратить внимание, что правомерным использование выщелоков для рассмотрения U-Pb системы можно считать лишь при допущении, что растворение является конгруэнтным и фракционирования свинца и урана не происходит.

Результаты. Первые три выщелока в первой и во второй серии экспериментов имеют низкие $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отношения (в интервале 19,0-32,8, табл.1). Расчеты и построения проводились в координатах $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. При использовании для расчетов данных для выщелоков 1, 2, 3, 5 и 6 фигуративные точки образуют эрохрону с параметрами: возраст 126 ± 5 млн лет, СКВО = 179 (рис.3, а). Добавление данных по выщелоку 7 увеличивает ошибку определения возраста (129 ± 24 млн лет) и СКВО = 752, однако возрастной диапазон остается прежним.

Последующая кислотная обработка касситерита позволила получить выщелоки с более высоким содержанием радиогенного свинца ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отношение попадает в интервал 286-855). По данным для трех выщелоков 7, 8 и 9 (табл.1) в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ построена изохрона с возрастом 303 ± 3 млн лет (СКВО = 1,8, рис.3, б). Включение в расчет выщелока 4 увеличивает ошибку определения возраста (298 ± 47 млн лет, СКВО = 3,8). Высокая величина среднеквадратичного отклонения подтверждает наличие в касситерите не менее двух разновозрастных компонент радиогенного Pb.

Таким образом, в результате серии последовательных кислотных выщелачиваний касситерита удалось получить два значения возраста. Значение возраста 303 ± 3 млн лет можно приписать времени образования касситерита. Этот возраст согласуется с возрастом магматического циркона из гранитов массива Логросан 308 ± 1 млн лет [10] и с $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возрастом от 308 до 303 млн лет, определенным для мусковита из Sn-W рудоносных жил грейзенов, секущих граниты массива и содержащих исследованный нами касситерит [16].

По-видимому, в результате выщелачивания касситерита на трех первых стадиях кислотной обработки (табл.1) преимущественно удаляются внешние примазки и микровключения иных минеральных фаз, содержащие значительные количества обыкновенного свинца. Этот привнесённый в касситерит чужеродный свинец можно приписать второй (поздней) стадии гидротермальной активности с возрастом 201-120 млн лет, связанной с раннеюрским рифтингом и толеитовым магматизмом и приводящей к возникновению F-Ba-Pb-Zn рудных жил в пределах Центрально-Иберийской зоны [10]. Полученный по первым выщелокам для касситерита возраст 126 ± 5 млн лет попадает в указанный временной интервал.

Датирование апатита. Образец монофракции апатита Р-1 был отобран из свежего скола главной кварц-апатитовой жилы месторождения Ла Костаназа, секущей неопротерозойские метаосадочные породы. По классификации гидротермального апатита, предложенной в [10], исследованный нами апатит принадлежит к фибролитовой разновидности.

Аналитическая методика. Для изотопных исследований выделенный из образца Р-1 апатит был дополнительно дочищен под бинокляром. Отобрать зерна апатита, абсолютно свободные от

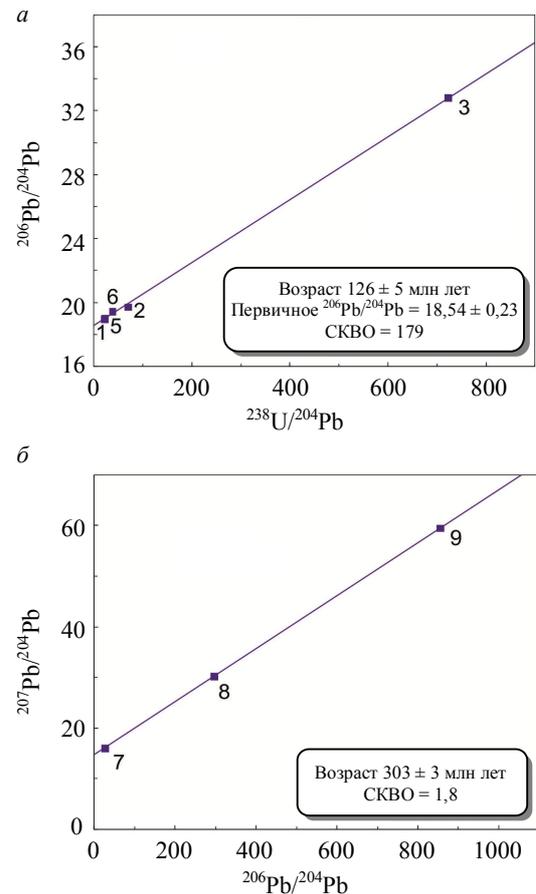


Рис.3. Результаты изотопно-геохимического исследования касситерита (S-1): а – график в координатах $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, первые выщелоки; б – график в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, последующие выщелоки. Размер значков не соответствует ошибкам измерения

включений, не удалось. Изотопный анализ Pb и U валовой навески апатита 1 (табл.2) показал в нем высокое содержание обыкновенного свинца ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 20,7$). Было принято решение применить ступенчатое выщелачивание для того, чтобы попытаться выделить Pb с различным соотношением компонент $\text{Pb}_{\text{об}}$ и $\text{Pb}_{\text{рад}}$. Для этого новая навеска апатита (I серия; 90 мг) была дважды обработана 3N HCl по 1 ч при температуре 20 °С. Первый выщелок не был промерен, для изотопного анализа использован второй выщелок. Третья навеска апатита (II серия; 143 мг) была подвергнута последовательному выщелачиванию при температуре 20°С в 1,5N HCl в течение 2 ч (выщелок 3) и 1 ч (выщелок 4). Следует отметить, что в результате многоступенчатого выщелачивания во всех сериях экспериментов навеску апатита не удалось растворить полностью, что говорит о его измененной структуре и наличии примесей микровключений. Проведенный микрозондовый анализ нерастворенного остатка показал, что он состоит из кварца и единичных зерен голяцита (алюмофосфата стронция).

Таблица 2

Результаты U-Pb изотопных исследований апатита P-1

№ п/п	Условия обработки	Изотопные отношения					206Pb/238U возраст, млн лет
		206Pb/204Pb ^a	207Pb/204Pb ^a	208Pb/204Pb ^a	238U/204Pb ^b	206Pb/238U ^b	
1	Вал апатита	20,696 (0,46)	15,775 (0,17)	39,523 (0,24)	59,480 (3,50)	0,01719 (6,70)	109,2 ± 6,8
I серия; 90 мг							
2	3N HCl, 20 °С, 1 ч	19,832 (0,22)	15,740 (0,13)	39,141 (0,17)	8,916 (4,12)	0,01779 (26,6)	108,7 ± 28
II серия; 143 мг							
3	1,5N HCl, 20 °С, 2 ч	20,656 (0,36)	15,764 (0,32)	39,373 (0,33)	52,466 (1,44)	0,01874 (6,80)	118,8 ± 6,8
4	1,5N HCl, 20 °С, 1 ч	20,324 (0,36)	15,790 (0,20)	39,229 (0,24)	35,034 (2,70)	0,01857 (9,25)	117,3 ± 9,4
5	Плагиоклаз	19,697 (0,54)	15,217 (0,02)	–	–	–	–

Примечания: а – изотопные отношения, скорректированные на холостой опыт и фракционирование; b – изотопные отношения, скорректированные на холостой опыт, фракционирование и обычный Pb.

Результаты. Результаты, полученные для апатита, отобранного для I и II серий экспериментов, представлены в табл. 2. Значимого различия в отношениях $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в выщелоках отмечено не было, поэтому был построен график в координатах $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис.4). По четырем точкам (вал и три выщелока апатита, табл. 2) возраст оценивается как 114 ± 8 млн лет (СКВО = 1,9). Большая величина среднеквадратичного отклонения указывает на то, что вал апатита достаточно гетероген и может содержать унаследованные компоненты. Полученное при расчете возраста первичное отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в апатите равно $19,680 \pm 0,049$.

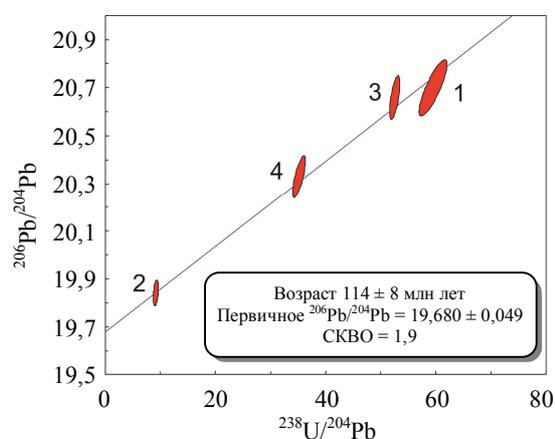


Рис.4. Результаты изотопно-геохимического исследования апатита (P-1) в координатах $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Эллипсы ошибок измерения соответствуют 2σ , включая погрешность константы распада

Проанализирован выделенный из образца апатитовой жилы плагиоклаз, изотопное отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в котором составило 19,697. Взятая на первичный состав свинца поправка позволила рассчитать возраст апатита по отношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, среднее значение по четырем точкам которого составило 114 млн лет (табл.2). Возраст, рассчитанный в координатах Тера – Вассербурга, составил 111 ± 12 млн лет (СКВО = 0,023).

Полученные результаты можно рассматривать как предварительные. Более приближенное к идеальному выделение монофракции апатита и использование предложенного подхода датирования с применением серии последовательных выщелачиваний могли бы существенно прояснить историю образования кварц-apatитовых жил. Тем не менее, предположение о мезозойском (201-120 млн лет), оторванном

во времени от становления гранитов массива Логросан, возрасте образования гидротермальных фосфатных жил, высказанное по ряду косвенных признаков в работе [10], находит независимое подтверждение PbLS методом датирования.

Датирование циркона. Из кварц-апатитовой жилы P-1 было выделено около 25 зерен и обломков зерен циркона, из них 15 – достаточно крупных для проведения датирования.

Аналитическая методика. Датирование циркона U-Pb методом проводилось в ЦИИ ВСЕГЕИ на ионном микрозонде SHRIMP-II по стандартным методикам [20]. Для выбора точек анализа использовались изображения зерен циркона в проходящем свете, в режиме катодolumинесценции (CL) и обратно-отраженных электронов. Содержание REE и редких элементов в цирконе определялось в точках, которые ранее были продатированы U-Pb методом (16 точек), на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН по методикам, приведенным в работах [3, 11]. Размер исследуемого участка минерала не превышал в диаметре 15-20 мкм; относительная ошибка измерения для большинства элементов составляла 10-15 %; порог обнаружения элементов в среднем равнялся 10 ppb. При построении спектров распределения REE состав циркона нормировался на состав хондрита CI [15]. Оценка температуры кристаллизации циркона выполнена с помощью термометра Ti-в цирконе [19].

Результаты. Зерна циркона в основном короткостолбчатые, с размером по длинной оси не более 100 мкм. Характерна четко выраженная ростовая осцилляционная зональность в темно-серых тонах в CL, реже отмечается секториальная зональность. Каких-либо явно выраженных кайм и оторочек, а также зон пере кристаллизации циркона не обнаружено.

На диаграмме с конкордией Тера – Вассербурга фигуративные точки циркона, выделенного из образца кварц-апатитовой жилы P-1, занимают по индивидуальным значениям $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возраста интервал от 550 до 915 млн лет (рис.5, а), одна точка циркона имеет возраст около 2016 млн лет. На диаграмме относительной распространенности $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возраста в цирконе отчетливо выделяется пик с отметкой около 610 млн лет (рис.5, б). По пяти точкам циркона, относящихся к этому пику, рассчитывается конкордантный возраст 606 ± 7 млн лет.

Ранее [21] при локальном датировании методом LA-ICP-MS циркона из гранитов массива Логросан для 40 % зерен был определен U-Pb возраст более древний, чем можно предполагать для гранитов Варисцид. Подавляющая часть ксеногенного, видимо захваченного из метаосадочного комплекса, который прорывали граниты массива, циркона показала возраст в интервале

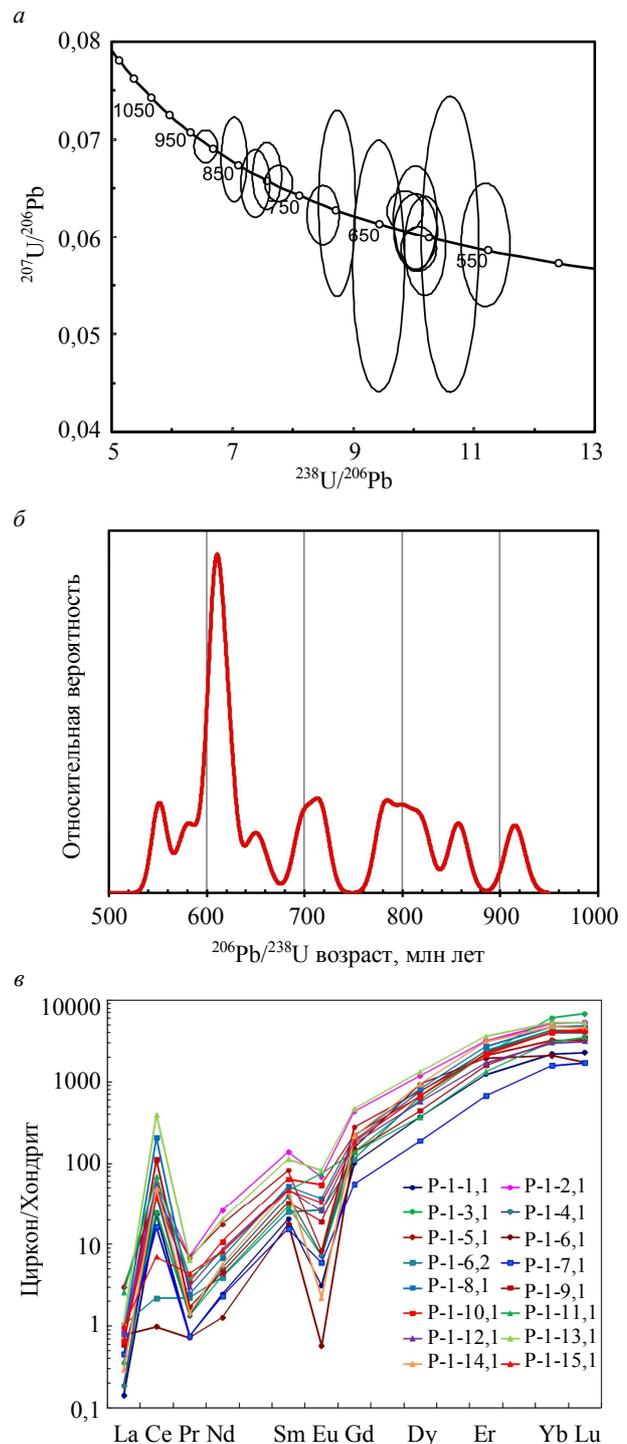


Рис.5. Результаты изотопно-геохимического исследования циркона (P-1): а – график с конкордией Тера – Вассербурга; б – вероятностный график для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ возраста; в – спектры распределения REE в цирконе



550-847 млн лет, по единичным зернам был получен палеопротерозойский возраст [21]. Сравнение спектров распределения возрастов для захваченного гранитами массива Логросан циркона и циркона из неопротерозойского метаосадочного сланцево-грауваккового комплекса (по многочисленным литературным источникам) показало их высокую степень соответствия. Примечательно, что в метаосадках явно преобладает циркон с возрастом около 600 млн лет (рис. 10 в работе [21]). Очевидно, что продатированный нами циркон из фосфатной жилы полностью является захваченным из вмещающих пород сланцево-грауваккового комплекса. Термальное событие с возрастом около 308 млн лет (внедрение гранитов) и последующие за ним гидротермальные процессы, фиксируемые PbLS методом, никак не отразились на U-Pb изотопной системе ксеногенного циркона неопротерозойского возраста, выделенного из кварц-апатитовой жилы.

Характер распределения REE в цирконе из фосфатной жилы соответствует его детритовой природе. Спектры распределения REE сильно дифференцированы с увеличением от легких к тяжелым REE при общем содержании REE в районе 1300 ppm, проявлены четко выраженные положительная Ce-аномалия и отрицательная Eu-аномалия (рис.5, в). Содержание Hf в цирконе в среднем составляет около 9000 ppm, Y – 2000 ppm, P – 400 ppm, Li – 17 ppm. Температура кристаллизации циркона, рассчитанная по термометру Ti-в цирконе [19], составляет в среднем 740 °C. Такие особенности состава циркона по редким элементам однозначно указывают на его коровое происхождение из кислых магматических расплавов. Геохимические характеристики не имеют следов каких-либо гидротермальных процессов, с которыми связано образование фосфатных жил.

Заключение. Таким образом, результаты изотопно-геохимического исследования методом ступенчатого растворения PbLS касситерита из грейзенов, расположенных в массиве гранитов Логросан (Центрально-Иберийская зона), и апатита из гидротермальной кварц-апатитовой жилы в экзоконтакте массива гранитов свидетельствуют, что в обоих случаях в интервале 114-126 млн лет фиксируется гидротермальное событие, сопровождавшееся привнесом свинца. В пределах ошибки определения можно говорить об одном и том же возрасте около 120 млн лет, которому отвечает кристаллизация гидротермального апатита, образование примазок и микровключений в касситерите из грейзенов и проявление Au-As-Sb-Pb рудной минерализации, что требует дальнейшего подтверждения. Ксеногенный циркон из кварц-апатитовой жилы не реагирует на это сравнительно низкотемпературное гидротермальное событие ни появлением новых генераций (оторочек, участков перекристаллизации), ни переуравновешиванием U-Pb изотопной системы. Методом PbLS по поздним выщелокам касситерита подтвержден возраст образования грейзенов около 305 млн лет, определенный $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методом по мусковиту [16].

Благодарность. Авторы благодарят О.Л.Галанкину, Е.С.Богомоллова (ИГГД РАН), С.Г.Симакина, Е.В.Потапова (ЯФ ФТИАН) и коллег из ЦИИ ВСЕГЕИ за проведение аналитических работ. Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.9248.2017/ВУ на 2017-2019 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Возможности и ограничения Pb-Pb датирования метаморфогенных минералов с применением метода ступенчатого растворения / О.А.Левченков, Н.Г.Ризванова, А.Ф.Макеев и др. // Геохимия. 2009. № 11. С. 1123-1137.
2. Изохронное Rb-Sr датирование процессов позднепалеозойского эпигермального рудогенеза на примере месторождения золота Кайрагач (Кураминский рудный район, Срединный Тянь-Шань) / И.В.Чернышев, В.А.Коваленкер, Ю.В.Гольцман и др. // Геохимия. 2011. № 2. С. 115-128.
3. Федотова А.А. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях / А.А.Федотова, Е.В.Бибикова, С.Г.Симакин // Геохимия. 2008. № 9. С. 980-997.
4. Черемазова Е.В. Минералого-геохимические особенности Au-Sb оруденения на участке Агихонкийо (Эстремадура, Испания) / Е.В.Черемазова, К.А.Новоселов, Ю.Л.Светлова // Региональная геология и металлогения. 2016. № 68. С. 100-107.
5. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) / S.Yuan, J.Peng, R.Hu et al. // Mineralium Deposita. 2008. Vol. 43. P. 375-382.
6. Cassiterite LA-MC-ICP-MS U/Pb and muscovite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tin deposits in the Tengchong-Lianghe tin district, NW Yunnan, China / X.-C.Chen, R.-Z.Hu, X.-W.Bi et al. // Mineralium Deposita. 2014. Vol. 49. P. 843-860.
7. Frei R. Single mineral Pb-Pb dating / R.Frei, B.S.Kamber // Earth and Planetary Science Letters. 1995. Vol. 129. P. 261-268.



8. Geology and gravity modeling of the Logrosán Sn–(W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain) / E.Chicharro, T.Martin-Crespo, D.Gomez-Ortiz et al. // *Ore Geology Reviews*. 2015. Vol. 65. P. 294-307.
9. *Gulson B.L.* Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld complex granites / B.L.Gulson, M.T.Jones // *Geology*. 1992. Vol. 20. P. 355-358.
10. Hydrothermal phosphate vein-type ores from the southern Central Iberian Zone, Spain: Evidence for their relationship to granites and Neoproterozoic metasedimentary rocks. E.Vindel, E.Chicharro, C.Villaseca et al. // *Ore Geology Reviews*. 2014. Vol. 62. P. 143-155.
11. *Hinton R.W.* The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths / R.W.Hinton, B.G.J.Upton // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. Vol. 55. P. 3287-3302.
12. *Ludwig K.R.* PbDat 1.21 for MS-dos: A computer program for IBM-PC Compatibles for processing raw PbU-Th isotope data. Version 1.07. U.S. Geological Survey, Open-File Report 88-542, 1991. 35 p.
13. *Ludwig K.R.* Isoplot/Ex 3. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center. Special publication N 4. 2003. 74 p.
14. *Manhes G.* Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Severin amphoterite: consequences for early Solar system chronology / G.Manhes, J.E.Minster, C.J.Allegre // *Earth and Planetary Science Letters*. 1978. Vol. 39. P. 14-24.
15. *McDonough W.F.* The composition of the Earth / W.F.McDonough, S.S.Sun // *Chemical Geology*. 1995. Vol. 120. P. 223-253.
16. Origin, ore forming fluid evolution and timing of the Logrosan Sn-(W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain) / E.Chicharro, M.-C.Boiron, J.A.Lopez-García et al. // *Ore Geology Reviews*. 2016. Vol. 72. P. 896-913.
17. Primary Au prospecting results in the Logrosán area (Central Iberian Zone, Spain) / E.Cheremazova, S.Skublov, K.Novoselov et al. // *Journal of Iberian Geology*. 2015. Vol. 41. P. 223-232.
18. Single mineral dating by the Pb-Pb step-leaching method: Assessing the mechanisms / R.Frei, J.D.Kramers, W.J.Przybylowicz et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. Vol. 61. P. 393-414.
19. *Watson E.B.* Crystallization thermometers for zircon and rutile / E.B.Watson, D.A.Wark, J.B.Thomas // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2006. Vol. 151. P. 413-433.
20. *Williams I.S.* U-Th-Pb geochronology by ion microprobe // *Reviews in Economic Geology*. 1998. Vol. 7. P. 1-35.
21. Zircon U-Pb and Hf isotopic constraints on the genesis of a post-kinematic S-type Variscan tin granite: the Logrosan cupola (Central Iberian Zone) / E.Chicharro, C.Villaseca, P.Valverde-Vaquero et al. // *Journal of Iberian Geology*. 2014. Vol. 40. P. 451-470.

Авторы: Н.Г.Ризванова, канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, rizng@mail.ru (Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия), С.Г.Скублов, д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, skublov@yandex.ru (Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия), Е.В.Черемазова, геолог, kate@kareliangold.com (Mineral Exploration Network Ltd., Кардифф, Великобритания).

Статья принята к публикации 14.02.2017.