УДК 550.4.02

# СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ – НОВЫЕ ГЕОХРОНОМЕТРЫ ПРИ Sm-Nd ДАТИРОВАНИИ РУДОГЕНЕЗА РАССЛОЕННЫХ МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫХ ИНТРУЗИВОВ БАЛТИЙСКОГО ЩИТА

© 2014 г. П. А. Серов, Н. А. Екимова, Т. Б. Баянова, Ф. П. Митрофанов

Геологический институт КНЦ РАН 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14 E-mail: serov@geoksc.apatity.ru Поступила в редакцию 25.09.2013 г.

В статье представлены результаты изотопно-геохронологических исследований нескольких рудоносных интрузий северо-востока Балтийского щита с использованием сульфидных минералов в качестве Sm-Nd геохронометров. Предварительное изучение внутренней структуры сульфидов в отраженных электронах показало, что включения в сульфидных минералах не способны значительно исказить результаты Sm-Nd анализа. В ходе работ были получены данные о распределении РЗЭ в сульфидах из габброноритов финской интрузии Пеникат. Анализ спектров распределения РЗЭ в изученных сульфидах отражает сходный тренд распределения с породой в целом. Это позволило сделать вывод о том, что характер распределения РЗЭ в сульфидных минералах наследовался из родоначального магматического расплава, а образование сульфидов происходило на стадии кристаллизации породы. Новые Sm-Nd изотопно-геохронологические данные для рудных разновидностей пород Пильгуярвинского месторождения, финской интрузии Ахмаваара и Федорово-Панского интрузива показывают возраста, совпадающие с ранее полученными U-Pb датировками по циркону. В то же время, для рудных перидотитов Пильгуярвинского месторождения Печенги были получены Re-Os возраста от 650 до 1600 млн. лет, что свидетельствует об отсутствии замкнутости изотопной системы и разной степени изменения вторичными процессами. Проведенные комплексные исследования позволяют считать, что сульфиды могут успешно применяться совместно с породообразующими минералами в изотопном Sm-Nd датировании рудоносных мафит-ультрамафитовых интрузий.

Ключевые слова: сульфидные минералы, РЗЭ, Sm-Nd систематика, Re-Os систематика, мафитультрамафитовые интрузии, рудогенез, Федорово-Панский интрузив, Печенгское рудное поле, финские расслоенные интрузии.

#### ВВЕДЕНИЕ

В пределах восточной части Фенноскандинавского щита только на поверхности насчитываются сотни мафит-ультрамафитовых интрузий, а по геофизическим данным, их более тысячи. По многим геологическим характеристикам эти массивы сходны, многие из них расслоенные, поэтому каждый их них может быть как безрудным, так и промышленно рудным на такие полезные ископаемые как Cr, Ni-Co-Cu, Pt-Pd (Au), Ti-V [10]. Существующие оценки их рудного потенциала связаны с очень дорогостоящими и длительными буровыми и аналитическими работами. Одним из экспрессных и относительно дешевых методов может быть Sm-Nd изотопный метод исследования.

Изотопные Sm-Nd исследования металлогенически важных палеопротерозойских расслоенных мафит-ультрамафитовых интрузий в нашей стране начались сравнительно недавно [16, 18]. Особенностью метода является то, что он позволяет использовать для датирования процессов породообразующие минералы. Наши исследования показали, что наряду с породообразующими возможно использование и рудных минералов (сульфидов) для определения времени рудогенеза промышленно значимых геологических объектов [5]. И хотя изотопный Sm-Nd метол определения возраста пород всегда имеет большие ошибки (1.5-2%) и его значение в геохронологии, в основном, рекогносцировочное, по сравнению с более точным U-Pb методом, но его особая ценность в изохронном варианте заключается в том, что с помощью этого метода производится измерение возраста кристаллизации породы и главных породообразующих и рудных минералов, а не акцессорного циркона, который, в принципе, может быть и более древним ксеногенным и более молодым, например метаморфогенным. Помимо этого, Sm-Nd методом определяется ряд важных петрологогеохимических характеристик –  $\varepsilon_{Nd}(T)$  и  $T_{DM}$ , позволяющих судить о характере источников магм.

В доступной авторам мировой и отечественной литературе имеются немногочисленные статьи, посвященные или косвенно касающиеся исследований по данному направлению, например, [13, 14, 27, 28, 29, 32, 34, 35, 39, 40]. Определение возраста по сульфидам является прямым методом, поскольку в этом случае датируется непосредственно время рудообразования. Это позволяет использовать Sm-Nd систематику как индикатор рудоносности или нерудоносности для многих базитовых массивов, имеющихся не только в Кольском регионе, но и в Мире.

## ГЕОЛОГИЯ И ОБРАЗЦЫ

Для исследований отбирались пробы сульфидных руд Кольского полуострова и Финляндии, генетические и возрастные особенности которых (синили эпигенетичность) были установлены достаточно определенно.

Пильгуярвинское Cu-Ni месторождение расположено в центральной части Восточного рудного узла Печенгско-Аллареченского рудного района [11]. Формирование и локализация рудных тел Пильгуярвинского месторождения связаны, прежде всего, с внутренним строением и тектоникой Главного дифференцированного габбро-перидотитового массива, хотя на площади месторождения распространено еще более десяти других никеленосных интрузивных тел аналогичного состава, но меньших размеров. Внутренняя структура массива характеризуется первично-полосчатым расположением слагающих его пород и руд. Центральное рудное тело - самое крупное на месторождении - приурочено к области максимального прогиба дна Главного массива (рис. 1). Рудное тело на 95% сложено рядовыми вкрапленными рудами и лишь около 5% составляют богатые вкрапленные брекчиевидные и сплошные сульфидные руды [8]. Постоянная приуроченность месторождений к перидотитовым придонным частям дифференцированных интрузивов, пластообразная форма и условия залегания большинства рудных тел, текстуры и структуры руд говорят о сингенетическом характере подавляющей массы руд по отношению к материнским породам. Поэтому рудообразование - накопление и обособление сульфидов – должно рассматриваться как явление, сопутствующее процессу интрузии, дифференциации и застыванию никеленосной магмы 1980 млн. лет назад [8, 37].

Для исследований была отобрана проба вкрапленной руды из Центрального рудного тела с общим содержанием сульфидов около 20%. Сульфиды представляют собой агрегаты, где главными минералами с наиболее крупными зернами являются халькопирит (около 80%), пентландит (около 15%), пирротин (5%).

Комплекс Портимо в финской Лапландии объединяет две интрузии – Наркаус и Суханко-Конттиярви с возрастом кристаллизации 2.44 млрд. лет, ассоциирующие с предположительно одновозрастным роем даек, известных как дайки Портимо [12, 25]. Предполагается, что этот комплекс сформирован за счет двух различных магм, причем ранняя магма была более богатой MgO, Cr, легкими REE, чем магма позднего внедрения. Обе магмы характеризовались низким содержанием TiO<sub>2</sub> (меньше 0.5 вес. %) и принадлежат к ряду бонинитов [23].

В двух отобранных нами пробах на Sm-Nd исследования из массива Ахмаваара представлены массивная (сингенетическая) и вкрапленная переотложенная (эпигенетическая) сульфидные руды.

В промышленно платиноносном *Федорово-Панском* базитовом интрузиве, в стратиформном рифтовом месторождении Киевей и контактовом месторождении Федорова Тундра, подробно охарактеризованным во многих работах например, [3, 4, 9, 15, 16, 17, 36 и др.], были отобраны для наших исследований рудные габбро-анортозиты и габбронориты (из Киевея) и метагаббро из Федоровой Тундры.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Sm-Nd метод. Измерения изотопного состава неодима и концентраций Sm и Nd проводились на 7-канальном твердофазном масс-спектрометре Finnigan-MAT 262 (RPO) в статическом двухленточном режиме с использованием рениевых и танталовых лент. Среднее значение отношения <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd в стандарте La Jolla за период измерений составило 0.511843 ± 13 (N = 20). Ошибка в <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd отношениях составляет 0.3% (2о) - среднее значение из 7 измерений в стандарте BCR. Погрешность измерения изотопного состава Nd в индивидуальном анализе – до 0.018% в сульфидных минералах с низкими концентрациями неодима и самария. Холостое внутрилабораторное загрязнение по Nd равно 0.3 нг и по Sm = 0.06 нг. Точность определения концентраций Sm и Nd - ±0.5%. Изотопные отношения были нормализованы по отношению  $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$ , а затем пересчитаны на принятое отношение <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd в стандарте La Jolla = 0.511860. Вычисление параметров изохрон проводилось по [31]; при расчете использовались погрешности для индивидуальных анализов. При расчете величин  $\varepsilon_{Nd}(T)$  и модельных возрастов  $T_{Nd}(DM)$ использованы современные значения CHUR по [26]  $(^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512638, ^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1967)$  µ DM πo [20] (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.513151, <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd = 0.2136).

**Re-Os метод.** Изотопный анализ сульфидов проводился в ЦИИ ВСЕГЕИ (Санкт-Петербург). Применялась методика химического выделения Re и Os по [19]. Навески минералов массой 50–200 мг разлагались в смеси реагентов (1 мл  $Br_2 + 2$  мл 7N HNO<sub>3</sub> + 0.5 мл 40% CrO<sub>3</sub> в 7N HNO<sub>3</sub>) в 5 мл тефлоновых виалах Savillex при температуре 90°C в течении 48 часов. Затем осмий выделялся методом микродистилляции, а рений – методом жидкостной

12



Рис. 1. Геологическая схема центральной части Восточного рудного узла Печенгского рудного поля.

1 – брекчиевидные сплошные и богатые Cu-Ni руды; 2 – верлиты и пироксениты; 3 – габбро; 4 – габбро-диабазы; 5 – туфогенно-осадочные породы Продуктивной свиты; 6–7 – вулканогенные породы: 6 – свиты Пильгуярви, 7 – свиты Колосйоки; 8 – диагональные разрывы; 9 – межпластовые зоны рассланцевания. Черной звездочкой показано место отбора пробы.

экстракции с изоамиловым спиртом. Для определения концентраций Re и Os и отношения <sup>187</sup>Re/<sup>188</sup>Os использовался метод изотопного разбавления со смешанным трассером <sup>185</sup>Re-<sup>190</sup>Os. Трассер добавлялся до разложения проб. Оѕ в форме бромидов наносился на платиновую ленту с 0.2 мкл эмиттера Ва(OH)<sub>2</sub> + NaOH. Изотопный состав осмия измерялся на твердофазном мультиколлекторном массспектрометре Triton (Thermo Scientific) на ионном счетчике в динамическом режиме в отрицательных ионах. Значение внутреннего стандарта <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os = 0.11997 ± 0.00001. Для измерения изотопного состава Re был использован масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Element-2 (Thermo Scientific). Re измерялся из раствора 3% HNO<sub>3</sub> на умножителе в динамическом режиме. Использовался кварцевый небулайзер, Ni конуса, перистатический насос. Измерения проводились на среднем разрешении. В начале и в конце сессии измерялся стандарт 10 мг/т Re, полученное значение усреднялось и вычислялся коэффициент поправки на массотклонение. Точность анализа составила 0.5%. Измеренные отношения <sup>185</sup>Re/<sup>187</sup>Re стандарта лежали в пределах 0.585-0.591 при табличном значении стандарта 0.5974 [21].

Исследования РЗЭ в сульфидных минералах. Для определения РЗЭ в образцах без предварительного разделения и концентрирования были воспроизведены аттестованные значения их концентраций в стандарте ГСО 2463 (апатит), в сульфиде из месторождения Талнах и в международных стандартных образцах Национального центра петрографических и геохимических исследований из г. Нанси

ЛИТОСФЕРА № 4 2014

(Франция) с использованием квадрупольного массспектрометра ELAN 9000 DRC-е (Perkin Elmer, США) в ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты. Условия вскрытия проб описаны в [6]. Подобранные условия вскрытия и анализа проб дали возможность провести определение макро- и микрокомпонентов, РЗЭ и Y в пробах геостандартов, результаты которых воспроизводят аттестованные значения.

Изучение внутренней структуры сульфидных минералов. Использовался метод изучения сульфидов в обратно отраженных электронах с помощью высоколокального оборудования – сканирующего электронного микроскопа LEO 1450. Анализ проводился с целью изучения возможных включений в сульфидах, несущих значительные концентрации РЗЭ, которые могли бы исказить результаты Sm-Nd датирования.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Редкоземельные элементы в сульфидах. Были проведены анализы сульфидных минералов и валовой породы из рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пеникат, Финляндия (рис. 2). Исследования дают вполне ощутимые и измеряемые концентрации легких РЗЭ, включая Sm и Nd (табл. 1), достаточные для использования сульфидов в Sm-Nd методе датирования [5]. При этом анализ спектров РЗЭ в сульфидах и вмещающей их породе показывает общий характер распределения. Это может свидетельствовать о том, что такой характерный спектр распределения редкоземельных элементов в сульфидах был унаследован из их родоначального магматического расплава, а образование сульфидов происходило на стадии магматической кристаллизации породы.

Исследования сульфидов в отраженных электронах показали, что большая часть монофракций представляет собой чистые минеральные фазы (рис. 3). В некоторых минералах были установлены незначительные включения пироксенов, амфиболов и кварца. Иногда во включениях присутствуют пирротин, пентландит, халькопирит, сперрилит. В целом, количество силикатных включений в исследованных сульфидных минералах весьма мало и практически не способно повлиять на результаты Sm-Nd анализа. Дополнительным подтверждением это-



**Рис. 2.** Распределение РЗЭ в сульфидах и валовой породе из рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пеникат, Финляндия.

1 – халькопирит, 2 – пирит электромагнитный, 3 – пирит не электромагнитный, 4 – пирротин, 5 – порода. Нормировано по хондриту.

го вывода служит работа [28], где изучались редкие земли в сульфиде из хондрита Bishunpur методом нейтронно-активационного анализа (INAA). В изученном образце были установлены включения энстатита и фаза, обогащенная Fe, Si и Cr. Несмотря на то, что концентрации РЗЭ во включениях сопоставимы с концентрациями в сульфиде, наши расчеты показали, что эти включения не вносят значительного вклада в общее содержание РЗЭ в сульфидах [28].

Sm-Nd исследования. Новые Sm-Nd изотопные данные для рудных разновидностей пород Пильгуярвинского месторождения (Печенга), финского интрузива Ахмаваара и Федорово-Панского интрузива подтверждают наши выводы о возможности использования Sm-Nd метода по сульфидным минералам при изучении рудных процессов [5].

Минеральная Sm-Nd изохрона по пирротину, пентландиту, халькопириту, смеси сульфидов и породе в целом (рис. 4, табл. 2) дает возраст 1965 ± 87 млн. лет. Значительная ошибка определения возраста обусловлена погрешностями определения изотопного состава неодима и концентраций элементов в сульфидных минералах. Этот возраст хорошо согласуется с уже известными Re-Os, Sm-Nd и U-Pb возрастами для этих рудоносных пород [7, 22, 38] и подтверждает в данном случае синхронность процессов породо- и рудообразования.

Для массивной руды месторождения Ахмаваара минеральная Sm-Nd изохрона по пирротину, пентландиту, халькопириту и породе в целом определяет возраст  $2433 \pm 83$  млн. лет (рис. 5а, табл. 3), согласующийся с известными датировками для финских интрузий [5, 24], а отрицательная величина єNd(T) = -2.1 указывает на аномальный мантийный источник, характерный для большинства палеопротерозойских расслоенных интрузий Фенноскандии [1, 15]. Из переотложенной руды этого же месторождения были выделены пирротин, пентландит, халь-

**Таблица 1.** Содержания РЗЭ в сульфидных минералах и породе из рудоносных габброноритов расслоенной интрузии Пеникат (Финляндия)

Элемент	Концентрация, мкг/г						
	халькопирит	пирит эл/магн.	пирит не эл/магн.	пирротин	порода		
La	1.032	1.493	2.926	0.974	8.310		
Ce	2.077	3.582	6.371	2.240	19.192		
Pr	0.240	0.464	0.823	0.290	2.533		
Nd	0.863	1.838	3.524	1.260	10.968		
Sm	0.180	0.295	0.620	0.290	2.018		
Eu	0.034	0.042	0.124	0.060	0.396		
Gd	0.279	0.323	0.687	0.230	2.305		
Tb	0.033	0.036	0.078	0.030	0.320		
Dy	0.210	0.220	0.482	0.160	1.830		
Но	0.045	0.048	0.092	0.030	0.401		
Er	0.123	0.138	0.300	0.080	1.033		
Tm	0.020	0.022	0.040	0.010	0.131		
Yb	0.127	0.140	0.282	0.070	0.770		
Lu	0.019	0.021	0.040	0.010	0.110		



Рис. 3. Изображения сульфидных минералов в отраженных электронах.

а – монофракции халькопирита из рудного габбро-анортозита месторождения Киевей (Федорово-Панский интрузив); б – монофракции пентландита из рудного габбро-анортозита месторождения Киевей; в – сростки пирротина (1) и халькопирита (2) в сульфидных монофракциях из рудного габбро-анортозита месторождения Киевей; г–и – зерна сульфидов с включениями: г, д – сперрилита, е, з – амфибола, ж – халькопирита, и – пентландита. Здесь и далее (рис. 4–7): Ру – пирит, Сср – халькопирит, Ро – пирротин, Amf – амфибол, Pn – пентландит.

копирит и пирит. Вместе с породой в целом они образуют изохронную зависимость, устанавливающую возраст 1903 ± 24 млн. лет (рис. 56, табл. 3). Полученный возраст отражает, по-видимому, время флюидно-метасоматической переработки сульфидов и их переотложения в свекофеннскую эпоху.

Из пробы габбро-анортозитов Нижнего расслоенного горизонта месторождения Киевей наряду с породообразующими плагиоклазами и пироксенами (в виде смесей монофракций клино- и ортопироксенов) были исследованы чистые монофракции пирротина, пентландита и смеси халькопири-

му, вречто хорошо согласуется с U-Pb возрастом по циркону из этих же пород –  $2470 \pm 9$  млн. лет [1]. Параметр єNd(T) имеет характерное для палеопротерозойских интрузий Балтийского щита малое отрицательное значение, равное –1.4, указывающее на мантийный источник с аномальными характеристиками. Из рудного габбронорита этого же стратиформного месторождения монофракции пирротина, халькопирита и смесь пентландита, халько-

та с пентландитом. Построенная по этим минера-

лам и породе в целом Sm-Nd изохрона соответству-

ет возрасту 2476 ± 41 млн. лет (рис. 6а, табл. 4),

Образец	Концен	трация, т/г	Изотопные отношения		Т <sub>DM</sub> , млн.	$\epsilon_{Nd}(T)$
	Sm	Nd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	лет	
WR	0.257	1.701	0.0922	$0.511824 \pm 14$	2160	+2.9
Сср	0.038	0.229	0.1086	$0.511993 \pm 47$		
Pn	0.042	0.212	0.1065	$0.511966 \pm 91$		
Ро	0.183	2.18	0.0503	$0.511396 \pm 27$		
Sulf	0.074	1.053	0.0744	$0.511406 \pm 20$		

Таблица 2. Изотопные Sm-Nd данные для прожилково-вкрапленной руды Пильгуярвинского месторождения





Sulf-смесь сульфидных минералов, WR-порода в целом.

пирита и пирита показали изохронный Sm-Nd возраст равный 2483  $\pm$  86 млн. лет (рис. 66, табл. 4). Большая погрешность в определении возраста связана с ошибками определения изотопного состава Nd в сульфидных минералах, ввиду низких концентраций в них самария и неодима. Величина  $\epsilon$ Nd(T) = -1.7 также указывает на аномальный мантийный источник магм, формировавших интрузив.

Для Sm-Nd анализа из руд Федоровой тундры были выделены две генерации плагиоклаза, пирит, халькопирит и смесь пирротина с пиритом. Вместе с породой в целом они дают изохронный возраст  $2494 \pm 54$  млн. лет (рис. 7, табл. 4), который отражает время образования габброидов с сульфидной минерализацией и согласуется с уже известными датировками по цирконам [2].

**Re-Os исследования.** Re-Os данные по пробе рудного перидотита из Пильгуярвинского месторождения Печенги показывают значительный разброс точек в изохронных координатах, не позволяющий построить единую изохрону. Двухточечные изохроны дают возраста от 657 до 1577 млн. лет, что



**Рис. 5.** Минеральные Sm-Nd изохроны для густовкрапленных (а) и переотложенных (б) сплошных руд месторождения Ахмаваара.

Образец	Концентрация, мкг/г		Изотоп	ные отношения	Т <sub>DM</sub> , млн. лет	$\epsilon_{Nd}(T)$		
_	Sm	Nd	147Sm/144Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd				
Густовкрапленная массивная руда месторождения Ахмаваара (проба F-28)								
WR	1.132	6.01	0.1136	$0.511195 \pm 20$	2964	-2.1		
Pn	0.151	0.842	0.1089	$0.511129 \pm 27$				
Ро	0.073	0.294	0.1358	$0.511549 \pm 26$				
Сср	0.761	5.14	0.0893	$0.510804 \pm 11$				
	Пере	отложенная ру	да месторождени	я Ахмаваара (проба F-27)	)			
WR	2.49	8.41	0.1791	$0.512302 \pm 11$	2912	-1.4		
Ро	0.263	1.617	0.0982	$0.511272 \pm 10$				
Py	0.157	0.934	0.1057	$0.511372 \pm 49$				
Pn	0.192	4.99	0.0433	$0.510605 \pm 6$				
Сср	0.183	3.04	0.0636	$0.510843 \pm 26$				

Таблица 3. Изотопные Sm-Nd данные для густовкрапленных массивных и переотложенных руд месторождения Ахмаваара



**Рис. 6.** Минеральные Sm-Nd изохроны для рудных габбро-анортозитов (а) и габброноритов (б) месторождения Киевей.

Sil - силикаты (пироксены, плагиоклаз).

свидетельствует об отсутствии замкнутости изотопной системы и разной степени изменения вторичными процессами. Минералом-концентратором рения и осмия является пирротин. В магнетите и валовой породе концентрация этих элементов в несколько раз ниже (табл. 5). С использованием литературных Re-Os данных [37] по Пильгуярвинскому месторождению Печенги можно получить объединенную эррохрону  $1885 \pm 34$  млн. лет (СКВО = 12). Проверочный тест на смешение в координатах 1/Os-<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os показывает отсутствие корреляции и подтверждает некоторую значимость этой цифры. Между тем, повышенные значения уOs сульфидов порядка +40 свидетельствуют либо о высокой степени контаминации коровым осмием, либо об исходном высокорадиогенном осмии мантийного плюма.

ЛИТОСФЕРА № 4 2014

Re-Os данные сульфидных фракций из габбронорита финской интрузии Пеникат характеризуются сходным значением <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os при несколько большей вариации <sup>187</sup>Re/<sup>188</sup>Os. При этом концентрации осмия значительно превышают концентрации рения. Это свидетельствует о концентрации большей части осмия в минералах платиновой группы (МПГ) и рассеянии рения в сульфидной матрице. Из-за этого вариации в отношении Re/Os практически не поддерживаются изменениями в <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os, поскольку Re-Os система минералов МПГ является устойчивой к вторичным процессам, в отличие от сульфидной. Халькопирит более подвержен процессам изменения Re-Os системы по сравнению с пирротином и пентландитом из-за меньшего содержания минералов МПГ. Валовая проба показывает

#### СЕРОВ и др.

Образец	Концентрация, мкг/г		Изотопные отношения		Т <sub>DM</sub> , млн. лет	$\epsilon_{Nd}(T)$	
	Sm	Nd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd			
	Γ	аббро-анортозі	ит месторождения	я Киевей (проба MP-1)			
WR	1.038	4.99	0.1263	$0.511441 \pm 10$	2967	-1.3	
Ро	0.033	0.147	0.1144	$0.511217 \pm 69$			
Pn	0.011	0.041	0.1160	$0.511259 \pm 53$			
P1	0.332	2.30	0.0853	$0.510738 \pm 24$			
Cpx + Opx-1	4.75	16.44	0.1747	$0.512209 \pm 7$			
Cpx + Opx-2	2.54	9.34	0.1641	$0.512033 \pm 9$			
Ccp + Pn	0.022	0.124	0.1106	$0.511143 \pm 27$			
_	Руд	ный габбронор	ит месторождени	ия Киевей (проба FPM-1)			
WR	0.563	3.12	0.1096	$0.511125 \pm 14$	2949	-1.7	
Ро	0.028	0.176	0.1050	$0.511044 \pm 26$			
Pn + Py + Ccp	0.424	1.663	0.1521	$0.511821 \pm 23$			
Сср	0.049	0.248	0.1086	$0.511132 \pm 60$			
Метагаббро Федоровой Тундры (проба BGF-616)							
WR	1.313	5.77	0.1377	$0.511727 \pm 18$	2841	-1.2	
Py	0.082	0.452	0.1089	$0.511251 \pm 50$			
P1-1	1.351	7.34	0.1108	$0.511283 \pm 17$			
P1-2	1.042	8.31	0.0757	$0.510707 \pm 14$			
Сср	0.104	0.597	0.1046	$0.511165 \pm 29$			
$P_V + P_n$	0.153	0.912	0.1008	$0.511130 \pm 48$			

Таблица 4. Изотопные Sm-Nd данные для пород и минералов Федорово-Панского интрузива



**Рис. 7.** Минеральная Sm-Nd изохрона для метагаббро Федоровой Тундры.

гораздо меньшие концентрации, чем сульфиды, и является более радиогенной.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что Sm-Nd метод применим для исследования обоих типов сульфидных руд (син- и эпигенетических), а получаемые датировки по сульфидам согласуются с уже известными U-Pb возрастами.

До настоящего времени основным методом датирования рудного процесса является Re-Os метод по сульфидам [30, 33, 38]. Тем не менее, исследования Re-Os систематики сульфидных минералов не всегда дают корректные возрастные результаты. Например, для сульфидов из перидотитов Пильгуярвинского месторождения Печенги были получены Re-Os возраста от 650 до 1600 млн. лет, что показывает отсутствие замкнутости Re-Os системы и разную степень ее изменения вторичными процессами. В то же время, Sm-Nd возраст с использованием этих же сульфидов (1965 ± 87 млн. лет) лучше согласуется с U-Pb датировками по циркону (1980 млн. лет) и позволяет сделать вывод о том, что Sm-Nd система сульфидов является более устойчивой к процессам вторичного изменения (автометаморфизм, метасоматоз и т.д.), чем Re-Os система.

Анализ спектров РЗЭ в сульфидах показывает общий с валовой породой характер распределения. Это может свидетельствовать о том, что спектр распределения редкоземельных элементов в сульфидах был унаследован от их родоначального магматического расплава, а образование сульфидов происходило на стадии кристаллизации породы.

Одной из проблем использования Sm-Nd систематики сульфидов является вопрос о внутренних включениях с возможными высокими содержаниями РЗЭ (например, монацита). В таком случае, полученные Sm-Nd характеристики могут не отвечать ре-

18

Образец	Re, мг/т	Os, мг/т	<sup>187</sup> Re/ <sup>188</sup> Os	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	±(2σ)	γOs	
Рудный перидотит (Пильгуярвинское месторождение, Печенга)							
ПЛ-140 WR	13.8	5.78	11.933	0.489458	0.000472	-21.4	
ПЛ-140 Sulf	147	74.2	9.925	0.482942	0.000163	+32.2	
ПЛ-140 slf+Mgt	69.3	40.5	8.538	0.446098	0.000121	+40.7	
ПЛ-140 Mgt	30.9	15.4	9.987	0.468081	0.000298	+17.3	
Рудный габбронорит (Пеникат)							
F-8 WR	10.0	46.5	1.040	0.174009	0.000088	+18.6	
F-8 Py	64.6	807	0.385	0.157637	0.000052	+28.4	
F-8 Po	100.1	1625	0.296	0.156891	0.000049	+31.0	
F-8 Pn	88.8	1684	0.254	0.156699	0.000070	+32.5	
F-8 Sulf	79.4	1359	0.281	0.156539	0.000033	+31.3	

Таблица 5. Изотопные Re-Os данные для рудного перидотита (Пильгуярвинское месторождение) и рудного габбронорита интрузии Пеникат

альным геологическим событиям. Для решения этого вопроса в наших объектах было проведено исследование внутренней структуры сульфидных минералов в обратно отраженных электронах с использованием высоколокального оборудования. Проведенные исследования показали, что выявленные в изучаемых нами сульфидах включения не могут существенно влиять на результаты Sm-Nd анализа.

Таким образом, впервые с использованием сульфидных минералов в качестве геохронометров в Sm-Nd методе были продатированы густовкрапленные и брекчиевидные руды трех объектов – руды Пильгуярвинского месторождения (Печенга), вкрапленные и переотложенные руды интрузии Ахмаваара, рудные габбро-анортозиты и габбронориты месторождения Киевей и метагабброиды Федоровой Тундры. Для этих руд, за исключением переотложенной руды Ахмаваары, обоснована их кристаллизация из расплава, одновременная с кристаллизацией основной массы пород.

Авторы благодарят д-ра. геол.-мин. наук К.В. Лобанова за предоставленную коллекцию образцов сульфидных руд Пильгуярвинского месторождения, а также рецензента за конструктивные замечания к рукописи статьи.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 13-05-00493-а, 13-05-12055-офи м) и программ ОНЗ РАН №№ 2 и 4.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 2004. 174 с.
- Грошев Н.Ю., Ниткина Е.А., Митрофанов Ф.П. Двухфазный механизм образования платинометалльных базитов Федоровотундровского массива на Кольском полуострове: новые геологические и изотопно-геохронологические данные // Докл. АН. 2009. Т. 427, № 5. С. 669–673.

- Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометалльные месторождения России. СПб.: Наука, 2000. 755 с.
- Докучаева В.С. Петрология и условия рудообразования в Федорово-Панском интрузиве // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М.: Наука, 1994. С. 87–100.
- 5. ЕкимоваН.А., СеровП.А., БаяноваТ.Б., ЕлизароваИ.Р., Митрофанов Ф.П. Распределение РЗЭ в сульфидных минералах и Sm-Nd-датирование рудогенеза расслоенных базитовых интрузий // Докл. АН. 2011. Т. 436, № 1. С. 75–78.
- Елизарова И.Р., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П., Калинников В.Т. Методические аспекты массспектрометрического (ELAN 9000) определения редкоземельных элементов в стандартных геологических образцах // Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы: мат-лы III Всеросс. конф. с междунар. участием. М.: НУ-8, 2009. С. 110.
- Кунаккузин Е.Л., Серов П.А., Екимова Н.А., Лобанов К.В. Новые Sm-Nd изотопно-геохронологические данные рудоносных пород Центрального рудного тела Пильгуярвинского Cu-Ni месторождения (Кольский п-ов) // Изотопно-геохимические и геохронологические методы: тез. докл. II Междунар. научно-практич. конф. молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского. СПб.: ВСЕГЕИ, 2011. С. 38–41.
- 8. Медно-никелевые месторождения Печенги. М.: ГЕОС, 1999. 236 с.
- Митрофанов Ф.П. Новые виды минерального сырья Кольской провинции: открытия и перспективы. // Смирновский сборник. М.: ВИНИТИ РАН, 2005. С. 39–53.
- Митрофанов Ф.П. Поисковые индикаторы новых промышленных месторождений родий-платиновопалладиевых, кобальт-медно-никелевых и хромовых руд на Кольском полуострове // Отечественная геология. 2006. № 4. С. 3–9.
- Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 359 с.
- Ранний докембрий Балтийского щита / Под ред. В.А. Глебовицкого. СПб.: Наука, 2005. 711 с.
- 13. Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидро-

термальных источников Атлантического океана // Докл. АН. 2003. Т. 389, № 5. С. 672–676.

- Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Иванов В.М. Определение РЗЭ в сульфидных минералах методом ICP-MS после ионообменного концентрирования // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58, № 9. С. 975–979.
- Серов П.А. Возрастные рубежи формирования платинометалльного оруденения Федорово-Панского расслоенного интрузива по Sm-Nd и Rb-Sr изотопным характеристикам. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Воронеж: ВГУ, 2008. 24 с.
- Серов П.А., Митрофанов Ф.П. Платиноносный расслоенный Федорово-Панский интрузив (Кольский полуостров): новые Sm-Nd изохроны и изотопногеохимические данные // Докл. АН. 2005. Т. 403, № 5. С. 670–673.
- Серов П.А., Ниткина Е.А., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П. Сопоставление данных по датированию изотопными U-Pb и Sm-Nd методами пород ранней безрудной фазы и рудовмещающих пород платинометалльного Федорово-Панского расслоенного массива // Докл. АН. 2007. Т. 416, № 4. С. 530–532.
- Balashov Y.A., Bayanova T.B., Mitrofanov F.P. Isotope data on the age and genesis of layered basic-ultrabasic intrusions in the Kola Peninsula and northern Karelia, northeastern Baltic Shield // Precambrian Res. 1993. V. 64, № 14. P. 197–205.
- 19. Birck J.L., Barman M.R., Campas F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples // Geostandards Letter. 1997. V. 20, № 1. P. 19–27.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material implications for crystal evolution // Earth Plan. Sci. Lett. 1988. V. 87. P. 249–265.
- Gramlich J.W., Murphy T.J., Garner E.L., Shields W.R. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of a reference sample of Rhenium // J. research National Bureau Standards: A. Physics and Chemistry. 1973. V. 77A, № 6. P. 691–698.
- 22. Hanski E., Huhma H., Smolkin V.F, Vaasjoki M. The age of the ferropicritic volcanics and comagmatic Ni-bearing intrusions at Pechenga, Kola Peninsula, USSR // Bull. Geol. Soc. Finl. 1990. № 62. P. 123–133.
- Hickey R.L., Frey F.A. Geochemical characteristics of boninite series volcanics: implications for their source // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46, № 11. P. 2099–2115.
- Huhma H., Mutanen N., Hanski E., Räsänen J. Manninen T., Lehtonen M., Rastas P. Juopperi H. Sm-Nd isotopic evidence for contrasting sources of the prolonged Paleoproterozoic mafic-ultramafic magmatism in Central Finnish Lapland // Program and Abstracts. IGCP Project 336 symposium in Rovaniemi, Finland. University of Oulu, 1996. Publ. 33. P. 17.
- Iljina M. The Portimo layered igneous complex with emphasis on diverse sulphide and platinum-group element deposits. Department of Geology, University of Oulu. FIN-90570 Oulu, Finland // Acta Univ. Oul. 1994. A 258. 158 p.

- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm-Nd evolution of chondrites and achondrites // Earth Plan. Sci. Lett. 1984. V. 67. P. 137–150.
- Jiang S.-Y., Slack J.F., Palmer M.R. Sm-Nd dating of the giant Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia // Geology. 2000. V. 28, № 8. P. 751–754.
- 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.
- Li Q.-L., Chen F., Yang J.-H., Fan H.-R. Single grain pyrite Rb-Sr dating of the Linglong gold deposit, eastern China // Ore Geology Reviews. 2008. V. 34. P. 263–270.
  Luck J.M., Allegre C.J. <sup>187</sup>Re/<sup>187</sup>Os systematics in me-
- Luck J.M., Allegre C.J. <sup>187</sup>Re/<sup>187</sup>Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences // Nature. 1983. V. 302. P. 130–132.
- Ludwig K.R. Isoplot 3.6: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center Special Publication. 2008. № 4. 78 p.
- Mills R.A., Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26 °N Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59, № 17. P. 3511–3524.
   Morelli R.M., Creaser R.A., Selby D. Re-Os sulfide geo-
- Morelli R.M., Creaser R.A., Selby D. Re-Os sulfide geochronology of the Red Dog sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposit, Brooks Range, Alaska // Econ. Geol. 2004. V. 99. P. 1569–1576.
- 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.
- 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.
- Schissel D., Tsvetkov A.A., Mitrofanov F.P., Korchagin A.U. Basal Platinum-Group Element Mineralization in the Fedorov Pansky Layered Mafic Intrusion, Kola Peninsula, Russia // Econ. Geol. 2002. V. 97, № 8. P. 1657–1677.
- Walker R.J., Morgan J.W., Hanski E.J., Smolkin V.F. Re-Os systematics of early Proterozoic ferropicrites, Pechenga complex, NW Russia: evidence for ancient <sup>187</sup>Osenriched plumes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 3145–3160.
- Walker R.J., Morgan J.W., Naldrett A.J., Li C., Fassett J.D. Re-Os isotope systematics of Ni-Cu sulfide ores, Sudbury Igneous Complex, Ontario: evidence for a major crustal component // Earth Plan. Sci. Lett. 1991. V. 105. P. 416–429.
- Wan B., Hegner E., Zhang L., Rocholl A., Chen Z., Wu H., Chen F. Rb-Sr geochronology of chalcopyrite from the Chehugou porphyry Mo-Cu deposit (Northeast China) and geochemical constraints on the origin of hosting granites // Econ. Geol. 2009. V. 104. P. 351–363.
   Yang J.-H., Zhou X.-H. Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope
- 40. *Yang J.-H., Zhou X.-H.* Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope systematics of pyrite: Implications for the age and genesis of lode gold deposits // Geology. 2001. V. 29, № 8. P. 711–714.

Рецензент К.Н. Малич

## Sulphide minerals as new Sm-Nd geochronometers for ore genesis dating of mafic-ultramafic layered intrusions of Baltic Shield

## P. A. Serov, N. A. Ekimova, T. B. Bayanova, F. P. Mitrofanov

Geological Instutute, Kola Scientific Centre of RAS

The results of studies of several ore-bearing intrusions in the northeast of the Baltic Shield with sulfide minerals as Sm-Nd geochronometers are shown. Preliminary studies of sulfides in reflected electrons in order to explore possible inclusions have shown that these inclusions are not able to significantly change the results of Sm-Nd analysis. During the work, data were obtained on the distribution of REE in sulphides from Penikat gabbronorite intrusion (Finland). Analysis of the REE distribution in the studied sulfides reflects a similar trend in WR REE distribution and led to the conclusion that the REE distribution in sulfide minerals inherited from the parent magma melt and sulfide formation occurred during rock crystallization. New Sm-Nd isotopic and geochronological data for ore deposits Pilguyarvi, Finnish intrusions Ahmavaara, Fedorov-Pansky intrusion show age, coinciding with previous U-Pb dating of zircon. At the same time, the ore deposits of the Pechenga were obtained Re-Os age of 650 to 1600 Ma, indicating isotopic disequilibrium systems and different degrees of change in secondary processes. The comprehensive studies suggest that the sulfides can be used successfully with the rock-forming minerals in the Sm-Nd isotopic dating of ore-bearing mafic-ultramafic intrusions.

Key words: sulfide minerals, REE, Sm-Nd systematics, Re-Os systematics, mafic-ultramafic intrusions, orebearing, ore formation, Fedorov-Pansky intrusion, Pechenga ore field, Finnish layered intrusions.