

Санкт-Петербургский государственный университет

ВАСИЛЬЕВА Надежда Александровна

Выпускная квалификационная работа

*Исследование устойчивости U-Th-He изотопной системы в
арсенопирите*

Уровень образования: бакалавриат

Направление *05.03.01 "Геология"*

Основная образовательная программа *СВ.5018 "Геология"*

Научный руководитель:
доцент кафедры геохимии СПбГУ,
к.г.-м.н. Якубович О. В.

Рецензент:
старший научный сотрудник
лаборатории изотопной геологии
ИГГД РАН,
к.г.-м.н. Плоткина Ю. В.

Санкт-Петербург

2022

Оглавление

Введение	4
1 Основы U-Th-He метода	6
2 Модели миграции гелия в твердом теле	9
2.1 Модель мономолекулярной химической реакции первого порядка . .	9
2.2 Классическая диффузия	10
3 Объект исследования	13
3.1 Арсенопирит	13
3.2 Месторождение Олимпиада	14
3.3 Месторождение Воронцовское	17
3.4 Месторождение Наталка	19
4 Методика исследования зерен арсенопирита и пирита	24
4.1 Сканирующая электронная микроскопия зерен арсенопирита и пирита	24
4.2 Нанотомография арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада	25
4.3 FIB-анализ арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада .	26
5 Определение миграционных параметров на масс-спектрометрическом комплексе МСУ-Г-01-М	27
6 Методика определения содержания ^4He, ^{235}U и ^{238}U, ^{230}U и ^{232}Th в арсенопирите	29
6.1 Измерение содержания радиогенного гелия	29
6.2 Измерение содержания урана и тория	30
6.3 Расчеты возраста по U-Th-He методу	30
7 Результаты	31
7.1 Форма нахождения урана и тория в арсенопирите и пирите	31
7.2 Исследования пористости арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада	33
7.3 Кинетика выделения радиогенного гелия из арсенопирита	34
7.4 Первые попытки датирования арсенопирита U-Th-He методом	38

8	Дискуссия	40
8.1	Кинетика выделения радиогенного гелия из арсенопирита	40
8.2	Первые попытки датирования арсенопирита U-Th-He методом	41
9	Заключение	42
	Литература	49

Введение

Альфа-распад урана и тория был одной из первых схем, используемых для датирования горных пород и минералов (Rutherford, 1905). Вскоре стало ясно, что сохранность гелия в большинстве минералов достаточно низкая, и, как следствие, датировки давали неоправданно молодые U-Th-He возрасты. С течением времени совершенствовались аналитические методики, благодаря чему были получены многообещающие результаты датирования подземных вод, неметамиктного циркона, магнетита (Damon and Kulp, 1957); (Damon and Green, 1963), гематита (Boschmann et al., 1993), арагонита (Fanale and Schaeffer, 1965); (Bender, 1973), вулканических пород (Leventhal, 1975); (Rowe et al., 1975). Позже U-Th-He систему стали использовать для реконструкций истории эволюции орогенических областей и бассейнов осадконакопления, где по доле потерянного минералом гелия судят о температурно-временной истории породы. Результаты последних исследований показывают, что пирит является геохронометром для датирования U-Th-He методом (Yakubovich et al., 2020).

На примере сульфидов выделяются следующие основные причины, определяющие высокую сохранность гелия в пирите: 1) кубическая решетка, 2) высокая плотность упаковки атомов, 3) низкое удельное сопротивление (Якубович et al., 2019). Арсенопирит обладает моноклинной кристаллической решеткой, в структуре двухслойная полнейшая упаковка сложена совместно ионами мышьяка и серы (Онуфриенко, 2013), удельное электрическое сопротивление арсенопирита $2 \cdot 10^{-5}$ – 15 Ом (Telford et al., 1990). Сохранность гелия в других изученных сульфидах и сульфосолях: пирротин, борнит, теннантит, сфалерит и тетраэдрит значительно ниже (Якубович et al., 2019). Высокое удержание гелия в пирите (Якубович et al., 2019) позволяет предположить, что арсенопирит, отличающийся от пирита только сингонией кристаллической решетки по данным критериям, может быть подходящим минералом для геохронологии.

Интерес к этому минералу связан с тем, что он является частым спутником золоторудной минерализации и, как и пирит, часто содержит включения минералов урана и тория (Баранов and Вертепов, 1966). В типичных гидротермальных, жильных и метасоматически образовавшихся месторождениях арсенопирит выделяется в широком диапазоне температур стадии минералообразования (Чухров and Бонштедт-Куллетская, 1960). Также, арсенопирит успешно применяют в ка-

честве геотермометра (Martins et al., 2020); (Sharp et al., 1985), при возможности датировании которого, можно использовать арсенопирит для реконструкции тектонических событий, остывания и эксгумации пород.

В настоящее время для датирования арсенопирита применяется Re-Os метод (Morelli et al., 2007). Основным ограничением использования этого метода являются низкие концентрации рения (или низкие Re/Os отношения) и методические сложности, связанные с измерением изотопных отношений Os на твердофазных масс-спектрометрах. В данной работе представлены результаты кинетики выделения радиогенного гелия из арсенопирита из золоторудных месторождений и первые попытки датирования этого минерала U-Th-He методом.

Целью работы являлось понять применим ли арсенопирит для датирования U-Th-He методом. Задачи данной работы состояли в том, чтобы 1) определить миграционные параметры гелия в арсенопирите; 2) оценить концентрации урана и тория и определить форму нахождения этих элементов в арсенопирите и пирите; 3) оценить устойчивость U-Th-He изотопной системы в арсенопирите; 4) оценить устойчивость U-Th-He изотопной системы в пирите; 5) попробовать определить возраст арсенопирита и пирита и сравнить его с известным.

Глава 1

Основы U-Th-He метода

U-Th-He – метод низкотемпературной термохронологии. Термохронологический возраст часто интерпретируется как время, прошедшее после того, как минерал охладился ниже заданной температуры (период охлаждения).

Изотопная система ведет себя как открытая система при высоких температурах, при которых дочерние изотопы удаляются путем диффузии быстрее, чем образуются при ядерном распаде, и как закрытая система при низких температурах, при которых потеря происходит настолько медленно, что все дочерние изотопы сохраняются в минерале-хозяине.

Переход от открытой системы к закрытой не происходит мгновенно, а происходит в течение дискретного температурного интервала, известного как зона частичного удержания (или зона частичного отжига). В этом температурном диапазоне находится температура закрытия, формально определенная Додсоном (Dodson, 1973) как температура термохронологической системы во времени, соответствующем ее "кажущемуся возрасту".

Температура закрытия различается не только в разных термохронологических системах, но и внутри любой отдельной системы в зависимости от размера зерна, химического состава и скорости охлаждения. Более того, оно строго применимо лишь в упрощенном случае монотонного охлаждения (без повторного нагрева) (Braun et al., 2006).

В основе U-Th-He метода лежит явление радиоактивного распада.

Под естественной радиоактивностью (или радиоактивным распадом) понимается самопроизвольный распад ядер элементов, встречающихся в природе, при котором атомное ядро одного элемента спонтанно превращается в другое ядро или ядра, испуская при этом элементарные частицы.

Радиоактивный распад — самопроизвольное явление, вероятность которого в единицу времени называется постоянной распада λ . Размерность постоянной распада λ — секунда⁻¹. Обратная величина, $\tau = 1/\lambda$, называется средней продолжительностью жизни изотопа.

Закон радиоактивного распада определяет пропорциональность скорости рас-

пада и числа атомов изотопа:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad (1.1)$$

где $N(t)$ – число атомов материнского изотопа в момент времени t . Знак минус в уравнении указывает на уменьшение числа ядер в результате распада. Радиоактивные превращения отдельных ядер имеют случайный характер, поэтому закон справедлив только для большого числа атомов.

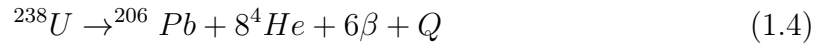
Если в начальный момент времени $t = 0$ имеется N_0 радиоактивных атомов, то к моменту времени t останется столько атомов:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN(t)}{dt} = -\lambda \int_0^t N(t) \quad (1.2)$$

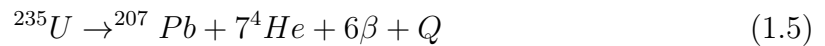
$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.3)$$

Продуктом распада ряда тяжелых изотопов: ^{147}Sm , ^{190}Pt является радиогенный гелий. Но большинство радиогенного ^4He производится ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и их промежуточными дочерними элементами в цепи распада, что приводит к образованию ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb соответственно.

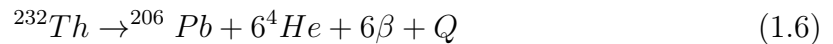
Пренебрегая всеми промежуточными дочерними нуклидами, реакции выглядят так:



$$\lambda = 1,55125 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$$



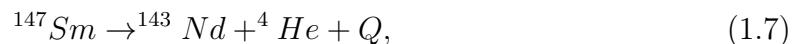
$$\lambda = 9,84850 \times 10^{-10} \text{ год}^{-1}$$



$$\lambda = 4,9475 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$$

$$Q = 4-7 \text{ МэВ}$$

Другим источником ^4He является распад ^{147}Sm в ^{143}Nd систему, которая сама по себе является важным хронометром.



$$\lambda = 6,54 \times 10^{-12} \text{ год}^{-1}$$

$Q = 2,3 \text{ МэВ}$, т.е. величина выделенной энергии – меньше, а расстояния отдачи α -частиц и ^{143}Nd нуклид являются более короткими, чем для изотопов U-серии и Th-серии.

Уравнение накопления радиогенного ${}^4\text{He}$ с учетом распада ${}^{147}\text{Sm}$:

$${}^4\text{He} = 8^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1) + 7^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232}t} - 1) + {}^{147}\text{Sm}(e^{\lambda_{147}t} - 1) \quad (1.8)$$

Это уравнение не имеет аналитического решения относительно t , поэтому для расчета возраста используют или упрощенные формулы (Vermeesch, 2008), или численные методы поиска приближенного значения с заданной точностью.

Глава 2

Модели миграции гелия в твердом теле

В термохронологии концентрация дочерних изотопов рассматривается не только как результат радиоактивного распада, но и как результат миграции в твердом теле.

Возраста, полученные U-Th-He методом зачастую оказываются заниженными. Это связано с легкой миграцией гелия из кристаллической решетки большинства природных минералов. Даже незначительное увеличение температуры приводит к полной или частичной потере гелия минералом.

Процессы миграции атомов радиогенных благородных газов через минералы обычно описываются с помощью двух основных моделей: модель мономолекулярной химической реакции первого порядка и классическая диффузия Фика.

2.1 Модель мономолекулярной химической реакции первого порядка

Домен кристаллической структуры природных минералов, где образуется атом радиогенного изотопа, является настолько дефектным, что для мигрирующего атома достаточно осуществить один "прыжок", чтобы перейти в подвижное состояние. Из-за этого поведение мигрирующего радиогенного атома формально аналогично поведению атомов во время простых химических взаимодействий (Шуколюков et al., 2009). Иными словами, эта модель основывается на предположении, что энергия, необходимая для совершения первого скачка, много больше, чем энергия, требующаяся для последующей диффузии из минерального зерна (Yakubovich et al., 2010).

Скорость миграции радиогенных атомов гелия при этом подходе может быть представлена в виде

$$\frac{dHe}{dt} = -kHe(t) \quad (2.1)$$

В этом выражении k – частотный фактор, равный

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.2)$$

где k_0 – значение частотного фактора при $T \rightarrow 0$, E – энергия активации миграции, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Вытекающая из такой дифференциальной формы закона миграции гелия в минералах его интегральная форма имеет вид:

$$He_t = He_0 e^{-kt}, \quad (2.3)$$

где He_t – концентрация гелия в момент времени t , He_0 – начальная концентрация гелия.

Для нахождения миграционных характеристик (энергии активации и частотного фактора k_0) выражение (2.3) можно преобразовать:

$$\frac{He_0}{He_t} = e^{k_0 e^{-\frac{E}{RT} t}}, \quad (2.4)$$

$$\ln \ln \frac{He_0}{He_t} = \ln k_0 + \ln t - \frac{E}{RT} \quad (2.5)$$

Поскольку это уравнение прямой линии в системе координат $\ln \ln(He_0/He_t) - 1/T$, то по параметрам этой линии можно вычислить величину энергии активации миграции и частотного фактора k_0 .

К достоинствам такого подхода относится доказанность существования в реальных кристаллах зон с различной степенью нарушенности кристаллической структуры, возможность миграции радиогенных атомов по различным направлениям в структуре, вероятность существования в минералах разнообразных первичных дефектов и ловушек для таких мигрирующих атомов, возможность различных форм существования урана в минеральных зернах и, соответственно, неомогенное распределение радиогенного гелия в кристаллической решетке – иными словами, возможность различных энергетических состояний атомов радиогенного гелия в реальных минеральных структурах. К числу достоинств этой модели принадлежит также относительная простота математических процедур определения миграционных параметров E и k по данным эксперимента.

К недостаткам относится, прежде всего, строго не доказанное представление о механизме миграции и не всегда достаточная разрешающая способность метода, что затрудняет разделение процессов миграции с разными кинетическими параметрами (Шуколюков et al., 2009).

2.2 Классическая диффузия

Модель классической диффузии основана на том, что атомы He "маленькие" по сравнению с расстояния межатомных связей в минералах, так что их миграция через решетку не требует больших энергетических затрат.

Диффузия происходит из одинаковых по размеру минеральных зерен шарообразной или иной а priori заданной формы с первоначально гомогенной концентрацией как радиоактивного (материнского) изотопа, так и радиогенного изотопа благородного газа. С течением времени концентрация остающихся атомов газа описывается сложной функцией, зависящей от коэффициента диффузии D , температуры T , от размеров зерен минерала, например, радиуса зерна-сферы R (Fechtig and Kalbitzer, 1966). Для потеряннного газа может быть корректно вычислена по выражению, соответствующему принятой модели миграции по законам классической диффузии:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 Bt}, \quad (2.6)$$

где

$$B = \pi^2 \frac{D}{R^2} \quad (2.7)$$

По данным исследований (Тугаринов and Бибилова, 1980); (Шуколюков, 1970); (Краснобаев, 1986) распределение урана и тория в кристаллической структуре циркона и других акцессорных минералов неоднородно. Локализация U и Th может смещать эффект выброса α -частиц, а также может изменять поведение диффузии, изменяя градиент концентрации He (Farley, 2002).

Главная проблема интерпретации экспериментальных данных о миграции благородных газов в структуре реальных минералов состоит в коренном отличии действительных условий миграции от идеализированного представления о гомогенном изначальном распределении газов и об одинаковом энергетическом положении всех атомов мигрирующего газа в структуре (Шуколюков et al., 2009).

Диффузионная модель требует более идеальных условия для миграции радиогенного гелия, так как диффузионная модель оперирует размерами зерна. Но несмотря на это, в геотермохронологических исследованиях она используется значительно чаще (Farley, 2002). Накопление радиационных повреждений при альфа-распаде приводит к увеличению удерживающей способности миграции радиогенного гелия. Вероятное объяснение такого поведения заключается в том, что радиационные повреждения служат изолированными ловушками для диффундирующих атомов гелия, замедляя продвижение их обычных диффузионных скачков (Zeitler, 2014); (Gautheron et al., 2022) (рис. 2.1). При более высоких температурах радиационные повреждения отжигаются (Zeitler, 2014).

Поэтому обработка экспериментальных результатов проводилась исходя из представлений об односкачковой модели миграции, в которой форма и размер зерен не учитывается. Однако после отрыва атома гелия от центра накопления – «хранилища гелия», дефекта (односкачковый механизм) следует его диффузия к границе зерна (Шуколюков et al., 2012). Рассчитанные по обеим этим моделям значе-

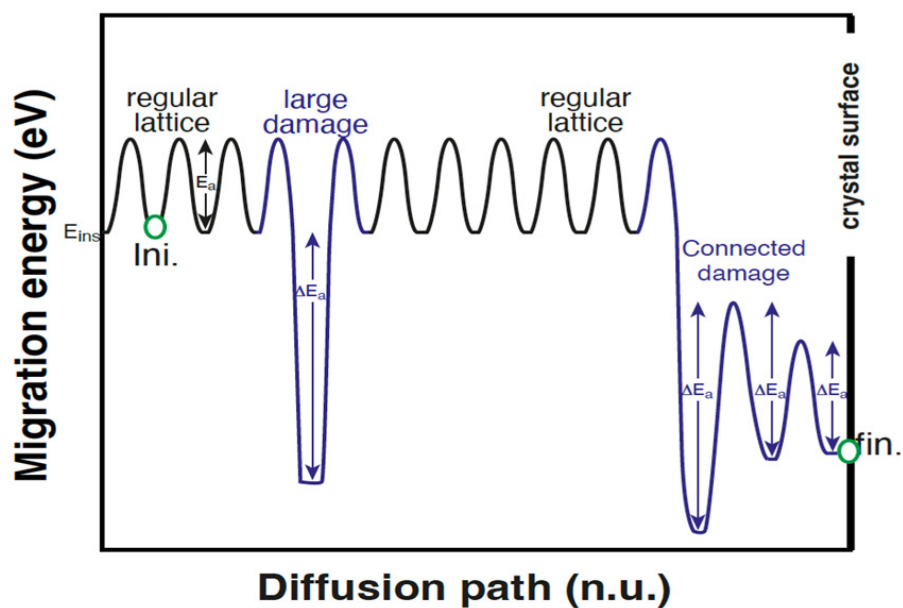


Рис. 2.1: Схематическое изображение результирующей эволюции энергии He для диффузионного пути (Gautheron et al., 2022). Энергетические уровни – это энергия захвата, E_{ins} , энергия миграции между промежуточными участками, E_a , и энергия захвата, необходимая для того, чтобы атом He , застрявший в месте повреждения, перескочил обратно, ΔE_a . В зоне повреждения энергия внедрения He ниже, и результирующая энергия захвата увеличивается.

ния энергии активации миграции (E) дают близкие результаты (Yakubovich et al., 2010).

Глава 3

Объект исследования

В качестве объектов исследования был выбран арсенопирит из различных генетических типов месторождений: Олимпиада (Енисейский кряж), Воронцовское (Полярный Урал), Наталка (Яно-Колымская складчатая система), а также пирит из месторождения Олимпиада.

3.1 Арсенопирит

Арсенопирит ($\text{Fe}(\text{AsS})$) – минерал сложных сульфидов группы арсенопирита. Арсенопирит кристаллизуется в пространственной группе $P21/c$ (моноклинная сингония) с параметрами элементарной ячейки $a - 5,7612 \text{ \AA}$, $b - 5,6841 \text{ \AA} - 5,7674 \text{ \AA}$ и углом $\beta - 111,72^\circ$ (рис. 3.1) (Buerger, 1936); (Morimoto and Clark, 1961); (Bindi et al., 2012); (Кирик et al., 2017).

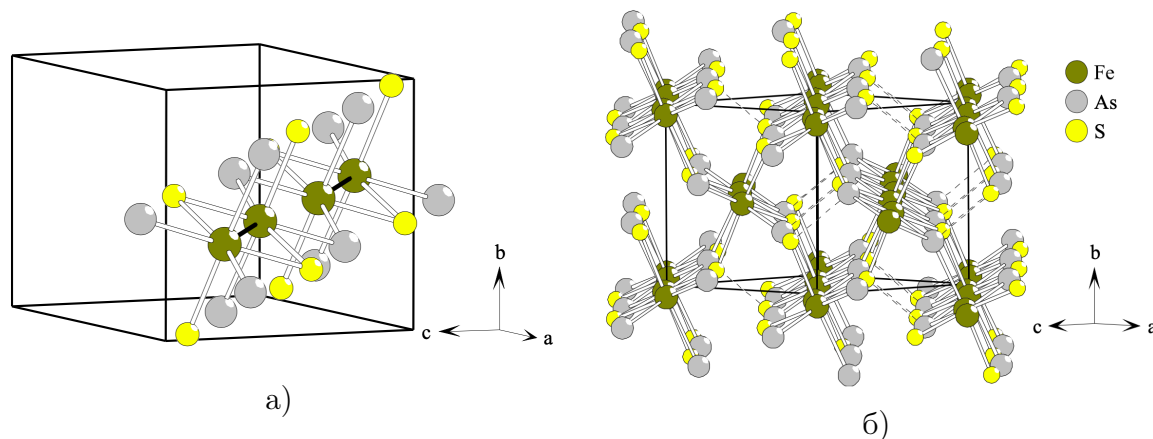


Рис. 3.1: Кристаллическая структура арсенопирита: а) чередование октаэдров в лентах с образованием коротких и длинных связей Fe-Fe; б) укладка лент в элементарной ячейке (Сильянов, 2020).

Структурной единицей арсенопирита является октаэдр $\text{Fe}_1\text{As}_3\text{S}_3$ (Сильянов, 2020). Каждый атом Fe окружен тремя атомами S и тремя атомами As, расположенными по вершинам искаженного октаэдра. Атомы As окружены по вершинам искаженных тетраэдров тремя Fe и одним S, атомы S – по вершинам тетраэдров

три Fe и одним As. S и As связаны в радикалы S–As с весьма укороченным расстоянием S – As, что свидетельствует о ковалентной связи между ними.

Основные элементы арсенопирита: Fe – 34,3%, As – 46,0%, S – 19,7%. Химические анализы показывают частые отклонения от этих величин, особенно для As и S. В качестве примесей нередко содержит Co, реже Ni, Sb. Для многих месторождений особенно характерной является золотоносность арсенопирита (Бехетин, 2007). Также в виде механических примесей могут содержаться Ag, Cu, Pb, Bi (Чухров and Бонштедт-Куплетская, 1960).

Арсенопирит является одним из наиболее распространенных первичных минералов мышьяка в рудных месторождениях. В типичных гидротермальных, жильных и метасоматически образовавшихся месторождениях он выделяется в широком диапазоне температур стадии минералообразования (Чухров and Бонштедт-Куплетская, 1960).

Уран и торий – элементы-примеси, не входящие в кристаллическую решетку арсенопирита, находятся в нем во включениях U- и Th-содержащих минералов (Баранов and Вертепов, 1966). Уран и торий не являются типичными элементами-примесями в сульфидах (Barnes and Ripley, 2016). Концентрации этих радиоактивных элементов в сульфидах из различных типов руд могут сильно варьировать, а значит существенно может отличаться и доза их авторадации. А как известно на примере циркона и апатита, она может влиять на миграцию гелия из минерала (Shuster et al., 2006); (Yakubovich et al., 2010); (Guenther et al., 2013). Средняя длина пробега α -частицы при распаде урана, тория и членов их радиоактивных семейств составляет ~ 15 -20 мкм. Это означает, что весь гелий, образованный в таких включениях, имплантируется в кристаллическую решетку «вмещающего» это включение арсенопирита (Farley et al., 1996); (Ziegler, 1977).

3.2 Месторождение Олимпиада

Олимпиада является одним из крупнейших месторождений золота в Евразии и в мире. С 1997 г. разработку месторождения осуществляет ЗАО «Полюс» (ныне АО «Полюс»). Оно расположено практически в центре Северо-Енисейского рудного района, от месторождения Советского на севере до месторождения Ведуга на юге. Общие запасы в настоящее время еще неопределенны, но, по предварительной оценке, они составляют около 100 т. Оно находится в пределах неопротерозойских орогенов на южной и западной периферии сибирского кратона (Сазонов et al., 2019).

Месторождение расположено на участке тектонического блока, характеризующегося погружением кровли гранитоидного батолита (Гибшер et al., 2019).

Рудовмещающие породы подвержены метасоматическим изменениям (окварцеванию, карбонатизации, серицитизации и хлоритизации), которые предшествова-

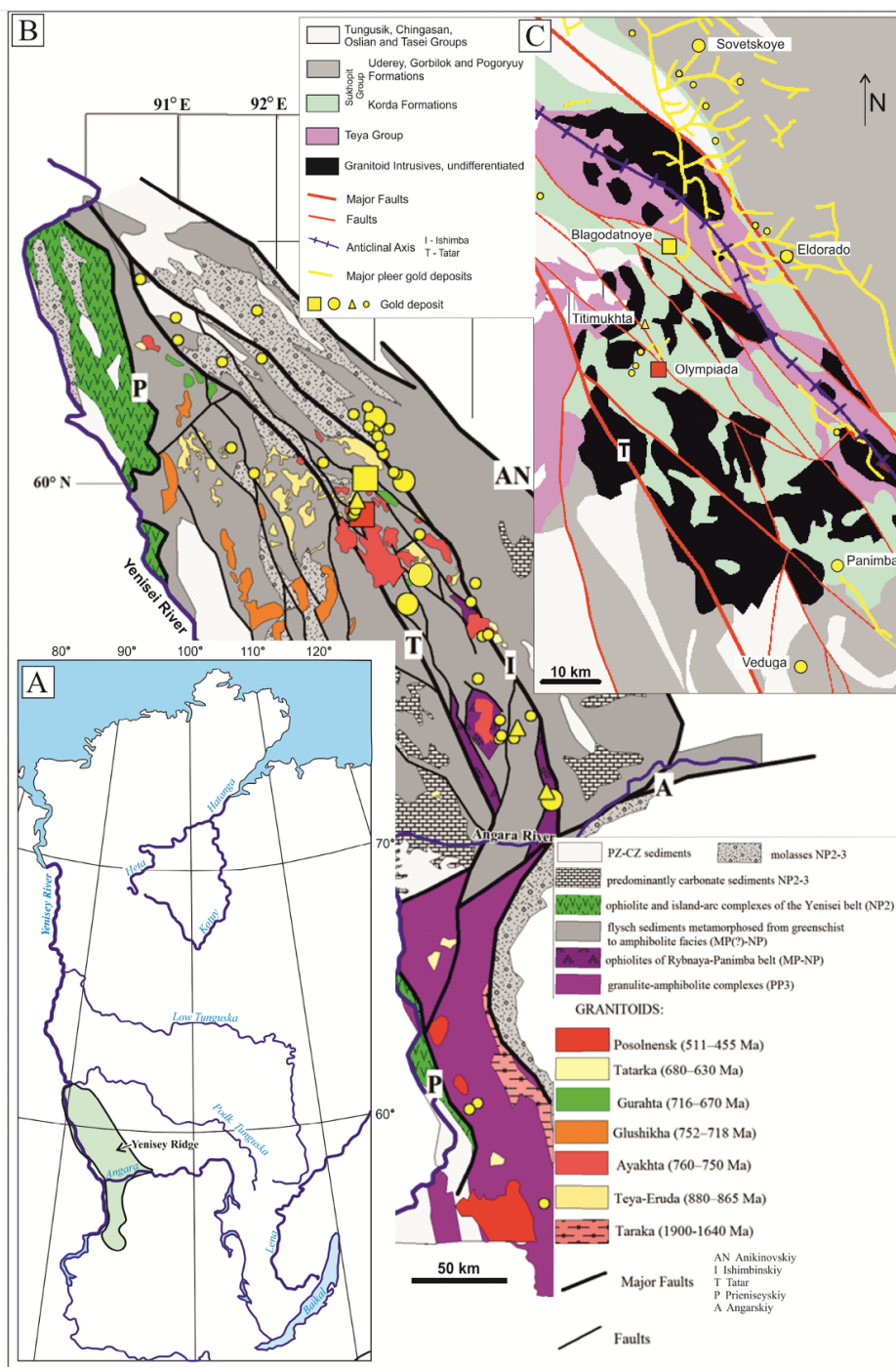


Рис. 3.2: Положение месторождений золота Енисейского кряжа в региональных структурах (Сазонов et al., 2019). А – географическое положение месторождения; В – схематическая геологическая карта Енисейского кряжа (Верниковский and Верниковская, 2006); (Likhanov et al., 2013); С – схема геологического строения Северо-Енисейского рудного района.

ли и сопутствовали формированию ранней кварц-золото-арсенопирит-пирротиновой (\pm шеелит) и более поздней кварц-золото-сурьмяной (\pm шеелит) минеральной ассоциациям (Гибшер et al., 2019). Рудовмещающими являются кварц-сланцево-карбонатные (двуслюдяные кварц-кальцитовые) сланцы и существенно карбонатные породы (мраморы). В подстилающих кварц-двуслюдяных (кварц-гранат-дву-

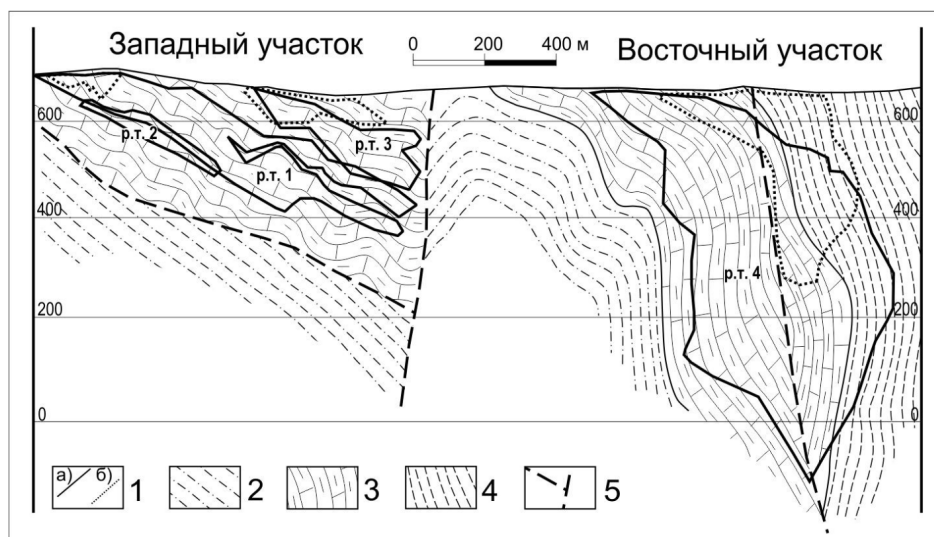


Рис. 3.3: Проекция рудных тел Олимпиадинского месторождения на вертикальную плоскость (Гибшер et al., 2019). 1 – граница первичных (а) и окисленных (б) руд, 2 – кварц-сланцевые сланцы, 3 – кварц-карбонатно-сланцевые сланцы с пластами карбонатных пород, 4 – углеродистые сланцы, 5 – разрывные нарушения.

сланцевых) и перекрывающих кварц-сланцево-углеродистых (углеродистых силикатных) сланцах оруденение отмечается только вблизи их контакта с карбонатсодержащими и карбонатными породами (Сазонов et al., 2019).

Возраст вмещающих оруденение карбонатно-терригенных пород кординской свиты составляет порядка 1450 ± 50 млн лет, при этом изотопные параметры Sm-Nd системы ($\epsilon Nd - 6.1$, $TDM_{2st} 2422 Ma$) свидетельствуют о поступлении в бассейн осадконакопления переработанного в коре выветривания корового материала палеопротерозойских зеленокаменных поясов (Ножкин et al., 2008). Детритовые цирконы из пород этой свиты имеют возраст более 1580 млн. лет (Савичев et al., 2006), а K-Ar возраст глауконита из песчаников перекрывающей погорюйской свиты составляет 1115 млн лет (Шенфиль, 1991).

В районе Олимпиадинского месторождения в неопротерозое проявился достаточно широкий спектр магматических пород, относящихся к разным магматическим комплексам. Выделяются несколько этапов их формирования: около 900 млн лет (тейскоерудинский комплекс), 760–718 млн лет (аяхтинский и глушихинский) и 710–650 млн лет (гурахтинский, захребетинский комплексы) (Л.К., 2002). Месторождение Олимпиада располагается относительно гранитных массивов на удалении 1.5–2.0 км (Сильянов, 2020). Генетическая связь золотого оруденения с гранитоидами до сих пор дискутируется (Сазонов, 1998); (Konstantinov et al., 1999); (Забияка et al., 2004); (Ли, 2003); (Сердюк et al., 2010); (Полева and Сазонов, 2012); (Ножкин et al., 2011). Породы магматических комплексов являются производными преимущественно коровых расплавов с некоторой долей мантийных источников (Верниковский and Верниковская, 2006); (Верниковский et al.,

2016).

На основании детального изучения рудной минералогии месторождения выделен ряд минеральных комплексов, которые отвечают разновозрастному проявлению гидротермальной активности рудной системы, разделенному тектоническими перерывами в отложении минералов (Сазонов *et al.*, 2019).

Ранний вкрапленный сульфидный комплекс золото-мышьяковых руд представлен тонкоигольчатым арсенопиритом, пиритом, пирротинном и сульфидами полиметаллов. Комплекс картируется в окварцованных и мусковитизированных метасоматитах, двуслюдяно-кварц-карбонатных сланцах. Это наиболее ранние ассоциации на месторождении, несущие тонкое «невидимое» золото, которое концентрируется в основном в игольчатом арсенопирите.

Поздний золото-сурьмяный (стибнит-бертьеритовый) комплекс проявлен со значительным отрывом и наложен на парагенезисы раннего комплекса, он развит преимущественно в Южном блоке Восточной Олимпиады в зоне влияния Медвежьего разлома. Минералогия конца стадии поздних сульфидов очень разнообразна, помимо наиболее распространенного в месторождениях сурьмы стибнита, здесь развиты также бертьерит, гудмундит, самородная сурьма и в подчиненном количестве тетраэдрит, джемсонит, халькопирит (Сильянов, 2020).

Согласно результатам геохимических и изотопно-геохимических исследований (Афанасьева *et al.*, 1997); (Kun *et al.*, 2014); (Кряжев, 2017); (Волков *et al.*, 2016); (Савичев *et al.*, 2006); (Заири *et al.*, 1986); (Кряжев, 2017); (Naumov *et al.*, 2015); (Лиханов *et al.*, 2006) источниками вещества для золото-арсенопиритового, золото-полисульфидного и золото-сурьмяного парагенезисов являются разные изотопные резервуары: мантийный магматический и заимствованный коровый.

Формирование месторождения происходило на протяжении 150 млн. лет. Предрудная ассоциация (незолотоносные кварц-слюдяно-сульфидные ассоциации) имеет возраст $(817,1 \pm 6,3) - (808,4 \pm 7,7)$ млн.лет. Ранний рудный золото-арсенопиритовый парагенезис сформировался в интервале $(803,1 \pm 6,1) - (758,0 \pm 6,0)$ млн.лет. Для поздней золото-сурьмяной ассоциации получен интервал $(795,2 \pm 5,8) - (660,0 \pm 19,0)$ млн.лет (Гибшер *et al.*, 2019); (Сильянов, 2020).

3.3 Месторождение Воронцовское

Воронцовское месторождение золота было открыто в 1985 году, и в настоящий момент обрабатывается компанией «Полиметалл». Оно относится к "карлинскому" золото-рутно-мышьяковому типу месторождений. Воронцовское месторождение расположено в пределах андезитоидного вулканоплутонического пояса. Оно входит в крупный Ауэрбаховский плутон, характеризующийся зональным строением: магматические породы, слагающие его, закономерно сменяются от габбро до гранитов (рис. 3.4). В основании этой структуры залегают известняки с прослоями

туффитов и алевролитов. На контакте известняков с последними породами развиты брекчии, обломки которых – известняки – цементируются вулканогенными (Коржинский, 1984), вулканогенно-осадочными, осадочными образованиями. На контакте с интрузией известняки метаморфизованы.

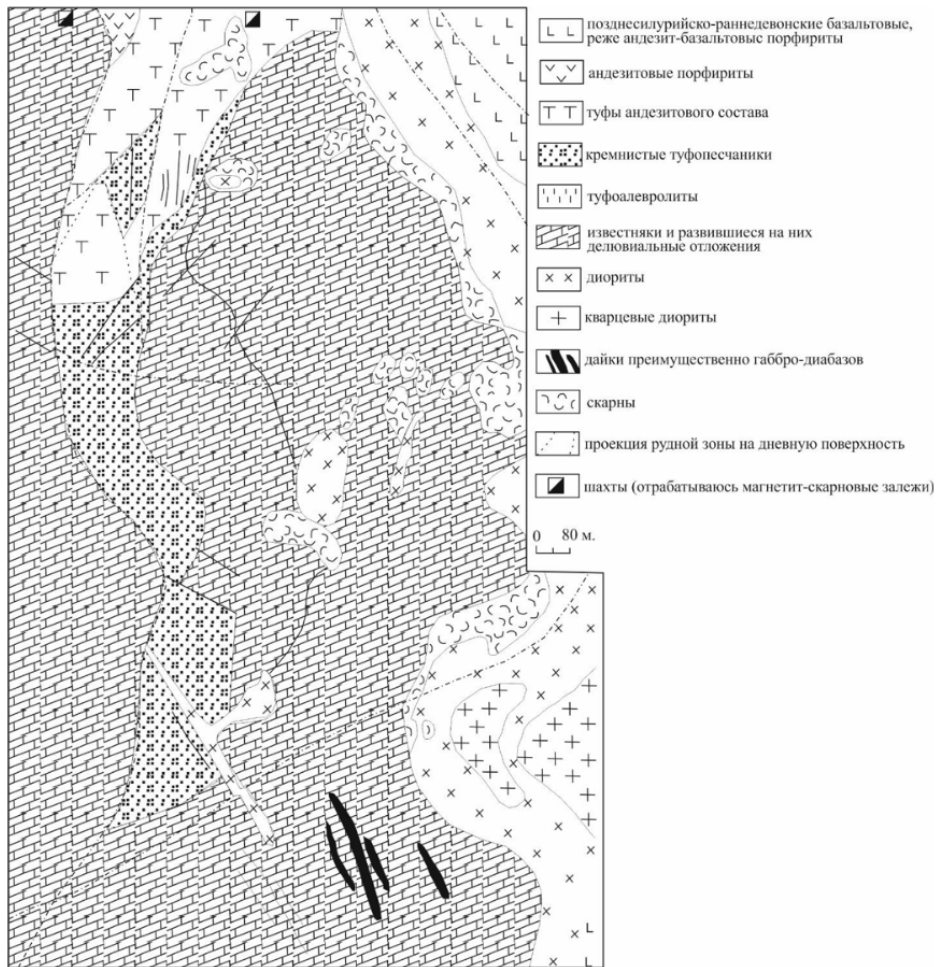


Рис. 3.4: Схема геологического строения Воронцовского золоторудного месторождения (Сазонов et al., 2001).

Рудные тела – золотокварцевые жилы и прожилково-вкрапленные зоны образовались после внедрения даек. Они локализованы в породах вулканоплутонического пояса, а также в медно- и железоносных скарнах. Рудные тела включают минерализованные брекчии, скарны, известняки, березиты-листвениты, кварцсерицитовые метасоматиты, а также породы туфосланцевой толщи, перекрывающей известняки (рис. 3.5).

Месторождение контролируется зоной сочленения крутопадающего субмеридианального разлома и надвига. Обе эти структуры долгоживущие (от 380 до 330 млн. лет (Сазонов et al., 1991)). Таким образом, метасоматические образования на Воронцовском месторождении сформировались в течение длительного периода и в различных условиях.

Неисключительно, что при формировании руд вовлекались гидротермы, об-

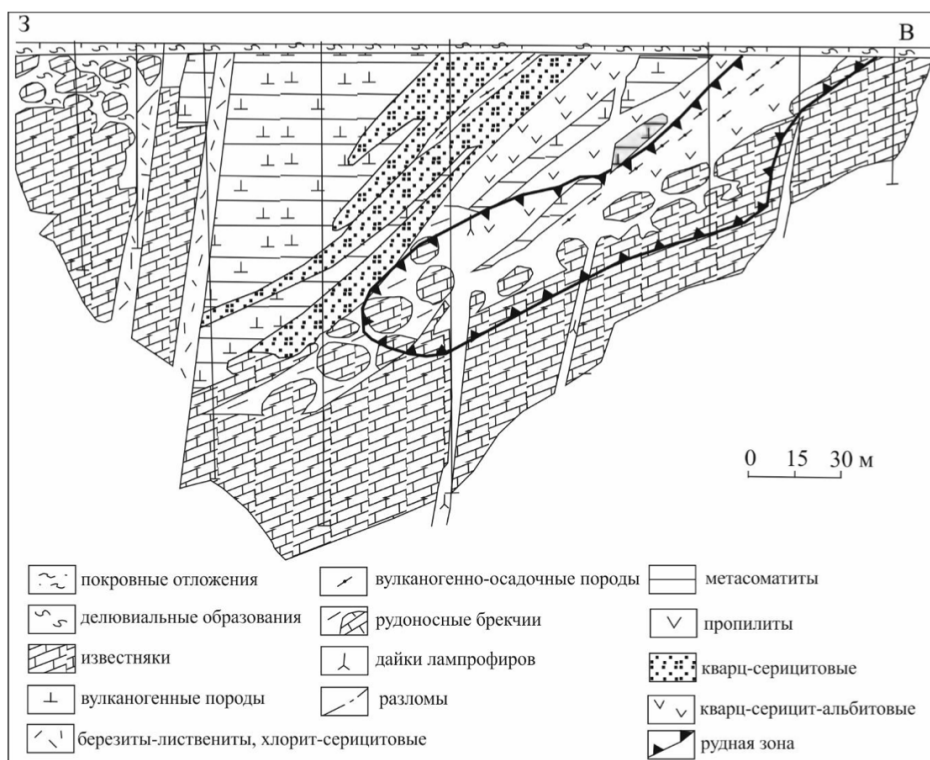


Рис. 3.5: Типовой геологический разрез Воронцовского месторождения (Сазонов et al., 2001).

разовавшиеся из поровой морской воды пород. Некоторые рудные элементы, в первую очередь мышьяк и, очевидно, золото, могли извлекаться из вмещающих пород. Источником гидротерм, возможно, послужили гранитоиды тоналит-гранодиоритовой формации (К-Аг-возраст калиевого полевого шпата и биотита – 300 млн. лет (Огородников and Сазонов, 1971)), которые известны южнее и восточнее месторождения (Сазонов et al., 2001).

3.4 Месторождение Наталка

Наталкинское месторождение — крупнейшее месторождение золота Дальнего Востока России (Гончаров et al., 2002); (Горячев et al., 2008), расположено в пределах Яно-Колымского орогенного пояса на его юго-восточном фланге в складчатых структурах Аян-Юряхского антиклинория, сложенного преимущественно терригенными отложениями пермского возраста. Оно входит в состав Омчакского рудного поля и локализовано на юго-западном крыле Аян-Юряхского антиклинория, сложенном углеродистыми аргиллитами, диамиктитами, песчаниками, алевролитами с примесью вулканокластике средне- и позднепермского возраста общей мощностью более 2,5 км и алевролитами триаса. По всему разрезу отмечена сингенетическая пиритизация.

Структура Омчакского рудного поля (рис. 3.6) образовалась в значительной степени под влиянием тектоно-магматической деятельности коллизионного и пост-

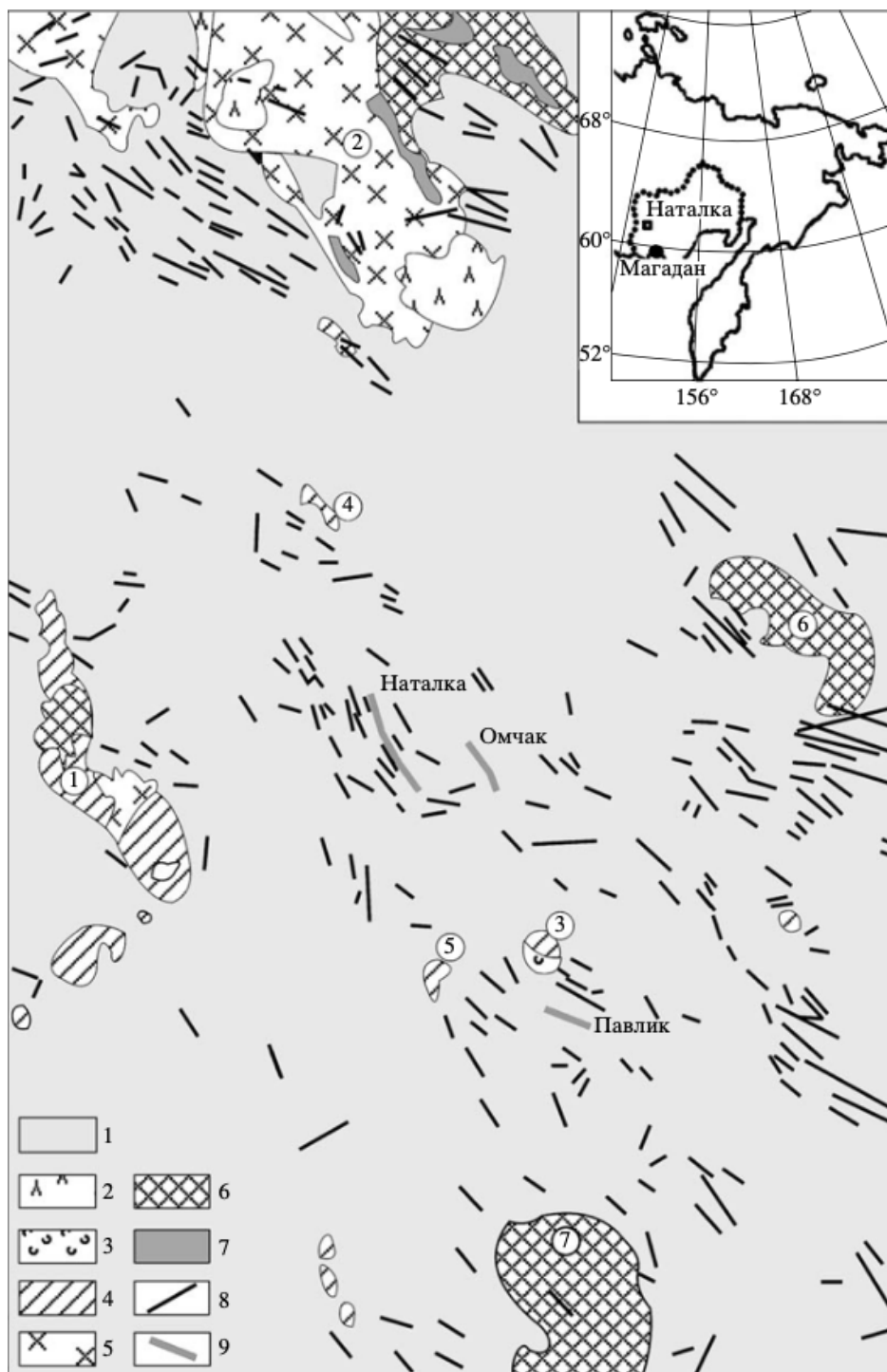


Рис. 3.6: Схема размещения интрузивных тел и месторождений Омчакского рудного узла (Гончаров et al., 2002). 1 – осадочные и вулканогенно-осадочные породы ($P - T$); 2 – эффузивы (K_1); 3 – риолиты (K_{1-2}), 4 – габбро, диориты; 5 – гранодиориты; 6 – граниты; 7 – лейкократовые граниты; 8 – дайки разного состава; 9 – месторождения.

Массивы (цифры в кружках): Интригано-Пересыпкинский (1), Нечинский (2), Ванин (3), Бутуз (4), Вилка (5), Мираж (6), Тенгкечанский (7).

коллизийных этапов развития территории, что нашло отражение в разнообразии магматических комплексов, проявленных на его площади (Гончаров et al., 2002).

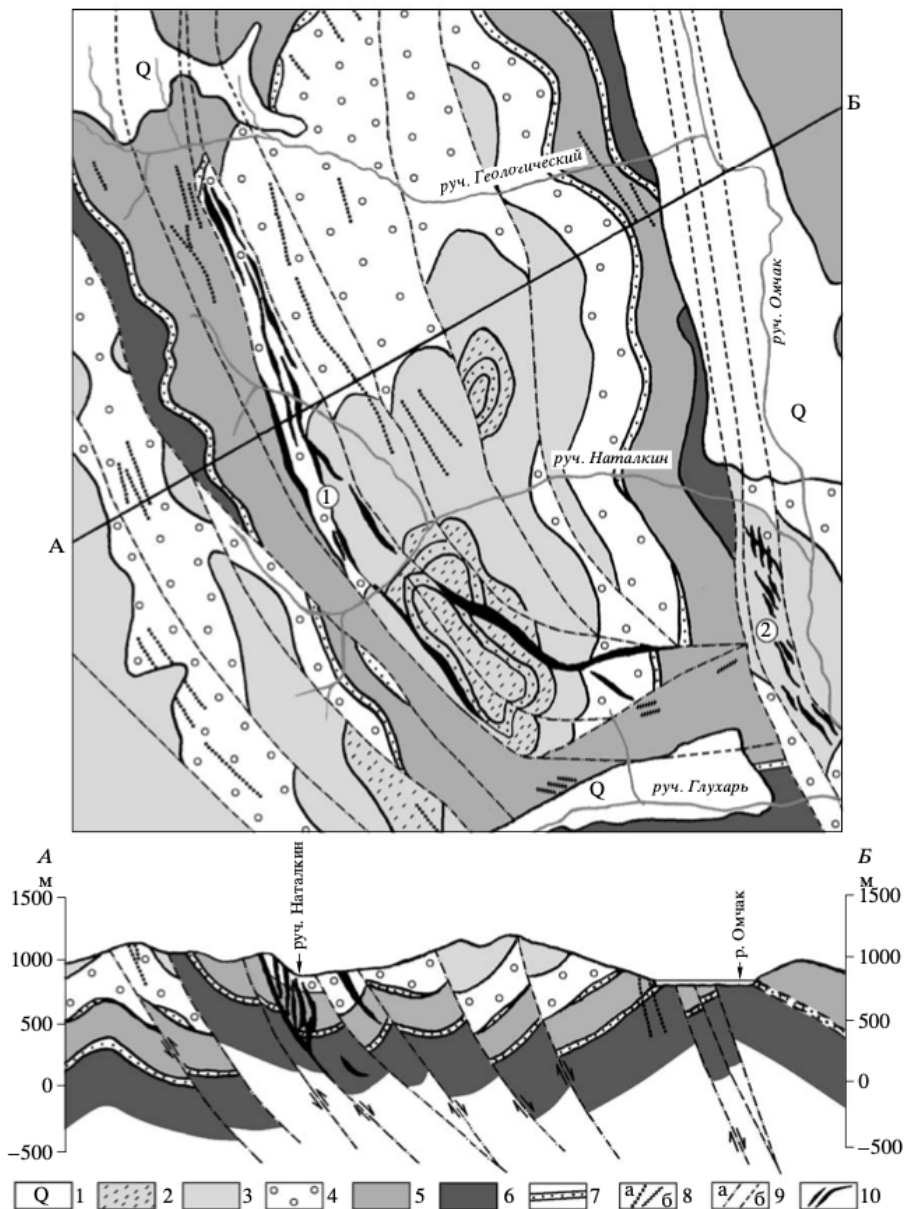


Рис. 3.7: Схематическая геологическая карта и разрез Наталкинского рудного поля (Горячев et al., 2008). 1 – четвертичные отложения; 2-6 – осадочные и вулканогенно-осадочные породы пермского возраста: 2 – песчанистые алевролиты, мелкозернистые песчаники, алевро-глинистые сланцы (P_{2om2}), 3 – алевролиты, алевро-глинистые сланцы, гравелиты (P_{2om1}), 4 – галечнико-гравийные алевролиты, глинистые и углисто-глинистые сланцы, песчаники (P_{2at}), 5 – алевролиты, алевро-глинистые сланцы, мелкозернистые песчаники, гравелиты (P_{1-2pn3}); 6 – углисто-глинистые и алевро-глинистые сланцы, песчаники (P_{1-2pn2}); 7 – маркирующие горизонты песчаников; 8 – дайки спессартитов, диорит-порфиров, гранит-порфиров, кварцевых порфиров юрского - J_3 (а) и мелового - K_2 возраста; 9 – разрывные нарушения: установленные (а) и предполагаемые (б); 10 – рудные зоны.

Интрузивные породы в районе месторождения Наталка (рис. 3.7) представлены небольшими штоками диоритов и дайками спессартитов, порфиров, гранит-порфиров, риолитов (Гончаров et al., 2002); (Горячев et al., 2008). Граниты Такенчанского массива имеют датировки 156–143 млн. лет, Нечинские купола – 101–83

млн. лет (Фирсов, 1964); дайки дорудных спессартитов и порфиритов – 159–130 млн. лет, пострудные спессартиты и риолиты – менее 100 млн. лет (Фирсов, 1967). Это не противоречит и Ar-Ar датировки даек спессартитов и околорудных метасоматитов Наталкинского месторождения имеют значения 137–135 млн. лет (Горячев et al., 2008).

Наталкинское месторождение локализовано в осадочных и вулканогенно-осадочных породах пермского возраста, разделенных на три свиты: пионерскую (P_{1-2pn}), атканскую (P_{2at}) и омчакскую (P_{2om}) (Межов and Хасанов, 2001); (Хасанов et al., 2001) (рис. 3.7). Рудные тела месторождения сконцентрированы в основном в породах атканской свиты, которые представлены алевролитами с примесью средне- и крупнообломочных вулканокластических пород. Золоторудная минерализация контролируется продольными и диагональными по отношению к складкам тектоническими зонами (Горячев et al., 2008).

Для рудных зон характерно преобладание сульфидно-вкрапленного и линейно-штокверкового оруденения. Месторождение фиксируется обширными геохимическими аномалиями Au, As, W. Золото тесно ассоциирует с арсенопиритом, галенитом, халькопиритом и сфалеритом. Из других минералов встречаются пирротин, альбит, адуляр, анкерит, доломит и кварцит, изредка наблюдается шеелит, очень редки Ag-тетраэдрит, бурнонит, буланжерит, антимонит, миллерит, кобальтин, леллингит, Co-арсенопирит (Goryachev and Pirajno, 2014).

Возраст оруденения по данным Ar-Ar датирования 135–137 млн. лет является позднеорогенным, после внедрения коллизионных гранитов Яно-Колымского пояса (Ньюберри et al., 2000).

Месторождение относится к золото-сульфидно-вкрапленному типу и характеризуется сложным метаморфогено-гидротермальным (Гончаров et al., 2002) или магматогенно-гидротермальным генезисом, с частичным вовлечением вещества вмещающих пород (Горячев et al., 2008).

Месторождение образовалось в два этапа - метаморфогенный и магматогенный (Сидоров et al., 1994); (Горячев et al., 2000); (Гончаров et al., 2002). Дорудные кварцевая и полевошпат-кварцевая ассоциации возникли в первый этап при метаморфическом преобразовании осадочных пород (Гончаров et al., 2002) и представлены пологими жилами небольшой мощности, иногда экранирующими рудные зоны (Голуб and Горячев, 2005). Магматогенный этап можно разделить на две стадии – кварц-шеелит-пирит-арсенопиритовая (основная ассоциация жильного выполнения и околорудных метасоматитов), сульфидно-сульфосольная и кварц-антимонитовая (Горячев et al., 2008).

В первую очередь была изучена кинетика выделения гелия, чтобы определить его миграционные параметры, диапазон концентраций гелия и оценить устойчивость гелия в арсенопирите. Кинетика выделения радиогенного гелия была изучена в арсенопирите 503/453 и 509/643,2 проб (месторождение Олимпиада) (рис.

3.8), арсенопирите 134-15 из Воронцовского месторождения арсенопирите 2 пробы из Наталки.

- Арсенопирит 503/453 — индивидуальные идиоморфные и достаточно изометричные, дипирамидальные кристаллы, размером около 1 мм, из углеродистого клиноцоизитового скарноида.
- Арсенопирит 509/643,2 — зерна (осколки) большого (2-3 см) гнезда массивного арсенопирита из зальбанда кварцевой жилы в углеродизированном кварц-двуслюдном сланце.
- Арсенопирит 134-15 — зерна из мрамора.
- Арсенопирит 2 — данных нет.

Для датирования U-Th-He методом были выбраны зерна арсенопирита 503/453 и 509/643,2 пробы, а также пирит 511/538,7 из месторождения Олимпиада.

- Пирит 511/538,7 — зерна — части сливного агрегата из окварцованного и сульфидизированного мрамора.

Форма нахождения урана и тория в арсенопирите и пирите также определялась в образцах из месторождения Олимпиада.

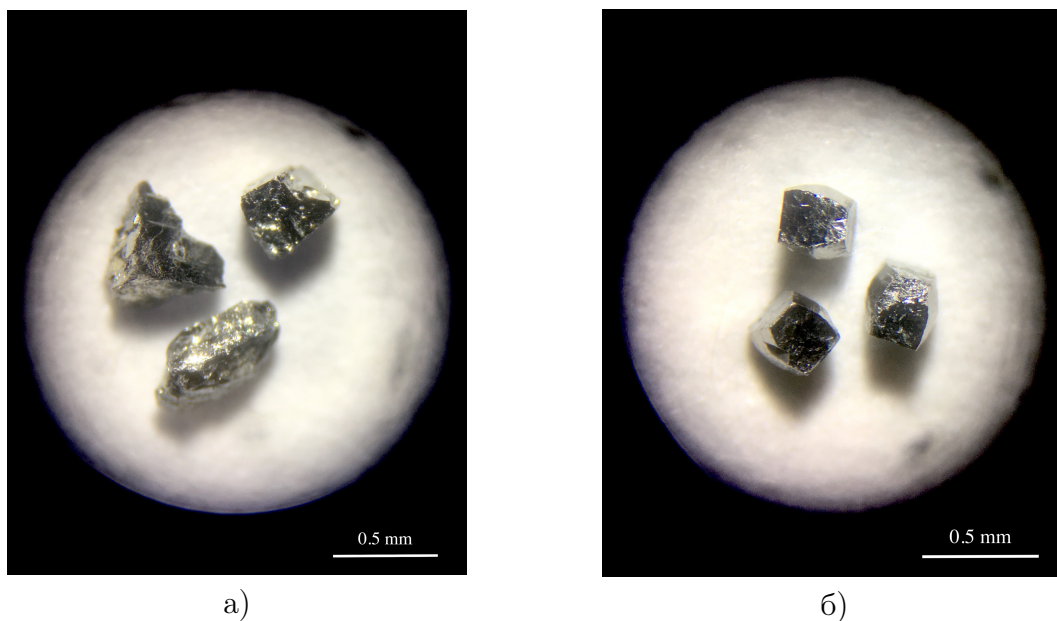


Рис. 3.8: Зерна арсенопирита из месторождений Олимпиада а) арсенопирит из зальбанда кварцевой жилы в углеродизированном кварц-двуслюдном сланце 509/643,2; б) дипирамидальный арсенопирит из углеродистого клиноцоизитового скарноида 503/453.

Глава 4

Методика исследования зерен арсенопирита и пирита

4.1 Сканирующая электронная микроскопия зерен арсенопирита и пирита

Состав минеральных включений в арсенопирите и пирите были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Эти исследования были направлены на выявление формы нахождения в них урана и тория.

SEM-анализ - неразрушающий метод, предназначенный для получения увеличенного изображения объекта путем сканирования по поверхности объекта сфокусированным пучком электронов и регистрации детектором сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом.

Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный детектором AzTec Energy 350, работающем в режиме энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, в ресурсном центре «Геомодель» Научного парка СПбГУ. Условия съемки: $U = 20$ кВ, $I = 1.5$ нА.

Для SEM-анализа были изготовлены шайбы с зернами арсенопирита и пирита из Олимпиады, арсенопирита из Воронцовского и Наталкинского месторождений.

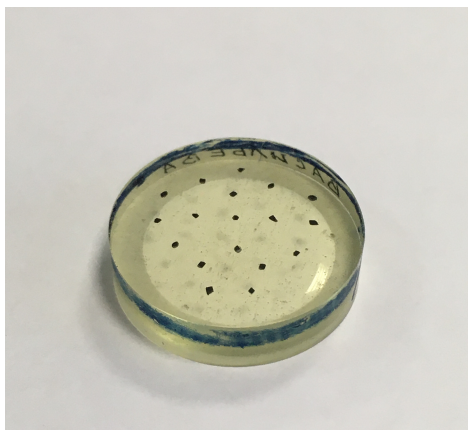


Рис. 4.1: Шайба

Методика изготовления шайбы:

- 1) На стеклянную пластику наклеивался двусторонний скотч, на котором по шаблону цилиндрической формы рисовался контур будущей шайбы.
- 2) Для удобства шаблон убирался. Внутри контура укладывались зерна в определенном порядке, параллельно зарисовывалась выкладка зерен с номерами проб.
- 3) Изготавливалась смесь эпоксидной смолы и затвердителя в соотношении 3:1 по массе соответственно. Жидкости необходимо перемешивать в течение нескольких минут до полного смешения. По контуру устанавливался шаблон, внутрь которого заливалась полученная смесь.
- 4) Иголкой выпускались пузырьки воздуха, прилипшие к зернам арсенопирита.
- 5) Время застывания эпоксидной смолы с затвердителем составляла 7 дней, после чего шайба аккуратно выбивалась молотком.

Далее шайба полировалась в Институте Геологии и Геохронологии Докембрия (ИГГД РАН) с использованием сначала бумажных дисков до "оголения" зерен арсенопирита. Полировка осуществлялась алмазными суспензиями (6, 3 и 1 мкм) на тканях.

4.2 Нанотомография арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада

Внутреннее строение образцов арсенопирита и пирита – объемное распределение минеральных примесей, дефектность, пористость и др. – были изучены методом рентгеновской компьютерной микротомографии. Микротомография – неразрушающий метод визуализации трехмерной внутренней микроструктуры объектов с использованием рентгеновского излучения. Метод аналогичен медицинской томографии, но обладает значительно более высоким пространственным разрешением.

Исследования проводились на нанотомографе SkyScan 2011 (Bruker MicroCT, Belgium) в ресурсном центре "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ. Режимы сканирования: ускоряющее напряжение 60 или 70 кВ, 0.2 мм медный фильтр, разрешение 700 nm, 1 μ , 1.2 μ и 1.4 μ (в зависимости от размера образца), угол поворота образца 0.3°, количество сканирований в одном положении 5, экспозиция 2 сек.

Для реконструкции массива теневых изображений использовалась программа NRecon (BrukerMicroCT), позволяющая нивелировать приборные артефакты и задавать диапазон градаций серого цвета, отвечающих величине рентгеновского поглощения и, соответственно, химическому составу. Для анализа и визуализации полученных микротомографических сечений использовались программы: DataViewer и CTVox (BrukerMicroCT). Расчет пористости образцов проводился в программе STAn (BrukerMicroCT).

4.3 FIB-анализ арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада

Чтобы определить пористость и трещиноватость зерен арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада, которые могут дать неверный U-Th-He возраст, проводился небольшой срез сфокусированным ионным пучком (FIB) (Zeiss Auriga Laser) и определялась внутренняя структура зерна с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Merlin) в ресурсном центре "Нанотехнологии", Научного парка СПбГУ.

В зернах вырезалась область размером $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ растровым травлением образцов сфокусированным пучком однозаряженных ионов галлия.

После оценки пористости в приповерхностной зоне зерна были приклеены на скотч и раздавлены между двумя стеклами во избежание потери осколков и для возможности определения свежих сколов. Осколки образцов также были разрезаны методом FIB.

Глава 5

Определение миграционных параметров на масс-спектрометрическом комплексе МСУ-Г-01-М

Измерения содержания ^4He проводились в Институте Геологии и Геохронологии Докембрия (ИГГД РАН) с помощью высокочувствительного масс-спектрометра МСУ-Г-01-М.

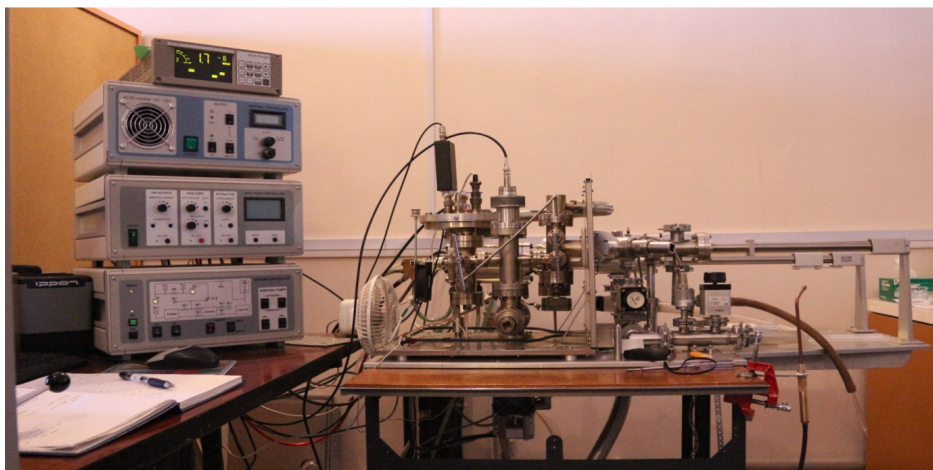


Рис. 5.1: МСУ-Г-01-М масс-спектрометр

МСУ-Г-01-М масс-спектрометр (Рис. 5.1) представляет собой высокочувствительный измерительный комплекс с постоянным магнитным полем и цифровой системой регистрации ионных токов. Принцип действия этого измерительного комплекса основан на регистрации масс-спектрометрическим анализатором атомов гелия (^3He и ^4He), выделенных из образца при его нагреве (плавлении) в вакууме. Ввод образца в высоковакуумную часть прибора (экстрактор), где происходит его нагрев, осуществляется через шлюзовое устройство (без разгерметизации), из которого также откачивается воздух. При нагреве вместе с гелием выделяются другие газы, для удаления которых используются сорбционные насосы селективного действия. Обычно используют низкий ток эмиссии, но если выделяется мало гелия, и нужна высокая чувствительность прибора (0.05 мА), а точность не очень важна, то ток увеличивают до 0.8 мА. Анализ остаточного гелия производится в квазистатическом вакуумном режиме. Ионные токи регистрируются с помощью

усилителя формирователя и счетчика импульсов (Yakubovich et al., 2010).

Для определения фона прибора был измерен бланк. Он выявляется, когда прибор работает без какого-либо твердого вещества. Фон нужно учитывать для точности измерений. Измерения ионных токов проводятся в режиме счета ионов (Yakubovich et al., 2010). При силе тока 19,0 А фон составлял 88 импульсов.

Калибровка прибора осуществлялась по метеориту Norton County. Образец взвешивался на аналитических весах. Его масса составляла $m = 1,4$ г. Количество импульсов гелия сравнивалось с известными данными по Norton County. Эти данные были получены в нескольких лабораториях мира, так что являются стандартами. Значения совпали. Далее калибровка прибора проводилась по метеориту Княгиня.

Для определения количества радиогенного ${}^4\text{He}$ в арсенопирите был произведен ступенчатый отжиг. Его суть заключается в последовательном повышении температуры с последующей регистрацией количества выделившегося при этой температуре гелия, при постоянном токе эмиссии, ускоряющем напряжении и статическом режиме откачки. В этих условиях активные газы, которые выделяются при нагреве образца, сорбируются на геттерные насосы SAES (NP 10). Для наиболее детального исследования кинетики выделения гелия из арсенопирита термический отжиг был проведен с большим числом температурных ступеней (каждые $40\text{--}45^\circ\text{C}$), чтобы обеспечить большую разрешающую способность методики. Время отжига на каждой ступени было постоянным и составляло 350 секунд, использовался низкий ток эмиссии – 0,05 мА, ускоряющее напряжение – 2,5 кВ.

Одновременно автоматически высчитывалось количество импульсов и строилась диаграмма выделения газов. На диаграмме (количество импульсов от напряжения) были представлены два пика. Один отражал количество импульсов при выделении ${}^3\text{He}$ и HD. Второй, нужный нам, при напряжении $U = 446$ В, указывал импульсы по ${}^4\text{He}$.

Глава 6

Методика определения содержания ${}^4\text{He}$, ${}^{235}\text{U}$ и ${}^{238}\text{U}$, ${}^{230}\text{U}$ и ${}^{232}\text{Th}$ в арсенопирите

6.1 Измерение содержания радиогенного гелия

Для U-Th-He датирования проводилось измерение концентрации гелия в арсенопирите. Зерна запаивались в кварцевую ампулу и герметизировали в условиях вакуума (10^{-3} торр). С помощью специального шлюза ампулу транспортировали в Re-цилиндр и нагревали в несколько этапов до температуры $\sim 1260^\circ\text{C}$. При нагреве гелий легко диффундирует через тонкие стенки ампулы, а U и Th остаются внутри. Такой подход позволяет избежать загрязнения образца веществом из экстрактора масс-спектрометра, а также сохранить образец для дальнейшего определения U и Th. После измерения He ампула была удалена из масс-спектрометра для последующего разделения измерения U и Th по методике (Yakubovich et al., 2021).

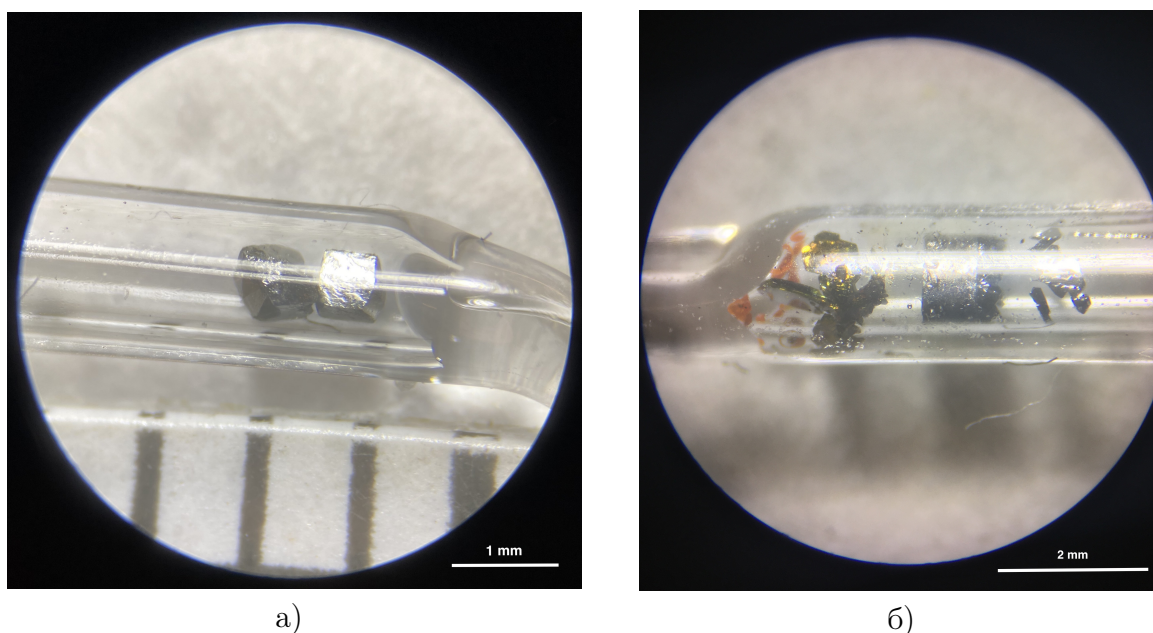


Рис. 6.1: а) зерна арсенопирита в кварцевой ампуле; б) зерна арсенопирита после измерения гелия.

6.2 Измерение содержания урана и тория

Содержание U и Th измерялось методом изотопного разбавления. Кварцевая ампула с арсенопиритом, после выделения гелия из него, помещалась в тефлоновый бюкс. В бюкс добавлялась капля смешанного трассера $^{230}\text{Th} - ^{235}\text{U}$. Растворение проходило в смеси кислот (HF , HClO_4 , царская водка) в закрытых тефлоновых бюксах в течение 24 часов при температуре 130°C . Плавиковая кислота растворяла кварцевую ампулу, царская водка – арсенопирит. Хлорная кислота препятствовала образованию устойчивых фторидов. Соотношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ измерялись в Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского (ГЕОХИ РАН) на масс-спектрометре ELEMENT XR ICP MS.

Параллельно с пробами измерялся U и Th в трех пустых кварцевых ампулах (для оценки вклада содержания U и Th в кварце) и делается два полных бланка по кислотам для надежности определений.

6.3 Расчеты возраста по U-Th-He методу

Для определения точности датировки были измерены U, Th и He и рассчитан возраст международного стандарта апатита Durango. Для этого зерна апатита заворачивались в танталовую фольгу, измерялся ^4He . Далее апатит был переведен в раствор с изотопным разбавлением $^{235}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ трассером и были измерены содержания U и Th. Его возраст совпал с известным (Foeken et al., 2006), который составляет $32,3 \pm 0,9$ млн лет.

Расчет возраста проводился с учетом поправок на содержания U и Th в кварцевой ампуле и в плавиковой кислоте (бланк). Количество U и Th в царской водке не учитывалось, так как в ней содержание изотопов U и Th гораздо меньше, чем в кварце.

Глава 7

Результаты

7.1 Форма нахождения урана и тория в арсенопирите и пирите

По результатам SEM-анализа в 509/643,2 пробе арсенопирита иногда наблюдаются включения кальцита, халькопирита и барита (рис. 7.1, в).

Арсенопирит из пробы 503/453 содержит включения рутила, анортита, кальцита, пирита, циркона, мусковита, кварца, самородного золота, стибнита, галенита, алланита, эпидота, торита и клинохлора. В нем включения сосредоточены преимущественно в центре зерен, что скорее всего указывает на позднюю перекристаллизацию (рис. 7.1, а и б).

В некоторых зернах включения алланита и торита в центре зерен арсенопирита имеют размер больше 15-20 μm .

В зернах арсенопирита из месторождения Олимпиада наблюдается незначительная зональность.

Пирит 511/538,7 преимущественно чистый, чаще всего содержит включения кальцита (рис. 7.1, г). Также встречаются включения сфалерита, стибнита, галенита, рутила и мусковита. Для ряда образцов пирита отмечается примесь кобальта.

Арсенопирит из месторождения Воронцовское обогащен включениями кварца, кальцита, доломита, альбита и апатита (рис. 7.1, д), которые сконцентрированы в центре зерна.

Арсенопирит из месторождения Наталка содержит включения альбита, халькопирита, калиевого полевого шпата, галенита, стибнита, кварца, монацита, пирита, самородного золота (рис. 7.1, е). Для некоторых образцов отмечается примесь никеля.

Только в арсенопирите 503/453 пробы были обнаружены торит, алланит и эпидот, содержащие уран и торий. В остальных образцах уран- и торий-содержащие элементы, вероятно, имеют субмикронные размеры и не чувствительны для сканирующего электронного микроскопа.

Часть урана и тория, а также благородных газов может находиться в газовой

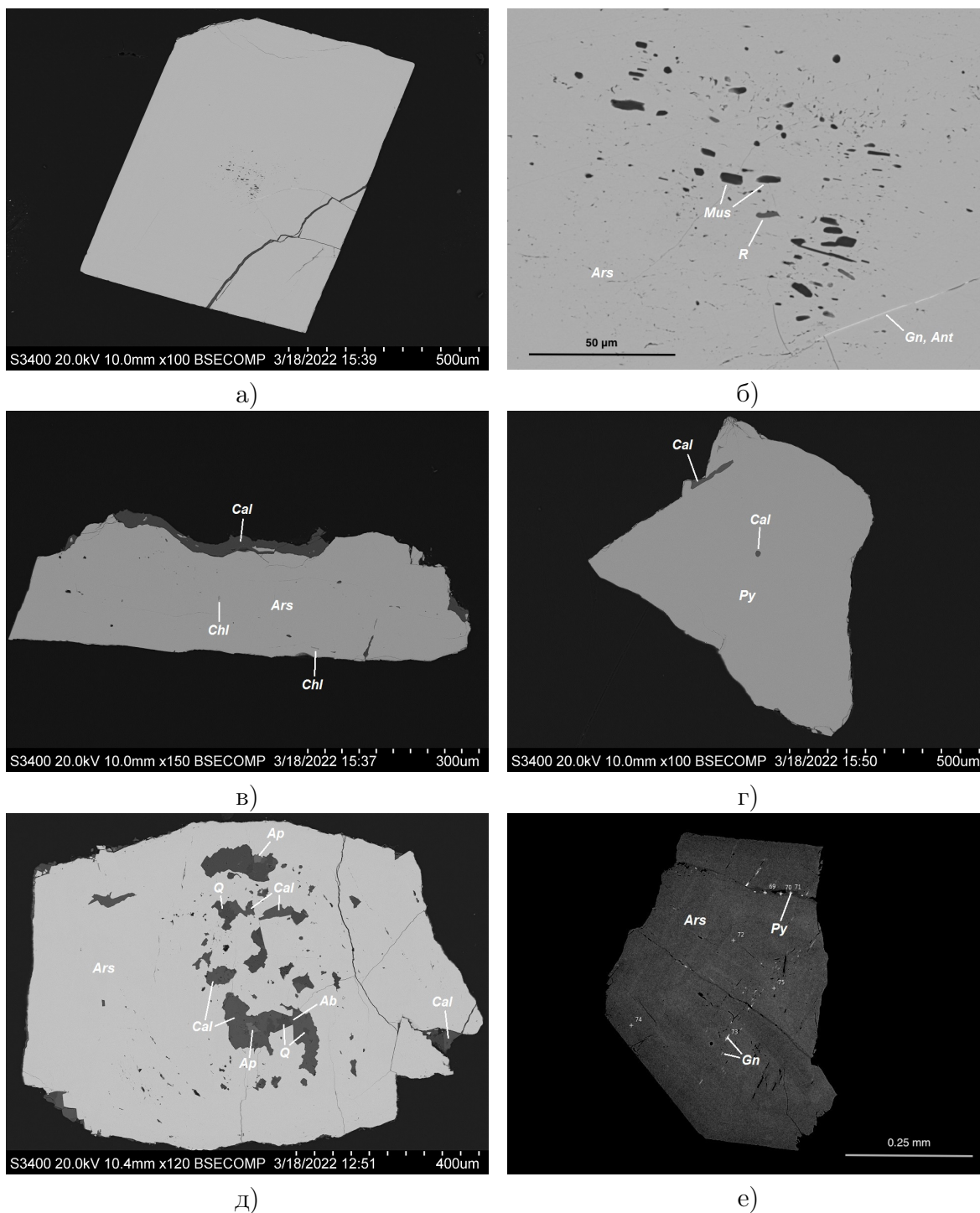


Рис. 7.1: Включения в арсенопирите и пирите: а) арсенопирит 503/453 из месторождения Олимпиада; б) увеличенное изображение сосредоточенных в центре зерна арсенопирита 503/453 включений; в) арсенопирит 509/643,2 из месторождения Олимпиада; г) пирит 511/538,7 из месторождения Олимпиада; д) арсенопирит из месторождения Воронцовское; е) арсенопирит из месторождения Наталкинское. *Ars* – арсенопирит, *R* – рутил, *Mus* – мусковит, *Gn* – галенит, *Ant* – стибнит, *Py* – пирит, *Chl* – халькопирит, *Q* – кварц, *Ap* – апатит, *Ab* – альбит.

жидких включениях – вакуолях, которые также были обнаружены с помощью SEM-анализа.

7.2 Исследования пористости арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада

Пирит и арсенопирит из месторождения Олимпиада были исследованы на нанотомографе, а также методом фокусируемых ионных пучков для определения пористости минералов, чтобы оценить вклад захваченного гелия газовой-жидкими включениями (рис. 7.2).

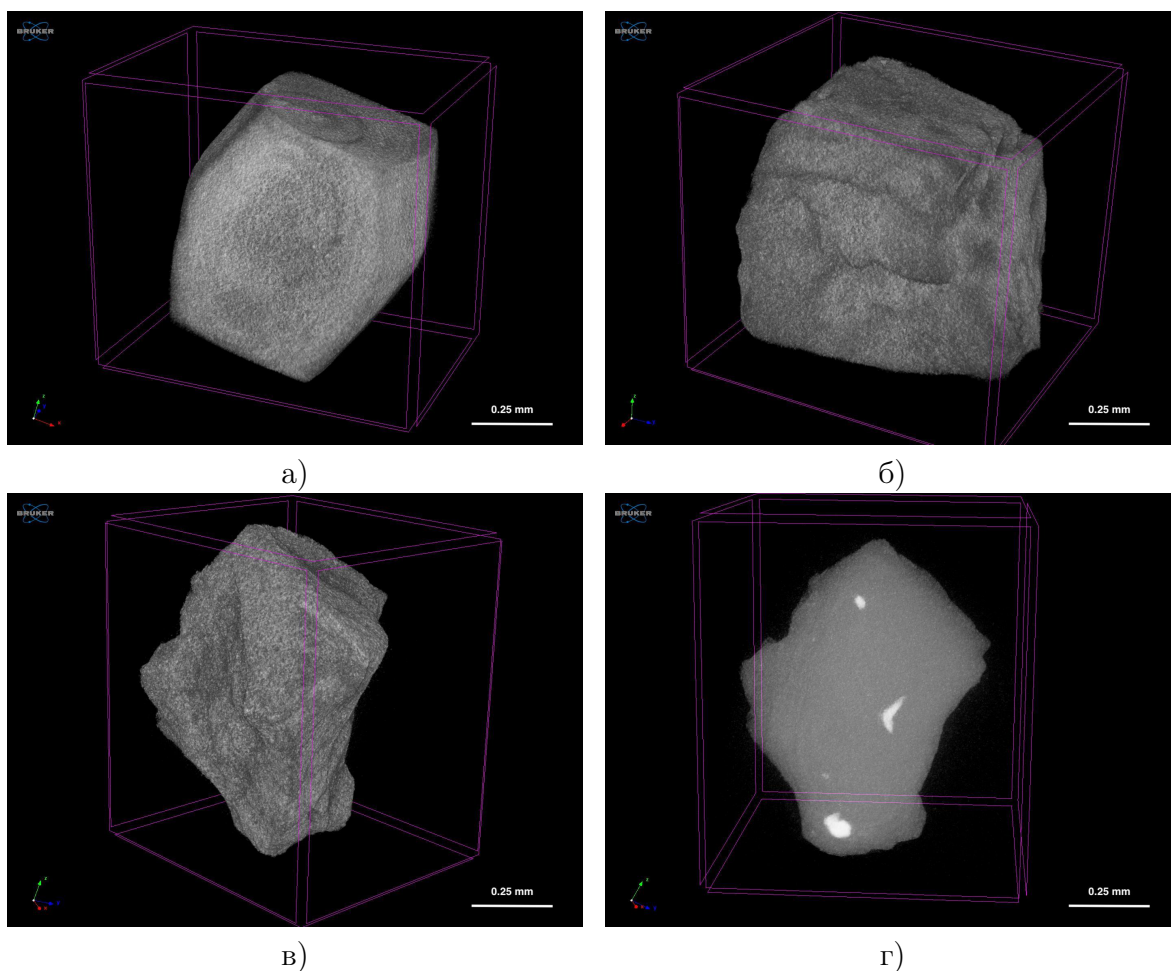


Рис. 7.2: Зерна арсенопирита и пирита из месторождений Олимпиада. Нанотомография. а) арсенопирит 503/453; б) арсенопирит 509/643,2; в) и г) пирит 511/538,7; д) плотные включения внутри образца пирита 511/538,7.

В одном из зерен пирита наблюдалось несколько плотных включений внутри образца. Арсенопирит 503/453 имеет ярко выраженную зональную концентрацию пор – зерна более пористые в центре и менее пористые на периферии.

Арсенопирит 509/643,2 обладает наименьшей пористостью, чем 503/453 и пирит 511/538,7.

Пористость арсенопирита не превышает 0.3%, пирита – 0.6% (табл. 7.1), что указывает на несущественный вклад захваченного гелия газовой-жидкими включениями.

№ п/п	Минерал	Образец	Пористость, %
1	Арсенопирит	503/453(1)	0,19
2	Арсенопирит	503/453(2)	0,27
3	Арсенопирит	509/643,2(1)	0,12
4	Арсенопирит	509/643,2(5)	0,09
5	Пирит	511/538,7(3)	0,59
6	Пирит	511/538,7(2)	0,19

Таблица 7.1: Пористость арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада.

Микроанализ поверхности зерен, вырезанных методом FIB, выявил явную пористость только в образцах арсенопирита 503/453 пробы (рис.7.3, а–в). Встречаются поры угловатой формы, часто частично заполнены минеральными включениями. После раскалывания зерен в 503/453 арсенопирите наблюдалась зональность, сложенная включениями: поры и полости заполнены углеродистым веществом, что было определено на сканирующем электронном микроскопе. При разрезании осколка зерна полости не сохраняются, находятся лишь на поверхности скола.

В арсенопирите 509/643,2 вблизи поверхности пор не было обнаружено. Однако, в центральной части после раскалывания наблюдались минеральные изометричные включения удлиненной формы, а также единичные поры размером ~ 200 нм (рис.7.3, г, д).

В пирите 511/538,7 отсутствовала пористость, в том числе, и во внутренней части зерен (рис.7.3, е).

Поверхность всех зерен покрыта пленкой толщиной ~ 100 нм (рис.7.3).

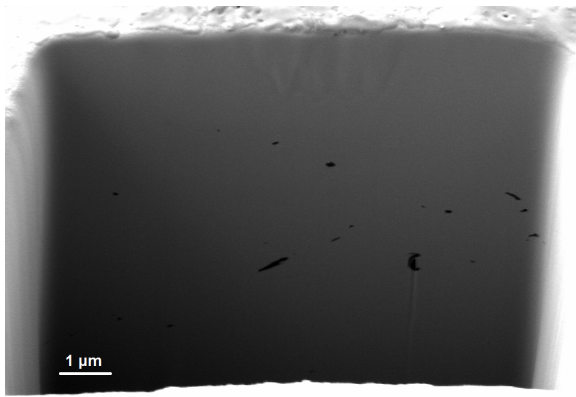
7.3 Кинетика выделения радиогенного гелия из арсенопирита

К настоящему времени было проведено 9 экспериментов по ступенчатому отжигу образцов арсенопирита. Кинетика выделения гелия из минералов не зависит от типа месторождения (Якубович et al., 2019), но для лучшего понимания механизма потерь радиогенного гелия из арсенопирита в природных условиях, были выбраны зерна арсенопирита из разных генетических типов пород из трех месторождений с различным возрастом минерализации: месторождение Олимпиада (n=7), месторождение Наталка (n=1) и месторождение Воронцовское (n=1).

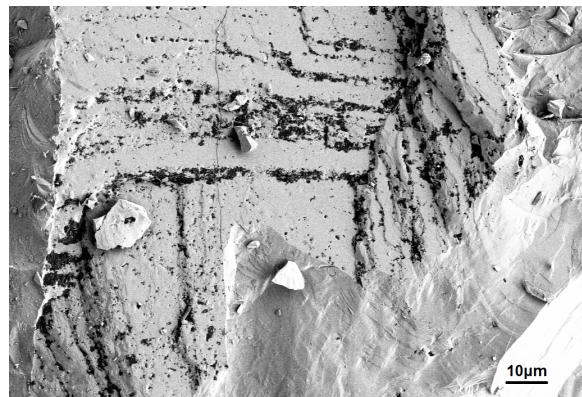
Исследование по высокой сохранности радиогенного гелия в пирите описано в работе (Якубович et al., 2019).

По данным ступенчатого отжига была построена кривая кинетики выделения радиогенного гелия из арсенопирита (рис. 7.4).

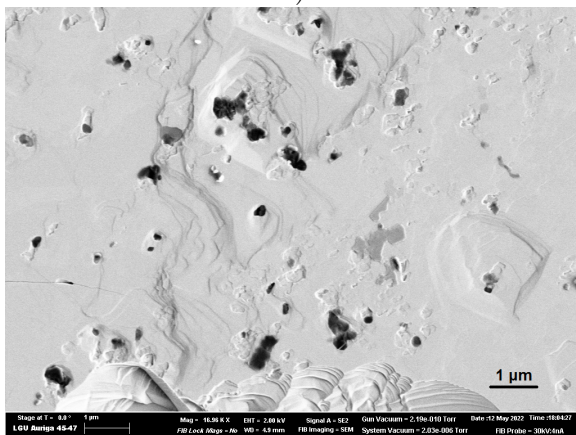
На рис. 7.5 представлены результаты математической обработки спектров кинетики выделения ^4He из арсенопирита.



а)



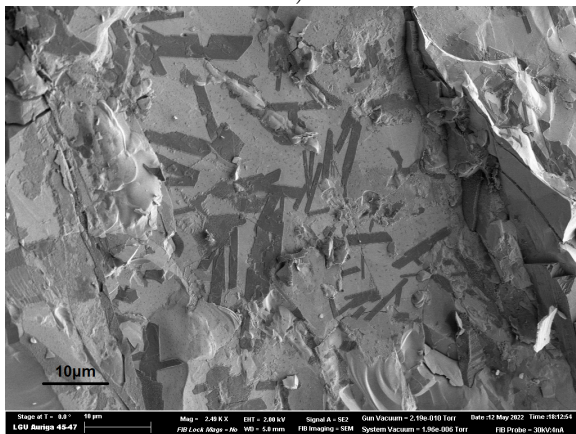
б)



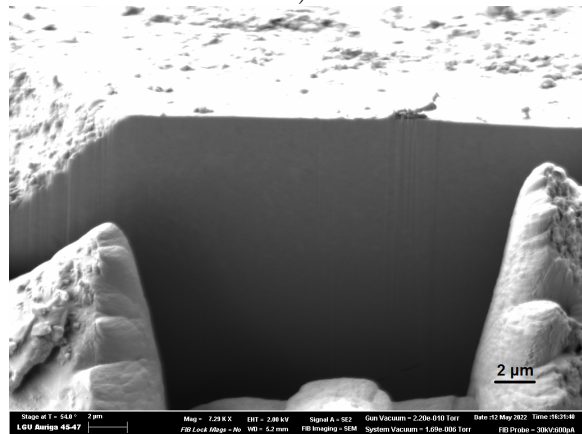
в)



г)



д)



е)

Рис. 7.3: Изображения внутренних структур арсенипирита и пирита из месторождения Олимпиада, выявленных в результате разреза сфокусированным ионным пучком (FIB). а) пористость арсенипирита 503/453; б) внутренняя структура осколка зерна арсенипирита 503/453; в) пористость внутренней части арсенипирита 503/453 г) внутренняя структура зерна арсенипирита 509/643,2; д) удлиненные включения в центральной части зерна арсенипирита 509/643,2; е) внутренняя структура пирита 511/538,7.

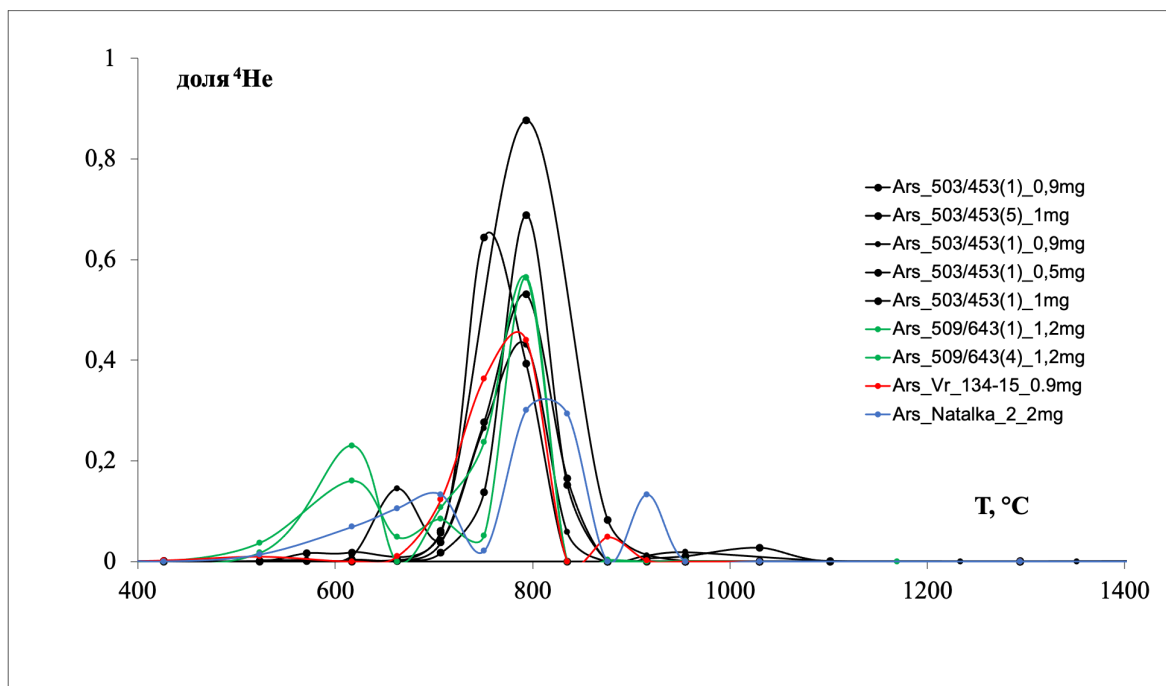


Рис. 7.4: График термодесорбции ^4He из арсенопирита из месторождений Олимпиада, Воронцовское и Наталкинское.

Концентрации измеренного радиогенного гелия в арсенопирите из Олимпийского месторождения варьируют: $(0,95 - 3,26) \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, из Воронцовского месторождения: $0,1 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, из Наталки: $0,01 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ (табл.7.2).

№ п/п	Номер образца	Месторождение	Навеска, мг	^4He , $10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$
1	503/453	Олимпиада	0,9	1,59
2	503/453	Олимпиада	1	1,30
3	503/453	Олимпиада	0,5	1,14
4	503/453	Олимпиада	1	3,26
5	503/453	Олимпиада	0,9	0,95
6	509/643,2	Олимпиада	1,2	1,17
7	509/643,2	Олимпиада	1,2	2,98
8	134-15	Воронцовское	0,9	0,10
9	2	Наталкинское	2	0,01

Таблица 7.2: Концентрации ^4He в основном пике в изученных образцах арсенопирита.

В ходе эксперимента сколько-нибудь существенного количества гелия, выделяющегося из арсенопирита в диапазоне температур $200-400^\circ\text{C}$, не зафиксировано. Выделение гелия начинается при температурах более 400°C , когда начинаются изменения его кристаллической решетки.

В низкотемпературном диапазоне ($<710^\circ\text{C}$) энергия миграции гелия из арсенопирита варьирует в диапазоне $\sim 32 \text{ ккал/моль}$.

В редких случаях на кривой термодесорбции появляются маленькие пики при

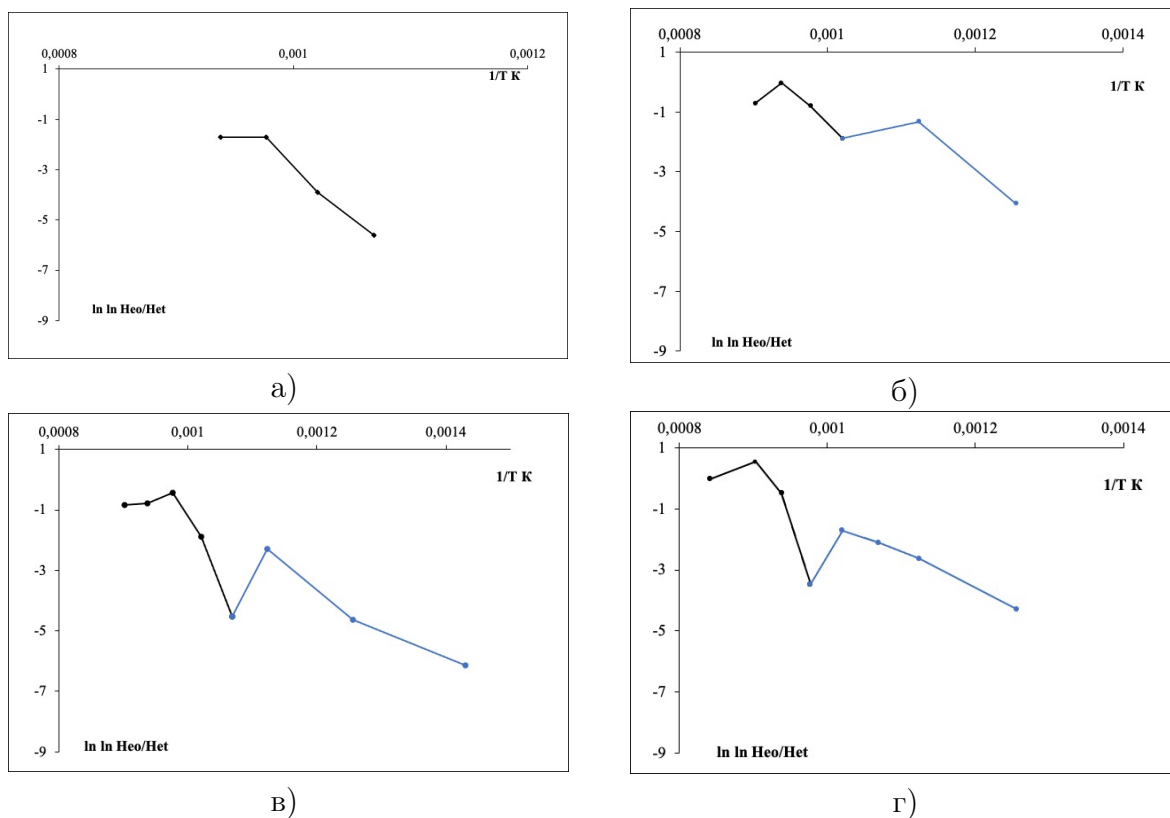


Рис. 7.5: Результаты математической обработки спектров кинетики выделения радиогенного гелия: а) Ars_Olymp_503/453(1)_0.9mg; б) Ars_Olymp_509/643,2(1)_1.2mg; в) Ars_Vp_134-15_0.9mg; г) Ars_Наталка_2_2mg. Для построения графика Аррениуса использовались только те ступени, на которых количество выделившегося гелия было надежно измерено.

более низких и/или высоких температурах – выявлены четыре различных энергетических положения, среди которых третье – основное (табл. 7.3).

На кривой термодесорбции в низкотемпературном диапазоне наблюдается два пика, повторяющиеся в ряде измерений: при температуре 617°C и 707°C (арсенопирит 509/643,2 из месторождения Олимпиада и арсенопирит из Наталкинского месторождения).

Основная часть гелия выделяется взрывообразно в диапазоне температур ~ 710–800°C в вакууме, энергия активации миграции увеличивается до ~ 83 ккал/моль.

В более высокотемпературном диапазоне редко наблюдается активация миграции гелия.

Математическая обработка данных – график Аррениуса, показывает резкий перелом прямолинейной зависимости $\ln \ln(^4He_o/^4He_t) - 1/T$ при температуре около 751°C, когда кристаллическая решетка арсенопирита начинает изменяться.

He_o – это суммарное количество атомов гелия, находящегося в одном энергетическом положении, He_t – количество выделившегося к этому моменту времени атомов гелия из данного энергетического положения, t время отжига на каждой

№ п/п	Первое энергетическое положение		Второе энергетическое положение		Третье энергетическое положение		Четвертое энергетическое положение	
	E_a , ккал/ моль	k_0 , c^{-1}	E_a , ккал/ моль	k_0 , c^{-1}	E_a , ккал/ моль	k_0 , c^{-1}	E_a , ккал/ моль	k_0 , c^{-1}
1					84.30	4.34×10^{14}		
2					118.68	5.33×10^{22}		
3			41.48	1.02×10^6	83.64	6.80×10^{14}	66.30	1.13×10^9
4					88.37	5.71×10^{15}		
5					72.73	4.63×10^{12}		
6			41.38	1.01×10^7	44.75	4.16×10^6		
7	23.89	4.08×10^2	27.05	3.99×10^2	54.96	1.37×10^8		
8			35.39	1.39×10^5	88.71	1.79×10^{16}	–	–
9			22.02	4.57×10	108.23	1.38×10^{19}	–	–

Таблица 7.3: Миграционные параметры гелия в арсенопирите. *Примечание.* № п/п соответствует номерам образцов из табл. 7.2

ступени (Yakubovich et al., 2010). График – не линейный.

Энергия активации радиогенного гелия в арсенопирите 503/453 из месторождения Олимпиада ~ 80 ккал/моль, частотный фактор $\sim 1.6 \times 10^{15} c^{-1}$; в арсенопирите 509/643,2 из месторождения Олимпиада энергия активации ~ 50 ккал/моль, частотный фактор – $2.8 \times 10^7 c^{-1}$. Миграционные параметры радиогенного гелия в арсенопирите из месторождения Наталка имеют высокие значения: энергия активации – 108 ккал/моль, частотный фактор – $1.4 \times 10^{19} c^{-1}$. Арсенопирит из месторождения Воронцовское имеет энергию активации гелия – 89 ккал/моль, частотный фактор – $1.8 \times 10^{16} c^{-1}$.

7.4 Первые попытки датирования арсенопирита U-Th-He методом

Для датирования U-Th-He методом были выбраны арсенопирит 509/643,2 (рис. 3.8: а) (n=4) и арсенопирит 503/453 (рис. 3.8: б) (n=2), а также пирит 511/538,7 (n=1) из месторождения Олимпиада. Размер зерен составлял в среднем 500-1000 мкм.

Возраст арсенопирита из месторождения Олимпиада получился древнее (табл. 7.5). По данным геохронологии Олимпиады (Гибшер et al., 2019) кварц-золото-арсенопирит-пирротинный парагенезис имеет возрастной диапазон – $803,0 \pm 6,1$ – $758,0 \pm 6,0$ млн. лет.

В таблице 7.4 представлены данные по 6 измерениям: 503/453 – зерна арсенопирита из углеродистого клиноцоизитового скарноида; 509/643,2 – зерна арсенопирита из зальбанда кварцевой жилы в углеродизированном кварц-двуслюдяном

Номер образца	Минерал	Навеска, мг	U, нг	Th, нг	U/Th	⁴ He, ат
503/453(1)	Арсенопирит	1.786	0.360	0.204	0.6	1.6×10^{12}
503/453(1)	Арсенопирит	1.545	0.144	0.482	3.4	9.1×10^{11}
509/643,2(4)	Арсенопирит	1.800	0.112	0.704	6.5	9.0×10^{11}
509/643,2(5)	Арсенопирит	1.400	0.004	0.038	10.9	7.79×10^{11}
509/643,2(5)	Арсенопирит	2.500	0.013	0.062	4.7	9.47×10^{11}
509/643,2(5)	Арсенопирит	3.000	0.058	0.314	5.5	3.83×10^{12}
511/538,7(3)	Пирит	1.500	0.072	0.121	1.7	2.5×10^{11}

Таблица 7.4: Результаты измерения U, Th, ⁴He в арсенопирите и пирите из месторождения Олимпиада.

сланце.

№ п/п	Минерал	Образец	Возраст, Ма	σ
1	Арсенопирит	503/453(1)	1101,1	32,9
2	Арсенопирит	503/453(1)	1019,4	15,9
3	Арсенопирит	509/643,2(4)	950,4	20,5
4	Арсенопирит	509/643,2(5)	2365,2	10,1
5	Арсенопирит	509/643,2(5)	6702,6	40,5
6	Арсенопирит	509/643,2(5)	7210,1	69,0
7	Пирит	511/538,7(3)	687	–

Таблица 7.5: Результаты датирования арсенопирита и пирита из месторождения Олимпиада.

Глава 8

Дискуссия

8.1 Кинетика выделения радиогенного гелия из арсенопирита

Основная часть гелия выделяется из арсенопирита при температуре $\sim 710\text{--}800^\circ\text{C}$ в вакууме. Арсенопирит начинает распадаться при температуре $>650^\circ\text{C}$ на пирротин при повышенном содержании серы в минерале и мышьяк или на пирит и леллингит (Чухров and Бонштедт-Куплетская, 1960), что свидетельствует о том, что ^4He начинает мигрировать из кристаллической решетки арсенопирита при его разложении ($\sim 700\text{--}800^\circ\text{C}$ в вакууме), значит, при устойчивости минерала потери гелия не происходит.

Меньшие пики, вероятно, указывают либо на газо-жидкие включения, либо на включения других минералов, имеющих размер больше $15\ \mu\text{m}$ в образце. Косвенно связь низкотемпературного пика для ряда образцов с газо-жидкими включениями подтверждается резким увеличением содержания водорода в камере масс-спектрометра, которое фиксируется в росте количества иона HD, имеющим массу 3.

Концентрация первичного гелия в сульфидах из современных "черных курильщиков" отражающая среднюю концентрацию захваченного гелия в сульфидах из гидротермальных месторождений, как правило, не превышает $10^{-8}\ \text{см}^3/\text{г}$ (Stuart et al., 1994). Они формируются высокотемпературными флюидными потоками, в составе которых есть гелий. Получается, в арсенопирите из месторождения Олимпиада в 1000 раз радиогенного гелия больше, чем захваченного. Это говорит о том, что подавляющая часть гелия в арсенопирите является радиогенной.

Результаты исследования кинетики гелия в арсенопирите показали, что радиогенного гелия в арсенопирите из месторождения Наталка недостаточно для датирования U-Th-He методом. Это связано с тем, что месторождение молодое (135–137 млн. лет (Горячев et al., 2008)). Поэтому датировка арсенопирита производилась по образцам из месторождения Олимпиада.

Полученные значения миграционных параметров прогнозируют высокую сохранность радиогенного гелия в арсенопирите.

Наличие в арсенопирите моноклинной структуры должно препятствовать высокой сохранности гелия в минерале, однако, это не так. Вероятно, наличие кубической кристаллической решетки (Якубович *et al.*, 2019) не является для этого причиной.

8.2 Первые попытки датирования арсенопирита U-Th-He методом

Предварительные результаты U-Th-He датирования арсенопирита дают более древний возраст, чем возраст золото-арсенопиритового парагенезиса месторождения Олимпиада, что может указывать на аномально высокие концентрации захваченного гелия или потерю урана в изученных зернах арсенопирита.

Дипирамидальный арсенопирит 503/453 из месторождения Олимпиада был перекристаллизован, на что указывают результаты нанотомографии и SEM-анализа, как следствие – это могло привести к тому, что в арсенопирите повышенное содержание захваченного гелия. По-видимому, такой арсенопирит не подходит для U-Th-He датирования.

Арсенопирит 509/643,2 преимущественно не содержит минеральных включений и обладает наименьшей пористостью. Таким образом, завышенный возраст получается в результате потери урана. Потеря урана возникает при открытии U-Th-He системы под действием природных наложенных термических и динамических процессов. Другая возможная причина потери урана – ошибка в методике измерения. Нет никаких признаков, которые указывали бы на перекристаллизацию арсенопирита этой пробы. Вопрос об удержании этих элементов в арсенопирите до конца не ясен. Требуется дополнительные исследования.

Возраст пирита совпадает со временем формирования руд месторождения Олимпиада (Сильянов, 2020).

Глава 9

Заключение

На основании исследования устойчивости U-Th-He изотопной системы в арсенопирите представляется:

1) Эксперименты по ступенчатому отжигу арсенопирита из месторождений Олимпиада и Воронцовское позволяют прогнозировать высокую сохранность радиогенного гелия.

2) Дипирамидальный арсенопирит 503/453 из месторождения Олимпиада был перекристаллизован, как следствие – в нем много захваченного гелия, а значит, он не подходит для датирования U-Th-He методом. Исследование по арсенопириту 509/643,2 будет продолжено.

3) Концентрации урана и тория в арсенопирите достаточны для их успешного U-Th-He датирования. Вероятно, они концентрируются в субмикронных минеральных включениях (монацит, торит, алланит, эпидот).

4) Пористость арсенопирита не превышает 0.3%, пирита – 0.6%, что указывает на несущественный вклад захваченного гелия газово-жидкими включениями. Однако, арсенопирит 503/453 пробы по данным FIB содержит множество пор и включений углеродистого состава, что, возможно, может указывать на флюидное обогащение арсенопирита газово-жидкими включениями.

5) Возраст пирита совпадает со временем формирования руд Олимпиады; возраст арсенопирита 509/643,2 завышен, что, скорее всего, связано с потерей урана.

На данный момент остается много нерешенных вопросов, связанных с потерей урана и причинами захвата радиогенного гелия. Необходимо продолжить исследование возможности датирования U-Th-He изотопной системы в арсенопирите.

Литература

- Rutherford E. Present problems in radioactivity // Pop.Sci. — 1905. — 5. — P. 1–34.
- Damon P.E., Kulp J.L. Determination of radiogenic helium in zircon by stable isotope dilution technique. // Trans. Amer. Geophys. — 1957. — P. 945–953.
- Damon P.E., Green W.D. Investigations of the helium age dating method by stable isotope-dilution technique. — 1963.
- Boschmann W., Lippolt H.J., Wernicke R.S. 4He diffusion in specular hematite // Physics and Chemistry of Minerals. — 1993. — Vol. 20(6). — P. 415–418.
- Fanale F.P., Schaeffer O.A. Helium-uranium ratios for Pleistocene and Tertiary fossil aragonites // Science. — 1965. — Vol. 149. — P. 312–317.
- Bender M.L. Helium-uranium dating of corals // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1973. — P. 1229–1247.
- Leventhal J.S. An evaluation of the uranium-thorium-helium method for dating young basalts // Journal of Geophysical Research. — 1975. — Vol. 80(14). — P. 1911–1914.
- Rowe M.W., Ferriera M.P., Macedo R. Costa V. Reynolds J.H. Riley J.E. Rare-gas dating, II. Attempted uranium-helium dating of young volcanic rocks from the Madeira Archipelago // Earth and Planetary Science Letters. — 1975. — P. 142–150.
- Yakubovich O., Podolskaya M., Vikentyev I. Fokina E. Kotov A. U-Th-He Geochronology of Pyrite from the Uzelga VMS Deposit (South Urals)— New Perspectives for Direct Dating of the Ore-Forming Processes // Minerals. — 2020. — Vol. 10. — P. 1–20.
- Якубович О.В., Гедз А.М., Викетьев И.В. Котов А.Б. Гороховский Б.М. Миграция радиогенного гелия в кристаллической решетке сульфидов и возможности их изотопного датирования // Петрология, 27(1). — 2019. — P. 1–22.
- Онуфриенок В.В. Арсенопиритит золотосодержащих руд: состав, позиции примесных атомов, распределение золота // Геолого-минералогические науки. — 2013.
- Telford W.M., Geldart L.P., Sheriff R.E. Electrical Properties of Rocks and Minerals // Applied Geophysics: Chapter 5. Cambridge University Press. — 1990. — P. 283–292.

- Баранов Э. Н., Вертепов Г. И. Содержание урана в сульфидах как индикатор уранового оруденения. // Атомная энергия. Том 20, вып. 2. — 1966. — Access mode: http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t20-2_1966/go,70/.
- Чухров Ф.В, Бонштедт-Куплетская Э.М. Минералы. Справочник. Том 1. Самородные элементы. Интерметаллические соединения. Карбиды, нитриды, фосфиды. Арсениды, антимониды, висмутиды. Сульфиды. Селениды / ed. by Э.М. Чухров Ф.В. Бонштедт-Куплетская. — 1960 ed. — АН СССР, 1960.
- Martins I., Mateus A., Figueiras J. Rodrigues-P. Pinto F. Thermal evolution of the W-Sn(-Cu) Panasqueira ore system (Portugal): insights from pyrite-pyrrhotite and arsenopyrite geothermometers // *Comunicações Geológicas*. — 2020. — Vol. 107, Especial II. — P. 69–74.
- Sharp Zachary D., Essene Eric J., Kelly William C. A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages // *Journal of the Mineralogical Association of Canada*. — 1985. — Vol. 23. — P. 517–534.
- Morelli R., Creaser R.A., Seltmann R. Stuart-F.M. Selby D. Graupner T. Age and source constraints for the giant Muruntau gold deposit, Uzbekistan, from coupled Re-Os-He isotopes in arsenopyrite // *Geology*. — 2007. — Vol. 35. — P. 795–798.
- Dodson Peter. The significance of small bones in paleoecological interpretation // *Rocky Mountain Geology*. — 1973. — Vol. 12 (1). — P. 15–19.
- Braun Jean, van der Beek Peter, Batt Geoffrey. *Quantitative Thermochronology: Numerical Methods for the Interpretation of Thermochronological Data*. — Cambridge University Press, 2006. — P. 1–68.
- Vermeesch Pieter. Three new ways to calculate average (U-Th)/He ages // *Chemical Geology*. — 2008. — Vol. 249. — P. 339–347.
- Шуколюков Ю.А., Фугзан М.М., Падерин И.П. и др. Геотермохронология по благородным газам: исследование устойчивости уран-кислородной изотопной системы в неметамиктных цирконах // *Петрология* Т. 17. No 1. — 2009. — P. 3–27.
- Yakubovich O.V., Shukolyukov Y.A., Kotov A.B. et al. Geothermochronology based on noble gases: II. Stability of the (U-Th)/He isotope system in zircon. // *Petrology*. — 2010. — Vol. 18(6).
- Fechtig H., Kalbitzer S. The diffusion of argon in potassium-bearing solids. — 1966.
- Тугаринов А.И., Бибикина Е.В. Геохронология Балтийского щита по данным цирконометрии // М.: Наука. — 1980. — P. 131.

- Шуколюков Ю.А. Деление ядер урана в природе // М.: Автомиздат. — 1970. — Р. 272.
- Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов // М.: Наука. — 1986. — Р. 146.
- Farley K.A. (U-Th)/He Dating: Techniques, Calibrations, and Applications // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2002. — Vol. 47(1). — Р. 819–844.
- Zeitler Peter K. U-Th/He Dating // *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. — 2014. — Р. 1–14.
- Gautheron C., Hueck M., Ternois S. et al. Investigating the Shallow to Mid-Depth (>100–300°C) Continental Crust Evolution with (U-Th)/He Thermochronology: A Review // *Minerals*. — 2022. — Vol. 12, no. 5. — Access mode: <https://www.mdpi.com/2075-163X/12/5/563>.
- Шуколюков Ю. А., Якубович О.В., Яковлева С.З. и др. Геотермохронология по благородным газам: III. Миграция радиогенного гелия в кристаллической структуре самородных металлов и возможности их изотопного датирования // *Петрология*. — 2012. — Vol. 20. — Р. 3–24.
- Buerger M. J. The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group // *Zeitschr. Kristallogr.* — 1936. — Vol. 95. — Р. 83–113.
- Morimoto N., Clark L.A. Arsenopyrite crystal-chemical relations // *American Mineralogist*. — 1961. — Vol. 46. — Р. 1448–1469.
- Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry Loire- Atlantique, France: Crystal structure and Mossbauer study / Bindi L., Moelo Y., Leone P., and Suchaud M. // *Canadian Mineralogist*. — 2012. — Vol. 50. — Р. 471–479.
- Кирик С.Д., Сазонов А. М., Сильянов С. А. Баюков О. А. Исследование разупорядочения в структуре природного арсенопирита рентгеноструктурным анализом поликристаллов и ядерным гамма-резонансом // *Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер. Техника и технологии*. — 2017. — Vol. 10. — Р. 578–592.
- Сильянов С.А. Геология и минералого-геохимические индикаторы генезиса золоторудного месторождения Олимпиада (Енисейчасий кряж). — дис. к.г.-м.н. ed. — 2020. — Р. 176.
- Бехетин А.Г. Курс минералогии / ed. by С. Игнатова Е. — Издательство "КДУ 2007.

- Barnes S.J., Ripley E.M. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2016. — Vol. 81. — P. 725–774.
- Shuster D., Flowers R., Farley K. The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2006. — Vol. 249. — P. 148–161.
- Guenther W.R., Reiners P.W., Ketchum R.A. et al. Helium diffusion in natural zircon: Radiation damage, anisotropy, and the interpretation of zircon (U-Th)/He thermochronology // *American Journal of Science*. — 2013. — Vol. 313. — P. 145–198.
- Farley K.A., Wolf R.W., Silver L.T. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages // *Geochim Cosmochim Acta*. — 1996. — Vol. 60. — P. 4223–4229.
- Ziegler J.F. Helium: Stopping powers and ranges in all elemental matter // Pergamon. — 1977. — Vol. 4. — P. 436.
- Саонов А.М., Звягина Е.А., Сильянов С.А. и др. Рудогенез месторождения золота Олимпиада (Енисейский кряж, Россия) // *Геосферные исследования*. — 2019. — P. 17–43.
- Верниковский В.А., Верниковская А.Е. Тектоника и эволюция гранитоидного магматизма Енисейского кряжа // *Геология и геофизика*. — 2006. — Vol. 47. — P. 35–52.
- Likhanov I.I., Reverdatto V.V., Sukhorukov V.P. Kozlov P.S. Khiller V.V. Three metamorphic events in the precambrian P-T-t history of the Transangarian Yenisey ridge recorded in garnet grains in metapelites // *Petrology*. — 2013. — Vol. 21. — P. 561–578.
- Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Саонов А.М. и др. Олимпиадинское золоторудное месторождение (Енисейский кряж): температура, давление, состав рудообразующих флюидов, ^{34}S сульфидов, $^3\text{He}/^4\text{He}$ флюидов, Ar-Ar возраст и продолжительность формирования // *Геология и геофизика*. — 2019. — P. 1310–1329.
- Ножкин А.Д., Туркина О.М., Маслов А.В. и др. Sm-Nd-изотопная систематика метapelитов докембрия Енисейского кряжа и вариации возраста источников сноса // *Докл. РАН*. — 2008. — Vol. 423, №6. — P. 795–800.
- Савичев А.А., Шевченко С.С., Розинов М.И. и др. Изотопно-геохимическая характеристика золото-сульфидного месторождения Олимпиада и его сателлитов (Енисейский кряж) // *Региональная геология и металлогения*. — 2006. — P. 122–143.

- Шенфиль В.Ю. Поздний кембрий Сибирской платформы. — Наука, 1991. — Р. 185.
- Легенда Енисейской серии Государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1:200 000 / ed. by Л.К. гл. ред. Качевский. — Красноярск-геолсъемка, 2002. — Vol. 2-е изд. — Р. 16.
- Сазонов А.М. Геохимия золота в метаморфических толщах. — ТПУ, 1998. — Р. 166.
- Konstantinov M.M., Cherkasov S.V., Dankovtsov R.F. Egorkin A.V. Specific crustal features for large and superlarge endogenic gold deposits (Siberia and Far East regions) // *Global Tectonics and Metallogeny*. — 1999. — Vol. 7. — Р. 143–147.
- Забияка А. И., Курганьков П. П., Гусаров Ю. В. и др. Тектоника и металлогения Нижнего Приангарья / ed. by И. Забияка А. — КНИИГиМС, 2004. — Р. 322.
- Ли Л.В. Олимпиадинское месторождение вкрапленных золото-сульфидных руд. — КНИИГиМС, 2003. — Р. 120.
- Сердюк С.С., Коморовский Ю.Е., Зверев А.И. и др. Модели месторождений золота Енисейской Сибири. — Красноярск : Изд-во СФУ, Институт горного дела, геологии и геотехнологий (ИГДГиГ), 2010. — Р. 582.
- Полева Т.В., Сазонов А.М. Геология золоторудного месторождения Благодатное в Енисейском кряже. — 2012.
- Ножкин А.Д., Борисенко А.С., Неволько П.А. Этапы позднепротерозойского магматизма и возрастные рубежи золотого оруденения Енисейского кряжа // *Геология и геофизика*. — 2011. — Vol. 52 №1. — Р. 158–181.
- Верниковский В.А., Метелкин Д.В., Верниковская А.Е. и др. Неопротерозойская тектоническая структура Енисейского кряжа и формирование западной окраины Сибирского кратона на основе новых геологических, палеомагнитных и геохронологических данных // *Геология и геофизика*. — 2016. — Vol. 57. — Р. 63–90.
- Афанасьева З.Б., Иванова Г.Ф., Румбо Л. Миклишанский А.З. Геохимия РЗЭ в породах и минералах шеелитсодержащего золото-сульфидного месторождения Олимпиада (Енисейский кряж) // *Геохимия*. — 1997. — Р. 189–201.
- Kun L., Ruidong Y., Wenyong C. Rui L. Ping T. Trace element and REE geochemistry of the Zhewang gold deposit, southeastern Guizhou Province, China // *Chin.J.Geochem.* — 2014. — Vol. 33. — Р. 109–118.
- Кряжев С.Г. Генетические модели и критерии прогноза золоторудных месторождений в углеродисто-терригенных комплексах. — 2017.

- Волков А.В., Мурашов К.Ю., Сидоров А.А. Геохимические особенности руд месторождения золота Наталкинское – крупнейшего на северо-востоке России // Доклады академии наук. — 2016. — Vol. 466, №5. — P. 574–577.
- Заири Н.М., Глухов А.П., Палкин И.И., Звягина Е.А. Изотопно-геохимические характеристики зон золоторудной минерализации вкрапленного типа в карбонатных породах // ДАН СССР. — 1986. — Vol. 290. — P. 956–960.
- Naumov E.A., Borisenko A.S., Nevolko P.A. et al. Gold-sulfide (Au-As) Deposits of the Yenisei Ridge (Russia): Age, Sources of Metals and Nature of Fluids // Proceeding of the 13 Biennial SGA Meeting. — 2015. — P. 165–168.
- Лиханов И.И., Ревердатто В.В., Вершинин А.Е. Геохимические свидетельства природы протолита железисто-глиноземистых метапелитов кузнецкого Алатау и Енисейского кряжа // Геология и геофизика. — 2006. — Vol. 47, №1. — P. 119–131.
- Коржинский Д.С. Петрология Туринских скарновых месторождений меди. — Изд-во АН СССР, 1984. — P. 156.
- Сазонов В.Н., Огородников В.Н., Коротеев В.А., Поленов Ю.А. Месторождения золота Урала: Научное издание (второе, исправленное и дополненное). — Изд-во УГТГА, 2001. — P. 622.
- Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Григорьева Н.А. и др. Эндогенное оруденение девонского андезитоидного вулканоплутонического комплекса (Урал). — УрО РАН, 1991. — P. 184.
- Огородников В.Н., Сазонов В.Н. Соотношение золотых и хрусталеносных месторождений обрамления гнейсовых блоков Урала. — 1971. — P. 72.
- Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. Наталкинское золоторудное месторождение // Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. — 2002. — P. 250.
- Горячев Н.А., Викентьева О.В., др. Бортников и. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений. — 2008. — Vol. 50. — P. 414–444.
- Фирсов Л.В. Возраст спессартит-вогезита Наталкинского месторождения, содержащего обломки кварца // Колыма. — 1964. — Vol. 10. — P. 34–37.
- Фирсов Л.В. Калий-аргоновая датировка дорудных и послерудных даек Яно-Колымского золотоносного пояса // Изд. АН СССР. Сер. геол. — 1967. — Vol. 11. — P. 204–210.

- Межов С.В., Хасанов И.М. Глубинное строение юго-западного крыла Аян-Юряхского антиклинория // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. — 2001. — Vol. Т.1. — P. 263–266.
- Хасанов И.М., Ермоленко В.Г., Шахтыров В.Г. Глубинная структура Омчакского рудного узла // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. — 2001. — Vol. Т.1. — P. 286–289.
- Goryachev Nikolay A., Pirajno Franco. Gold deposits and gold metallogeny of Far East Russia // *Ore Geology Reviews*. — 2014. — Vol. 59. — P. 123–151. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.11.010>.
- Ньюберри Р. Дж., Лейе р П. У., Ган с П. Б. и др. Предварительный анализ хронологии позднемезозойского магматизма и оруденения на Северо-Востоке Азии с учетом датировок $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ и данных по рассеянным элементам изверженных и оруденелых пород. — СВКНИИ ДВО РАН. — 2000. — P. 181–205.
- Сидоров А.А., Горячев Н.А., Савва Н.Е. Очерки металлогении и геологии рудных месторождений Северо-Востока России. // Магадан: СВНЦ ДВО РАН. — 1994.
- Горячев Н.А., Сидоров В.А., Литвиненко И.С. Михалицына Т.И. Минеральный состав и петрогеохимические особенности рудных зон глубоких горизонтов Наталкинского месторождения // Колыма. — 2000. — P. 38–49.
- Голуб В.В., Горячев Н.А. О роли поперечных разломов в локализации золотого оруденения месторождения Наталка. — СВНЦ ДВО РАН. — 2005. — P. 158–160.
- Yakubovich O., Vikentyev I., Ivanova E. et al. U-Th-He Geochronology of Pyrite from Alteration of the Au-Fe-Skarn Novogodnee-Monto Deposit (Polar Urals, Russia) — The Next Step in the Development of a New Approach for Direct Dating of Ore-Forming Processes // *Geosciences*. — 2021. — Vol. 11. — Access mode: <https://www.mdpi.com/2076-3263/11/10/408>.
- Foeken J.P.T., Stuart F. M., Dobson K.J. Persano C. Vilbert D. A diode laser system for heating minerals for (U-Th)/He chronometry // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. — 2006. — Vol. 7. — P. 1–9.
- Stuart F.M., Turner G., Duckworth R.C. et al. Helium isotopes as tracers of trapped hydrothermal fluids in ocean-floor sulfides // *Geology*. — 1994. — Vol. 22. — P. 823–826.