

U-Pb геохронологические исследования породообразующих минералов скарновых месторождений

Стифеева М. В.¹, Сальникова Е. Б.¹, Паниковский Т. Л.², Котов А. Б.¹

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, stifeeva.maria@yandex.ru

² ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты

Аннотация. Представлен обзор современного состояния проблемы определения возраста скарновых месторождений, имеющих сложную полигенную и полихронную историю формирования. Рассмотрены возможности использования собственноскарновых минералов (гранат, везувиан) для U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований контактово-реакционных процессов и связанных с ними этапов оруденения. Промонстрирована необходимость изучения внутреннего строения минералов-геохронометров, их кристаллохимических особенностей с целью оценки связи скарнообразующих и рудогенных процессов.

Ключевые слова: скарновые месторождения, возраст оруденения, U-Pb (ID-TIMS), гранат, везувиан.

U-Pb geochronological studies of rock-forming minerals of skarn deposits

Stifeeva M. V.¹, Salnikova E. B.¹, Panikorovskii T. L.², Kotov A. B.¹

¹ Institute of Precambrian geology and geochronology, St. Petersburg, stifeeva.maria@yandex.ru

² Kola Science Centre, Apatity

Abstract. An overview of the current state of research on determining the age of skarn deposits, which have a complex polygenic and polychronous formation history, is presented. The potential use of skarn minerals, such as garnet and vesuvianite, for U-Pb geochronology studies of contact reactions and related mineralization stages is discussed. The importance of investigating the internal structure and crystallochemical properties of geochronometers in order to understand the relationship between rock-forming and ore-bearing processes is emphasized.

Keywords: skarn deposits, age of ore forming process, U-Pb (ID-TIMS), garnet, vesuvianite.

Введение

С месторождениями контактово-реакционного генезиса связана значительная часть запасов стратегических полезных ископаемых – железа, меди, вольфрама, полиметаллов, золота и др. Оценка возраста образования оруденения имеет важное значение как для фундаментальных исследований региональных тектоно-магматических событий, так и для практического использования при поиске и разведке новых месторождений схожей специализации и происхождения. Традиционно считается, что процессы рудогенеза, проявленные на контактово-реакционных месторождениях, соответствует возрасту материнских интрузивных магматических образований. Однако с развитием новых методов исследований стало очевидно, что зачастую, на месторождениях, особенно характеризующихся комбинацией рудных ассоциаций различной специализации, формирование промышленных концентраций полезных ископаемых имеет полигенную историю. В этой связи актуализировалась необходимость поиска альтернативных подходов к проведению геохронологических исследований месторождений подобного генезиса.

Одним из возможных путей прямой оценки возраста формирования скарновых месторождений является изучение минералов рудной ассоциации: Re-Os (молибденит), (U,Th)-He и Pt-He (пирит, платина) и U-Pb (касситерит и др.). Однако все перечисленные методы имеют ряд ограничений, связанных с влиянием поздних наложенных процессов на сохранность изотопных систем, являются трудоёмкими и по этим причинам не получили широко распространения.

За последние несколько лет появились альтернативные U-Pb минералы-геохронометры, которые могут быть использованы в том числе для оценки возраста образования контактово-реакционных месторождений.

Методика исследований

Исследования состава и внутреннего строения минералов-геохронометров осуществлялись с применением комплекса методов. Определение содержаний главных элементов в гранатах выполнено в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max20. Обработка спектров производилась в программном пакете AzTec Energy с применением методики TrueQ. Параметры съёмки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.7 нА, рабочее расстояние 10 мм, время накопления спектра в точке (в точечном режиме) – 30 секунд. Количественный расчёт спектров проведён с использованием стандартных образцов природных и синтетических соединений. Определение химического состава везувиана проводилось на микроанализаторе MS-46 Cameca с волнодисперсионными спектрометрами при стандартных условиях: диаметр зонда 20 мкм, ток зонда 20–30 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ. При измерении в качестве стандартов использованы: волластонит (Si $K\alpha$, Ca $K\alpha$), лоренценит (Ti $L\alpha$), гематит (Fe $K\alpha$), $MnCO_3$ (Mn $K\alpha$), пироп (Al $K\alpha$, Mg $K\alpha$). Определение содержаний бора производилось по специально разработанной для волнодисперсионной рентгеновской спектроскопии методике (Galuskin et al., 2005) на микрозонде САМЕСА SX100, стандарт датолит (B $K\alpha$) при ускоряющем напряжении 5 кВ, силе тока 100 нА и экспозиции 100 с в каждой точке. Точность измерения B_2O_3 оценивается в 0.3 мас. %. Содержание H_2O определено методом термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 в аргонной атмосфере в интервале температур от комнатной до 1200 °С (скорость нагревания 10 °С/мин, эталон – оксид алюминия, масса образца – 6.2 мг). Потеря массы в вакууме до нагревания может быть отнесена к присутствию в минерале неструктурированной H_2O .

ИК-спектроскопические исследования были выполнены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ на фурье-спектрометре Bruker Vertex 70. Измерения проведены при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 cm^{-1} при разрешающей способности 4 cm^{-1} , для улучшения соотношения сигнал/шум число сканирований устанавливалось равным 16 сканов. Подготовка образца проводилась по стандартной методике путем прессования таблетки 2 мг исследуемого вещества и 200 мг KBr. Обработка данных выполнена при помощи пакета программ OPUS.

U-Pb (ID-TIMS) геохронологические исследования гранатов и везувианов осуществлялись в лаборатории изотопной геологии ИГГД РАН. Процедура предварительной обработки везувиана включала: ультразвуковую чистку в слабом растворе HCl и последующую кислотную обработку в 6–8 N HCl. Разложение и химическое выделение U и Pb осуществлялось в соответствии с модифицированными методиками, описанными в работе (Стифеева и др., 2024). Определение изотопного состава Pb и U выполнено на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в статическом или динамическом режимах (при помощи счетчика ионов). Использовался изотопный индикатор ^{235}U – ^{202}Pb . Точность определения U/Pb отношений и содержаний U и Pb составила 0.5 %. Холостое загрязнение не превышало 10 пг для Pb и 1 пг для U. Обработка полученных в ходе экспериментов данных осуществлялась в программах «PbDat» (Ludwig, 1991) и «ISOPLOT» (Ludwig, 2003). При расчёте возраста использованы общепринятые значения констант распада U (Steiger and Jager, 1977). При необходимости использовались методы коррекции избыточного обычного Pb. Все ошибки приведены на уровне 2σ .

Гранат

Гранаты являются распространенными породообразующими минералами скарновых месторождений различной рудной специализации. С использованием граната в качестве U-Pb минерала-геохронометра контактово-реакционных процессов получен большой массив геохронологических данных для железорудных (месторождения Дашкесан, Гавасай, Ирбинское, Шалымское) (Стифеева и др., 2019, 2024 а, 2025 а; Калинин и др., 2026), полиметаллических (месторождение Хову-Аксинское) (Стифеева и др., 2025 б) и золоторудных месторождений (Ичкеульмес, Золотая гора) (Стифеева и др., 2026; Третьяков и др., 2026). Возможность изоморфного вхождения урана в структуру граната обеспечивается наличием крупнокатионной додекаэдрической позиции. Состав изу-

ченных гранатов отвечает ряду андрадит-гроссуляр с преобладающим содержанием андрадитового компонента (рис. 1).

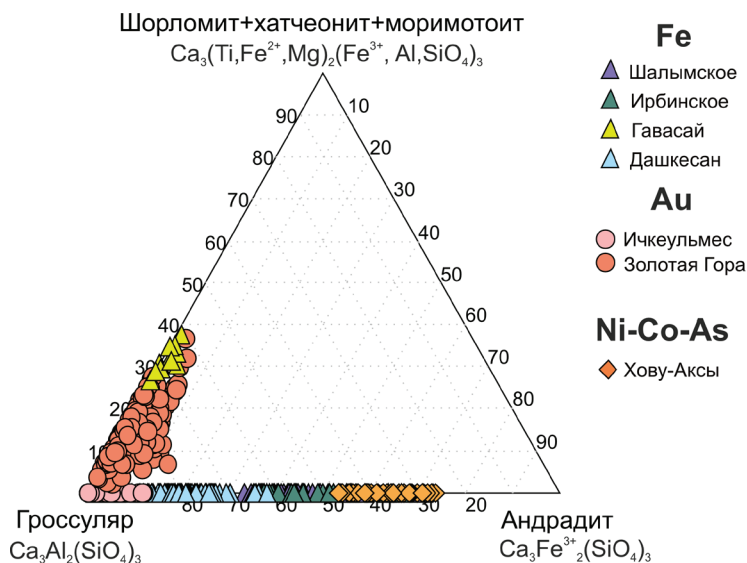


Рис. 1. Треугольная диаграмма состава гранатов из скарновых месторождений различной рудной специализации (собственные данные автора)

Fig. 1. The triangular diagram of end-members of garnet from skarn deposits (the author's own data)

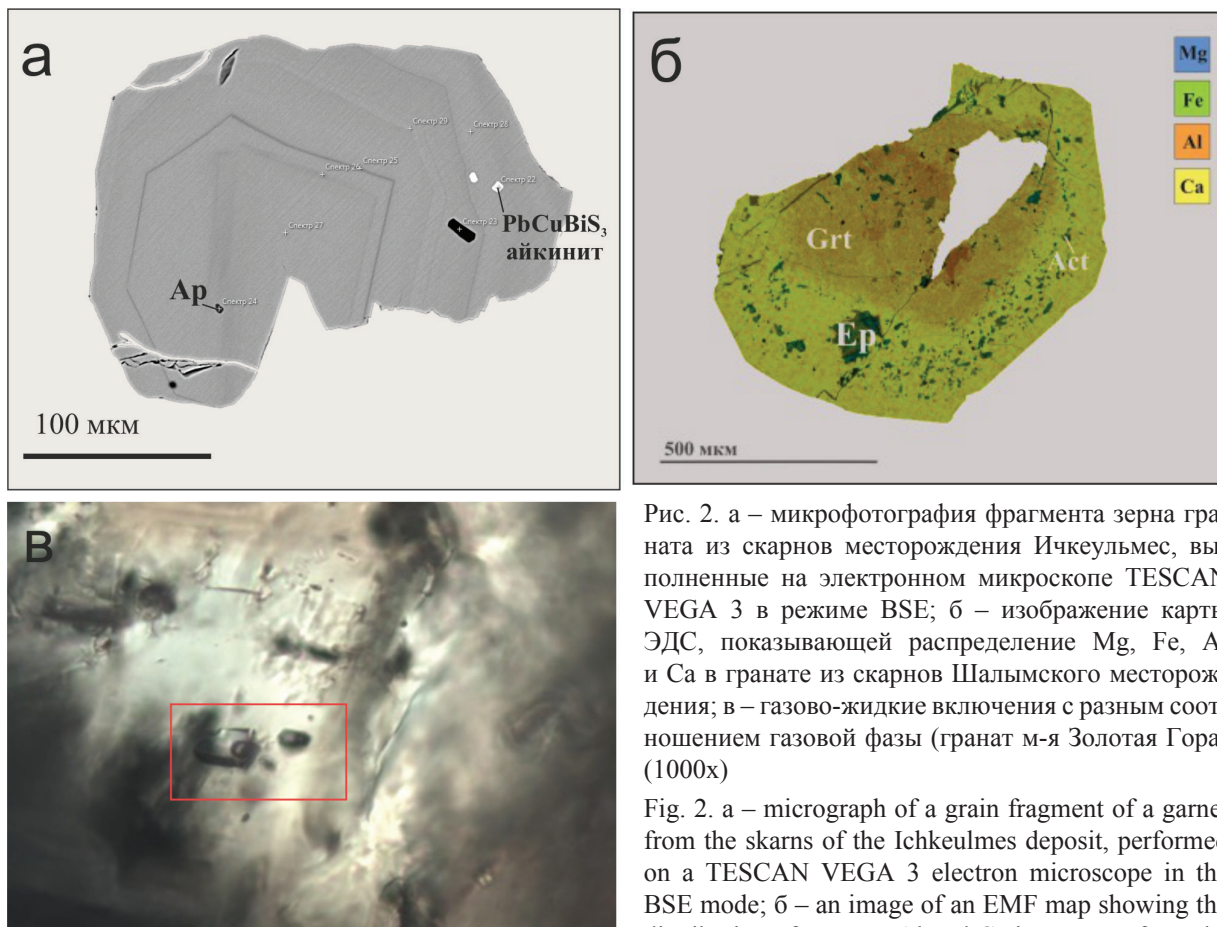


Рис. 2. а – микрофотография фрагмента зерна граната из скарнов месторождения Ичкеульмес, выполненные на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 в режиме BSE; б – изображение карты ЭДС, показывающей распределение Mg, Fe, Al и Ca в гранате из скарнов Шалымского месторождения; в – газово-жидкие включения с разным соотношением газовой фазы (гранат м-я Золотая Гора) (1000x)

Fig. 2. а – micrograph of a grain fragment of a garnet from the skarns of the Ichkeulmes deposit, performed on a TESCAN VEGA 3 electron microscope in the BSE mode; б – an image of an EMF map showing the distribution of Mg, Fe, Al and Ca in a garnet from the Shalym deposit; в – gas-liquid inclusions with different gas phase ratios (garnet from Zolotaya Gora deposit) (1000x)

skarns of the Shalym deposit; в – gas-liquid inclusions with different gas phase ratios (garnet from Zolotaya Gora deposit) (1000x)

Принадлежность гранатов ряда андрадит-гроссуляр к скарновым породам не вызывает сомнений у исследователей. Однако связь контактово-реакционных и рудогенных процессов зачастую не очевидна и является дискуссионным вопросом. Детальное изучение внутреннего строения зерен граната, выбранных для геохронологических исследований, а также типизация и состав включений, позволяют в большинстве случаев оценить последовательность проявленных на месторождении процессов.

Присутствие твердофазных включений рудной ассоциации напрямую указывают на единый тренд развития рудно-магматической системы (месторождение Шалымское, Ичекульмес) (рис. 2 а, б). Изучение газово-жидких включений также дает возможность оценить параметры минералообразующей среды и проследить связь рудогенных и контактово-реакционных процессов (Золотая Гора) (рис. 2 в).

Содержание урана в гранатах контактово-реакционного генезиса варьирует в широком диапазоне от 2.37 до 78.07 мкг/г, содержание свинца изменяется от 0.2 до 7.23 мкг/г. Корреляции между содержанием урана и составом материнского интрузива либо типом рудной специализацией месторождения не наблюдается. Наиболее вероятно, что количество урана и свинца является индивидуальным характеристическим признаком минералообразующей среды. Доля обыкновенного свинца (Pb_c/Pb_t) в среднем для всех изученных гранатов из контактово-реакционных месторождений составляет 0.26, максимальное значение достигает 0.69, которое, однако, не требует использования дополнительных методов коррекции при расчете возраста и позволяет получать оценку возраста с минимальной погрешностью (рис. 3).

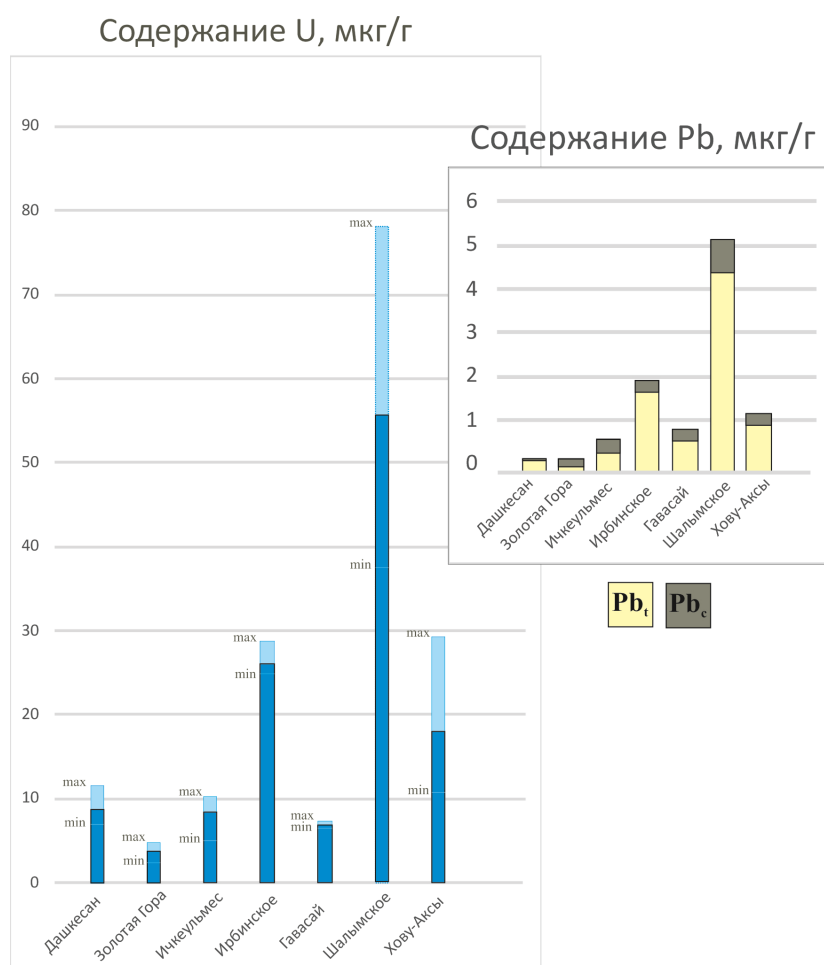


Рис. 3. Содержание урана и свинца в изученных гранатах из скарновых месторождений: Pb_c – обыкновенный свинец, Pb_t – общий свинец

Fig. 3. Contains of uranium and lead in garnets from skarn deposits: Pb_c - common lead, Pb_t - total lead

Минералы группы везувиана (МГВ)

Высоким потенциалом в качестве источника геохронологической информации являются минералы группы везувиана (МГВ), которые являются продуктом контактово-реакционных процессов и также широко распространены в скарново-рудной ассоциации (Стифеева и др., 2025 в). Они образуются в широком диапазоне температур и давлений и устойчивы в ходе различных наложенных процессов. МГВ являются порообразующими минералами месторождений разнообразной рудной специализации: Fe, Sn, Cu, W, Ni, Cr, Pb, Zn, Mo, B, Au.

Минералы этой группы относятся к орто- диортосиликатам и отличаются более сложным строением в сравнении с гранатами. Они характеризуются значительной изоморфной емкостью, обусловленной наличием позиций крупных катионов в различной координации (КЧ 7-9). Наряду с высокозарядными элементами группы актиноидов, МГВ могут содержать значительное количество обыкновенного свинца, что создает определенные трудности для U-Pb геохронологических исследований (рис. 4). Однако как маркеры контактово-реакционных процессов, с которыми часто сопряжено формирование богатого оруденения, везувианы являются важным источником геохронологической информации. В ходе исследований последних лет продемонстрирована возможность использования МГВ для U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований с применением методов коррекции, позволяющих минимизировать влияние захваченного свинца и получать надежные оценки возраста (Стифеева и др., 2024 б, 2025 в).

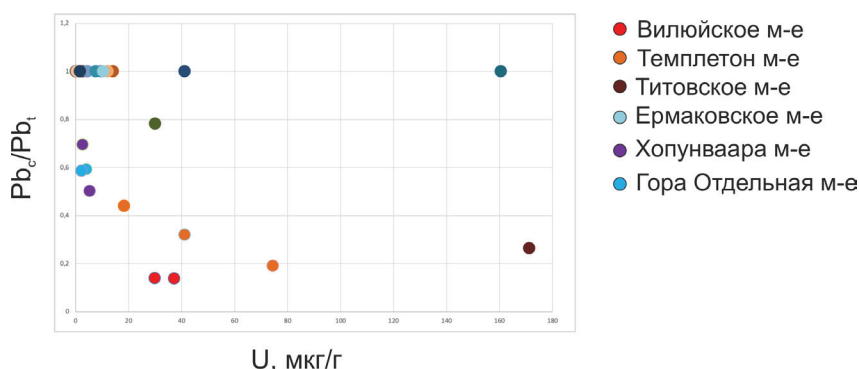


Рис. 4. Соотношение содержания урана и доли обыкновенного свинца (Pbc/Pbt) в изученных везувианах из различных контактово-реакционных месторождений (собственные данные автора)

Fig. 4. Correlation of uranium contain and part of common lead (Pbc/Pbt) in studied vesuvianites from different contact-reacting deposits (the author's own data)

Таблица 1. Кристаллохимические формулы минералов группы везувиана, рассчитанные с учетом данных химического состава и данных уточнения кристаллической структуры
 Table 1. Crystal chemical formulas of minerals of the Vesuvian group, calculated based on chemical composition data and crystal structure refinement data

Месторождение	Кристаллохимическая формула	Ссылка
1 Вилюйское	$X^1(Ca)_{2.00} X^2(Ca)_{8.00} X^3(Ca)_{8.00} X^4(Ca)_{1.00} Y^1(Mg_{0.54} Fe^{2+}_{0.46})_{\Sigma 1.00} Y^2(Al)_{\Sigma 4.00} Y^3(Al_{3.27} Mg_{3.15} Fe_{0.80} Ti_{0.71} Mn_{0.07})_{\Sigma 8.00} Z^1(Si)_{2.00} Z^2(Si)_{8.00} Z^3(Si)_{8.00} (O)_{68.00} T^{1+T2}(B_{2.96} Al_{0.60} \square_{1.44})_{\Sigma 5.00} W(O_{7.71} OH_{1.51})_{\Sigma 9.22} I^2 O_{1.52}$	(Стифеева и др., 2025)
2 Хопунваара (Sn)	$XCa_{19.00} Y^1(Fe^{3+}_{0.88} Mn^{2+}_{0.12})_{1.00} Y^2(Al)_{4.00} Y^3(Al_{5.20} Mg_{1.84} Fe^{3+}_{0.96})_{8.00} T^1(Al)_{0.38} ZSi_{18.00} O_{69}$ $W(OH_{7.31} Cl_{0.51} O_{1.18})_{9.00}$	(Стифеева и др., 2024)
3 Ермаковское (F-Be)	$X^1(Ca)_{2.00} X^2(Ca)_{8.00} X^3(Ca)_{8.00} X^4(Ca)_{1.00} Y^1(Fe^{3+}_{0.74} Mg_{0.26})_{\Sigma 1.00} Y^2(Al)_{\Sigma 4.00} Y^3(Al_{4.34} Mg_{2.17} Fe^{3+}_{1.10} Ti_{0.22} Mn^{2+}_{0.17})_{\Sigma 8.00} Z^1(Si)_{2.00} Z^2(Si)_{8.00} Z^3(Si)_{8.00} (O)_{69.00} T^1(\square_{3.76} Al_{0.24})_{\Sigma 4.00} W(OH_{4.90} F_{3.76} O_{0.34})_{\Sigma 9.0}$	(Стифеева и др., in published)

Вариативность кристаллохимических особенностей МГВ в зависимости от PT условий и химического состава минералообразующей среды позволяет получить дополнительную генетическую информацию и, в совокупности с результатами геохронологических исследований, дать бо-

лее развернутую характеристику проявленных в пределах рудно-магматического ареала процессов. Результаты рентгеноструктурного анализа везувианов, использованных для геохронологических исследований, свидетельствуют о высокотемпературном режиме их образования: Виллойского месторождения > 500 °С (Стифеева и др., 2025в); рудопроявление Хопунваара – 550–800 °С (Стифеева и др., 2024б). На это также указывают данные их химического состава и ИК-спектроскопических исследований. В изученных образцах установлено присутствие В (Виллойское месторождение) и Сl (рудопроявление Хопунваара) (табл. 1), что характерно для высокотемпературных МГВ.

Заключение

Гранаты ряда андрадит-гроссуляр и высокотемпературные разновидности минералов группы везувиана (МГВ), входящие в состав породообразующей ассоциации пород скарновых месторождений различной рудной специализации, являются надёжными U-Pb минералами-геохронометрами контактово-реакционных процессов. Проведение сопутствующих комплексных исследований состава, внутреннего строения и кристаллохимических особенностей этих минералов позволяет делать более масштабные выводы об условиях минералообразующей среды, реконструировать последовательность проявленных в пределах месторождений геологических процессов, в том числе этапов рудообразования.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Проекта РФФ №22-17-00211П.

Литература

1. Калинин Ю. А., Мазуров М. П., Стифеева М. В., Котов А. Б., Сальникова Е. Б., Руднев С. Н., Плоткина Ю. В., Галанкина О. Л. Первые данные о возрасте месторождений Ирбинского железорудного поля (Восточный Саян): результаты U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований граната // Геодинамика и тектонофизика. 2026. Т. 17, № 2. <https://doi.org/10.5800/GT-2026-17-2-0885>.
2. Стифеева М. В., Сальникова Е. Б., Самсонов А. В., Котов А. Б., Гриценко Ю. Д. U-Pb-возраст граната из скарнов Дашкесанского месторождения (Малый Кавказ) // Доклады РАН. 2019. Т. 487, № 5. С. 554–557. DOI: 10.31857/S0869-56524875554-557.
3. Стифеева М. В., Сальникова Е. Б., Котов А. Б., Гриценко Ю. Д. Первые данные о возрасте месторождений Кондомского железорудного поля (Горная Шория): результаты U-Pb (ID-TIMS) датирования граната // Доклады РАН. Науки о Земле. 2024а. Т. 514, № 2. С. 246–250. <https://doi.org/10.31857/S2686739724020073>.
4. Стифеева М. В., Паниковровский Т. Л., Ларин А. М., Сальникова Е. Б., Котов А. Б., Бортников В. В. Везувиан – новый U-Pb минерал-геохронометр для оценки возраста рудных месторождений // Доклады РАН. Науки о Земле. 2024 б. Т. 518, № 2. С. 293–299. DOI: 10.31857/S2686739724100109.
5. Стифеева М. В., Сальникова Е. Б., Котов А. Б. и др. Возраст рудоносных скарнов Хову-Аксынского Ag-Bi-Cu-Ni-Co месторождения (Республика Тыва) по данным U-Pb датирования гранатов // Геология рудных месторождений. 2025 а. Т. 67, № 2. С. 134–142. <https://doi.org/10.1134/S107570152502008X>.
6. Стифеева М. В., Сальникова Е. Б., Котов А. Б., Гриценко Ю. Д. Возраст рудоносных скарнов Гавасайского магнетитового месторождений (Кыргызстан): результаты U-Pb (ID-TIMS)-геохронологических исследований граната // Доклады РАН. Науки о Земле. 2025 б. Т. 520, № 2. С. 54–58. DOI: 10.7868/s3034506525020063.
7. Стифеева М. В., Паниковровский Т. Л., Сальникова Е. Б., Базай А. В., Бортников В. В. О возрасте виллойских траппов, или что еще расскажет виллоит // Записки РМО. 2025 в. Ч. CLIV. 6. С. 91–108. DOI: 110.7868/S2658435225060051.
8. Стифеева М. В., Сальникова Е. Б., Белогуб Е. В. и др. Возраст золотоносных родингитов месторождения Золотая Гора (Южный Урал): результаты U-Pb (ID-TIMS) датирования граната // Доклады РАН. Науки о Земле. 2026. Т. 527, № 1. С. 53–62.
9. Третьяков А. А., Дегтярев К. Е., Стифеева М. В., Сальникова Е. Б., Чепчев С. Г., Котов А. Б., Плоткина Ю. В., Шатагин К. Н., Касенова Н. К. Раннесилурийский возраст скарнов медно-золоторудного месторождения Ичкеульмес (Северный Казахстан): результаты U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований граната // Доклады РАН. Науки о Земле. 2026. Т. 526, № 1. С. 87–97. <https://doi.org/10.7868/S3034506526010081>.

10. Galuskin E. V., Galuskina I. O., Dzierzanowski P. Chlorine in vesuvianites. *Mineralogia Polonica*. 2005. V. 36. P. 51–61.
11. Ludwig K. R. PbDat for MS-DOS, version 1.21 // U.S. Geological Survey Open-File Report 88-542. 1991. 35 p. <https://doi.org/10.3133/ofr88542>.
12. Ludwig K. R. Isoplot 3.75. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center Special Publications. 2012. V. 5. 75 p.
13. Steiger R. H., Jäger E. Subcommittee on geochronology: Convention of the use of decay constants in geo- and cosmochronology // *Earth and Planetary Science Letters*. 1977. V. 36. P. 359–362.