

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.083>
УДК 550.93

Л.М. Степанюк, д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, проф., заст. дир.
E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

Т.І. Довбуш, наук. співроб.

E-mail: tetyana.dovbush1@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3512-3313>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

ОСНОВНІ ПРИЧИНИ СПОТВОРЕННЯ ВІКУ В УРАН-СВИНЦЕВІЙ ІЗОТОПНІЙ РАДІОГЕОХРОНОЛОГІЇ

Розглянуто причини спотворення ізотопного віку, які можуть мати місце в ході датування ендегенних геологічних процесів (порід) уран-свинцевим ізотопним методом. Виділено три групи причин: мінералогічні, геохімічні й аналітичні. Основною мінералогічною причиною спотворення U-Pb ізотопного віку є полістадійність кристалізації мінералів-геохронометрів, що проявляється, наприклад у цирконі, в анатомії їхніх кристалів. Зроблено висновок, що для отримання надійної інформації про час перебігу геологічних процесів для складно побудованих кристалів (насамперед циркону) слід використовувати методи локального уран-свинцевого ізотопного датування (SHRIMP, LA-ICP-MS тощо). До геохімічних причин віднесено невідповідність ізотопного складу домішкового свинцю до ізотопного складу поправочного свинцю (аномальний ізотопний склад звичайного свинцю) і полістадійна (поліетанна) історія розвитку уран-свинцевої ізотопної системи. Зазначено, що найвірогіднішою причиною порушення уран-свинцевої ізотопної системи цирконами в зоні гіпергенезу є захоплення урану дефектами кристалічної структури і тріщинками, а монациту — переважні втрати урану, які в монациті залежать від складу кислот. Указано, що промивання монацитів у слабкому розчині азотної кислоти призводить до появи значної зворотної дискордантності, водночас втрати свинцю не спостерігаються. Така ж операція в слабкому розчині соляної кислоти призводить до переважного вимивання звичайного свинцю. Із аналітичних причин вказано на найменшу точність визначення поширеності ізотопу ^{204}Pb (відношення $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Розглянуто вплив забруднення зразків, що датуються методом TIMS, свинцем і ураном із реактивів. З'ясовано, що забруднення мультизернових наважок (1–2 мкг) мінералів ураном і свинцем із реактивів, що мають сучасний ізотопний склад, за холостого дослідження свинцю 10^{-9} г (співвідношення маси Pb зразка до маси Pb із реактивів 40 до 1) незначно впливає на результати датування (ізотопні відношення $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ та $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$). Холостий дослід урану, як правило, на два порядки менший (10^{-11} – 10^{-12} г). Виявлено сильну зворотну залежність між ступенем (часткою) забруднення звичайним свинцем радіогенного свинцю аліквоти на ізотопний склад свинцю і розрахованими значеннями вмісту свинцю в зразку. У разі забруднення аліквоти на визначення вмісту урану та свинцю звичайним свинцем із реактивів, найменше спотворення розрахованого значення вмісту свинцю відбувається за співвідношення свинцю проби до свинцю трасера 1 : 1, водночас відмічається децю менше відносне спотворення вмісту свинцю зі зростанням віку радіогенного свинцю зразків.

Ключові слова: уран-свинцева ізотопна система, ізотопний вік, дискордантність, циркон, монацит.

Цитування: Степанюк Л.М., Довбуш Т.І. Основні причини спотворення віку в уран-свинцевій ізотопній радіогеохронології. *Мінерал. журн.* 2023. 45, № 2. С. 83—98. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.083>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2023. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Визначення віку мінералів на основі радіоактивності застосовують понад століття, починаючи з робіт Резерфорда і Бослтува (уран-торій-гелієвий ізотопний метод) та Альфреда О. Ніра (уран-торій-свинцевий ізотопний метод) [11]. За цей час кардинально змінились маспектрометричне обладнання і методи хімічної підготовки зразків для маспектрометричного аналізу. Широкого використання набули методи локального датування (*SHRIMP*, низка приладів *LA-ICP-MS* тощо). У результаті чутливість і точність визначення ізотопних відношень покращали на декілька порядків, порівняно з результатами перших досліджень. Водночас у процесі ізотопного датування дослідники повсякчас стикаються з певними проблемами, що полягають насамперед у очевидній невідповідності отриманих значень ізотопного віку порід (мінералів) геологічним даним щодо їхнього віку.

Якщо невідповідності, пов'язані з аналітичними аспектами, трапляються дедалі рідше, що обумовлено поліпшенням аналітичної бази, то геологічні аспекти є практично незмінними, а в ряді випадків їхня роль і кількість лише зростає, зокрема через збільшення чутливості і точності аналітичних даних. Наприклад, тривалість геологічних процесів: нині похибка визначення віку уран-свинцевим ізотопним методом подеколи не переви-

щує 1 млн рр., тоді як високотемпературні процеси (наприклад, метаморфізм гранулітової фації) у деяких регіонах тривали щонайменше десятки мільйонів років.

Геологічні причини спотворення ізотопного віку, на наш погляд, можна поділити на мінералогічні, обумовлені накладеними ендеогенними процесами, що проявились в анатомії (внутрішній будові) мінералу-геохронометра та геохімічні, спричинені особливостями власне уран-свинцевої ізотопної системи, її реакцією на умови формування і накладені геологічні процеси.

Мінералогічні аспекти. Найпоказовішим у цьому сенсі є циркон, для якого ми маємо найбільше ізотопних дат і невідповідностей між отриманими датами та геологічними даними. Також циркону властива досить контрастна анатомія кристалів, яку можна спостерігати не лише за допомогою електронного мікроскопа, а й під простим бінокляром у полірованих зрізах. Вивчення полірованих зрізів кристалів циркону методами оптичної та електронної мікроскопії показало, що кристали із метаморфічних порід, метаморфізованих в умовах амфіболітової й вище фацій, із анатектичних (палінгенно-анатектичних) автохтонних гранітоїдів Українського щита (УЩ) мають складну будову, зумовлену наростанням на реліктовий циркон (ядро) новоутвореного циркону оболонки (рис. 1). Іноді реліктові ядра трапляються в алохтонних гранітах [3].

Розглянемо можливі варіанти результатів датування складно побудованих кристалів циркону уран-свинцевим ізотопним методом у найпростішому випадку, наприклад із метаморфізованих кислих ефузивів; реліктові ядра синпетрогенні ефузивам, оболонки є продуктом накладених перетворень, що їх зазнали ефузиви у результаті одноактного прояву процесів високотемпературного метаморфізму.

Випадок 1. Уран-свинцеві ізотопні системи обох генерацій циркону (ядер і оболонки) залишались закритими упродовж усієї геологічної історії. За результатами датування мультизернових наважок таких кристалів циркону класичним ізотопним уран-свинцевим методом отримано лінію регресії, що являє собою лінію змішування двох ізотоп-

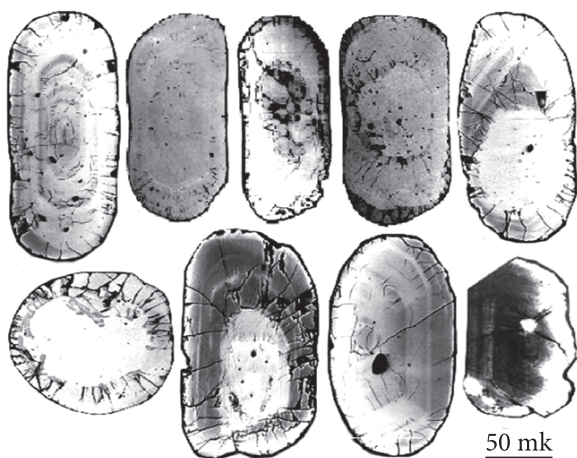


Рис. 1. Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із чарнокітоїдів Побужжя. Електронний мікроскоп, BSE

Fig. 1. Photomicrographs of polished sections of zircon crystals from charnokitoids of Pobuzhya. Electron microscope, BSE

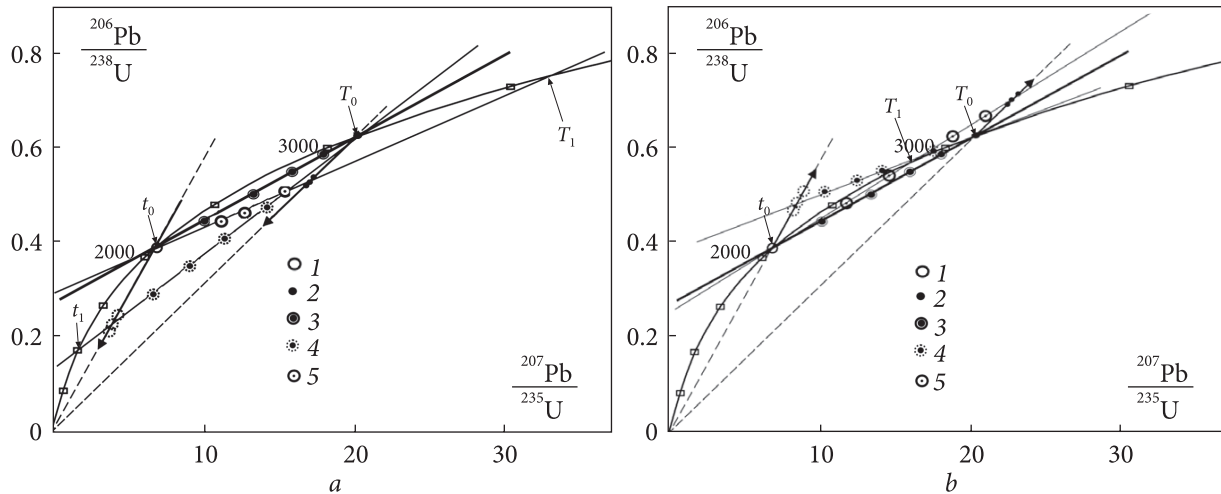


Рис. 2. Уран-свинцева діаграма з конкордією для складно побудованих кристалів циркону: *a* — циркон ядер (оболонки) втрачав свинець (захоплював уран): T_0 — час кристалізації циркону ядер; t_0 — час кристалізації циркону оболонок; T_1 — верхній перетин конкордії лінією регресії, розрахованої для мультизернових наважок кристалів, U-Pb ізотопні системи ядер яких втратили свинець (захопили уран) в даний час, при цьому U-Pb ізотопні системи оболонок залишались не порушеними (уявний вік ядер); t_1 — нижній перетин конкордії лінією регресії, розрахованої для мультизернових наважок кристалів, U-Pb ізотопні системи оболонок яких втратили свинець (захопили уран) в даний час, а U-Pb ізотопні системи ядер залишались не порушеними (уявний вік оболонок). Фігуративні точки свинець-уранових ізотопних відношень: 1 — циркону оболонок; 2 — циркону ядер; 3 — суміші циркону ядер та оболонок; 4 — суміші ядер з непорушеною ізотопною системою, та оболонок з порушеною ізотопною системою (втрати свинцю); 5 — суміші ядер з порушеною уран-свинцевою ізотопною системою (втрати свинцю) та циркону оболонок з непорушеною ізотопною системою; *b* — циркон ядер (оболонки) втрачав уран: T_0 — час кристалізації циркону ядер; t_0 — час кристалізації циркону оболонок; T_1 — верхній перетин конкордії лінією регресії, розрахованої для мультизернових наважок кристалів, U-Pb ізотопні системи ядер яких втратили уран в даний час, а U-Pb ізотопні системи оболонок залишались не порушеними (уявний вік ядер). Фігуративні точки свинець-уранових ізотопних відношень: 1 — циркону оболонок; 2 — циркону ядер; 3 — суміші циркону ядер та оболонок; 4 — суміші ядер з непорушеною ізотопною системою, та оболонок з порушеною ізотопною системою (втрати урану); 5 — суміші ядер з порушеною уран-свинцевою ізотопною системою (втрати урану), та циркону оболонок з непорушеною ізотопною системою

Fig. 2. Uranium-lead diagram with concordia for complex zircon crystals: *a* — zircon cores (shells) lost lead (captured uranium): T_0 — time of crystallization of zircon cores, t_0 — time of crystallization of zircon shells, T_1 — upper section of the concordia, by the regression line calculated for multigrain weights of crystals, U-Pb isotopic systems of the cores of which lost lead (captured uranium) at the present time, while the U-Pb isotopic systems of the shells remained intact (apparent age of the nuclei), t_1 is the lower cross section of the concordia, the regression line calculated for multi-grain masses of crystals whose U-Pb isotopic systems of the shells have lost lead (captured uranium) at the present time, while the U-Pb isotopic systems of the nuclei remained intact (apparent age of shells). Figurative points of lead-uranium isotopic ratios: 1 — zircon shell; 2 — zircon cores; 3 — a mixture of core and shell zircon; 4 — mixtures of nuclei with an intact isotopic system and shells with a disturbed isotopic system (losses of lead); 5 — a mixture of cores, with a disturbed uranium-lead isotopic system (loss of lead) and shell zircon with intact isotopic system; *b* — zircon cores (shells) lost uranium: T_0 — time of crystallization of zircon cores, t_0 — time of crystallization of zircon shells, T_1 — upper cross-section of the concordia, by the regression line calculated for multigrain weights of crystals, the U-Pb isotopic systems of the cores of which lost uranium in this time, and the U-Pb isotopic systems of the shells remained intact (apparent age of the cores). Figurative points of lead-uranium isotopic ratios: 1 — zircon shell; 2 — zircon cores; 3 — a mixture of zircon cores and shells; 4 — a mixture of cores with an intact isotopic system and shells with a disturbed isotopic system (losses of uranium); 5 — a mixture of cores with a disturbed uranium-lead isotopic system (losses of uranium) and shell zircon with an intact isotopic system

них систем. Верхній перетин цієї лінії регресії (T_0) буде характеризувати вік циркону ядер (виливу ефузивів, час інтрузії граніту тощо), нижній (t_0) — час прояву одноактно-

го високотемпературного метаморфізму (вік циркону оболонок) (рис. 2).

Випадок 2. Уран-свинцева ізотопна система циркону ядер залишилась закритою, а

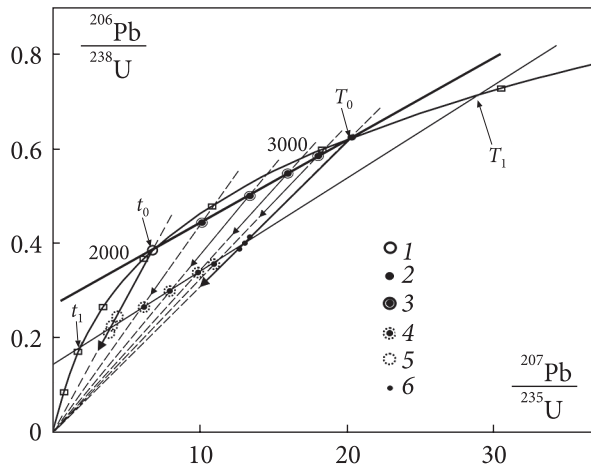


Рис. 3. Уран-свинцева діаграма з конкордією для складно побудованих кристалів циркону. T_0 і t_0 — час кристалізації мінералу-геохронометра 1 та 2 генерації відповідно; T_1 і t_1 — уявний вік, отриманий за верхнім і нижнім перетином конкордії лінією регресії, розрахованої за фігуративними точками свинець-уранових ізотопних відношень суміші порушених у даний час уран-свинцевих ізотопних систем циркону ядер та оболонок (втрати свинцю або захоплення урану); фігуративні точки свинець-уранових ізотопних відношень циркону: 1 — не порушеної U-Pb ізотопної системи мінералу-геохронометра другої генерації (оболонок); 2 — першої генерації (ядер); 3 — суміші не порушених U-Pb ізотопних систем циркону ядер та оболонок; 4 — суміші ядер і оболонок з порушеними уран-свинцевими ізотопними системами (втрати свинцю або захоплення урану); 5 — оболонок з порушеною ізотопною системою (втрати свинцю або захоплення урану); 6 — ядер з порушеною ізотопною системою (втрати свинцю або захоплення урану)

Fig. 3. Uranium-lead diagram with concordia for complex zircon crystals. T_0 and t_0 are the crystallization time of the mineral-geochronometer of the 1st and 2nd generations, respectively. T_1 and t_1 are the imaginary age obtained from the upper and lower intersection of the concordia by the regression line calculated from the figurative points of the lead-uranium isotopic ratios of the mixture of currently disturbed uranium-lead isotopic systems of zircon cores and shells (losses of lead or capture of uranium); figurative points of lead-uranium isotopic ratios of zircon: 1 — intact U-Pb isotopic system of the mineral-geochronometer of the second generation (shells); 2 — the first generation (cores); 3 — mixtures of intact U-Pb isotopic systems of zircon cores and shells; 4 — mixtures of cores and shells, with disturbed uranium-lead isotopic systems (losses of lead or capture of uranium); 5 — shells with a disturbed isotopic system (losses of lead or capture of uranium); 6 — cores with a disturbed isotopic system (loss of lead or capture of uranium)

оболонки була порушена в подальшому, наприклад відбулись сучасні втрати свинцю (або захоплення урану, що є вірогіднішим). У цьому випадку, за умови отримання лінійного розміщення фігуративних точок свинець-уранових ізотопних відношень на діаграмі з конкордією (рис. 2, а), верхній перетин лінії регресії і конкордії (T_0) відповідатиме віку циркону ядер, а нижній (t_1) буде заниженим відносно часу прояву процесу метаморфізму (віку циркону оболонок) за умови втрати свинцю чи захоплення урану, або завищеним у разі незначної втрати урану. За істотних сучасних втрат урану лінія регресії може стати дотичною до конкордії в точці, що відповідає віку циркону ядер, або взагалі буде мати з нею лише один перетин у цій точці (рис. 2, б).

Випадок маловірогідний, оскільки циркон ядер довше перебуває під впливом радіаційного випромінювання і за умови близької концентрації урану (в ядрах і оболонках) повинен мати більш порушену кристалічну структуру, відповідно меншу стійкість уран-свинцевої ізотопної системи до зовнішніх впливів.

Випадок 3. Уран-свинцева ізотопна система циркону ядер була порушена після прояву процесу метаморфізму, наприклад відбулись сучасні втрати свинцю (захоплення урану, що є вірогіднішим), а оболонки залишилась закритою. У такому випадку вік, отриманий за верхнім перетином лінії регресії з конкордією (T_1 , див. рис. 2, а), буде завищеним відносно часу кристалізації циркону ядер (віку ефузивів), якщо циркон ядер втратив свинець (захопив уран), або заниженим, якщо був втрачений уран (T_1 , див. рис. 2, б).

Випадок також маловірогідний, оскільки циркон оболонок певним чином бронює циркон ядер і більше піддається впливу геологічних процесів.

Випадок 4. Уран-свинцеві ізотопні системи обох генерацій циркону (ядер і оболонок) були порушені після кристалізації циркону оболонок, наприклад відбулись сучасні втрати свинцю (захоплення урану). У такому разі отримання лінійного розміщення фігуративних точок свинець-уранових ізотопних відношень на графіку з конкордією є маловірогідним, але можливим (рис. 3). Обидва перетини лінії регресії з конкордією не мають

тоді геологічного сенсу і не відповідають ні часу кристалізації циркону ядер (віку ефузиву), ні віку оболонок (часу прояву процесів метаморфізму). Тобто працює таке правило — якщо нижній перетин лінії регресії з конкордією не має геологічного сенсу, то й верхній його, найвірогідніше, не має.

Ми розглянули чотири найпростіші варіанти складно побудованих кристалів циркону. Складніші варіанти поведінки уран-свинцевої ізотопної системи, наприклад, порушення закритості ізотопної системи цирконом ядер до кристалізації циркону оболонок, чи декілька етапів порушення ізотопної (обох ізотопних) систем призводить до того, що ізотопні дані неможливо інтерпретувати в рамках двостадійної моделі історії розвитку. В такому випадку ми побачимо повну невідповідність отриманих числових значень ізотопного віку, як за окремими ізотопними відношеннями, так і за перетинами, навіть за умови певної лінійності у розташуванні фігуративних точок свинець-уранових ізотопних відношень на уран-свинцевій діаграмі з конкордією, і часу прояву реальних ендегенних геологічних процесів (рис. 3). Ті ж самі результати мають бути отримані, якщо циркони ядер утворились у різний час (зокрема, коли ядра являють собою кластогенні кристали циркону парапорід), або оболонки кристалізувались у результаті декількох етапів високотемпературних ендегенних процесів. Прикладом останніх можуть слугувати кристали цирконів із чарнокітоїдів Гайворонського блоку Побужжя та із гранітоїдів Добропільського масиву (рис. 1, 4).

Щоб отримати надійні дані про час кристалізації складно побудованих кристалів циркону, слід застосувати локальні методи уран-свинцевого ізотопного датування. За певних умов ці методи дають змогу визначити час кристалізації ядер циркону і оболонок, тобто з'ясувати не лише час прояву дометаморфічних подій (наприклад, гранітоїдного магматизму, кислого вулканізму, вік кластогенного циркону парапорід), а й час прояву накладених високотемпературних процесів [3, 6, 7].

Геохімічні аспекти. Геохімічні причини спотворення ізотопного віку в уран-свинцевій ізотопній геохронології зумовлені, на-

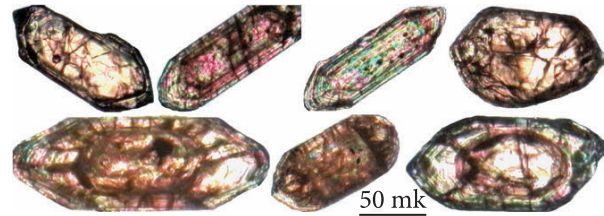


Рис. 4. Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із гранітоїдів першої фази інтрузії Добропільського масиву. Поляризаційний просвічуючий мікроскоп, ніколі +

Fig. 4. Photomicrographs of polished sections of zircon crystals from granitoids of the first phase of the intrusion of the Dobropil massif. Polarizing transmission microscope, nikol +

самперед, хімічними властивостями урану і свинцю й особливостями їхньої поведінки в умовах земної кори: високотемпературних умовах ендегенних і низькотемпературних екзогенних процесів. У різних мінералах уран і свинець, залежно від параметрів їхньої кристалічної ґратки, можуть займати різні позиції в структурі мінералу: бути ізоморфними домішками; займати дефекти кристалічної ґратки; входити до складу мінералів включень; сорбуватись на поверхні кристалів і тріщинок. Вірогідно, це є одним із вирішальних факторів, які зумовлюють температуру закриття уран-свинцевої ізотопної системи мінералу. Очевидно, що структура і хімічний склад мінералів також певним чином впливають не лише на стійкість самих мінералів, а й на стійкість їхніх уран-свинцевих ізотопних систем до накладених геологічних процесів.

У нас ще немає цифрових даних щодо стійкості уран-свинцевої системи різних мінералів, але достатньо радіогеохронологічних даних для побудови ряду стійкості основних мінералів-геохронометрів до накладених високотемпературних ендегенних і екзогенних процесів.

Найстійкішим є **циркон**. Він кристалізується у широкому діапазоні значень температури, від понад 1000 °С у магматичних (габроїди, гранітоїди) і метаморфічних (еклогіти, грануліти) породах до відносно низькотемпературних процесів кремній-калієвого метасоматозу (до 500 °С). Відомо, що в умовах метаморфізму зеленосланцевої фації циркон не утворюється.

Виходячи з результатів датування генерацій (зон росту) кристалів циркону, локальними уран-свинцевими ізотопними методами можна дійти висновку, що уран-свинцева ізотопна система циркону часто залишалась закритою в магматичному процесі (неодноразово було отримано конкордантні значення ізотопного віку для реліктів (ядер) циркону в кристалах цього мінералу із гранітоїдів [3]). Не було порушено уран-свинцеві ізотопні системи окремих зон росту кристалів циркону архейського віку із ендербітоїдів Середнього Побужжя, попри формування новоутворених оболонок у високотемпературних умовах гранулітової фації в палеопротерозої (2,1—1,9 млрд рр. тому) [6, 7].

Разом з тим результати датування циркону класичним уран-свинцевим ізотопним методом дають підстави для висновку про досить часте порушення U-Pb ізотопної системи цього мінералу в сучасних умовах, у багатьох випадках лінії регресії на U-Pb діаграмах нижні перетини з конкордією мають нульові або близькі до них значення. Це може бути зумовлено сучасними втратами свинцю (вірогідніше, захопленням урану) або дифузійними втратами свинцю [17]. На нашу думку, втрати свинцю цирконами в гіпергенних умовах малоімовірні. Найімовірніше порушення закритості уран-свинцевої ізотопної системи цирконами в зоні гіпергенезу зумовлені захопленням (сорбцією) урану поверхнею кристалів, дефектами кристалічної структури і тріщинками. У зоні гіпергенезу уран набуває валентність +6 і утворює численні метал-органічні розчинні у воді сполуки, які, мігруючи у вигляді водних розчинів, можуть осаджуватись на дефектах структури чи тріщинах кристалів, що призведе до порушення закритості ізотопної системи та появи прямої дискордантності (зміщення до початку координат фігуративних точок свинець-уранових ізотопних відношень на діаграмі з конкордією).

Досить стійким мінералом-геохронометром є *монацит*. Він поширений менше за циркон і може кристалізуватись лише за умови низької (практично нульової) активності кальцію й наявності у геохімічній системі фосфору. Якщо в магматичному процесі (наприклад, у гранітоїдах) циркон кристалізу-

ється впродовж усього періоду кристалізації силікатного розплаву, то монацит — лише на завершальній стадії, і далеко не завжди навіть у двопольовошпатових гранітах. Вірогідно, стійкість уран-свинцевої ізотопної системи монациту за високих значень температури є нижчою за уран-свинцеву ізотопну систему циркону. Очевидно, що ізотопні дати, отримані для цирконів, мають бути дещо вищими за дати, отримані для монацитів, виділених із тієї самої породи. Для гранітоїдів це може бути зумовлено тим, що циркон кристалізується уже на ранньомігматичній стадії, а монацит пізніше. Але є випадки, як, наприклад, розбіжності в результатах датування цирконів і монацитів із ендербіту кар'єру Козачий Яр [5, 9], де таке пояснення не є правомірним.

Для монацитів набагато частіше, ніж для цирконів, отримуємо конкордантні ізотопні дати. Також цирконам властива пряма дискордантність, монацитам — зворотна. Ми вважаємо, що це зумовлено особливостями поведінки уран-свинцевої ізотопної системи монациту в зоні гіпергенезу, пов'язаними з його кристалічною структурою. Монацит, на відміну від циркону, не ізотропізується попри значно вищий вміст у ньому радіоактивних (U і Th) елементів, кристали його досить однорідні. Зрідка неоднорідності кристалів монациту ми виявляли тільки за допомогою електронного мікроскопа.

Промивання мультизернових наважок монациту у слабкому розчині азотної кислоти перед хімічним розчиненням, традиційне для циркону з метою зменшення частки звичайного свинцю, призводить до виникнення сильної зворотної дискордантності і практично не впливає на вміст свинцю. Тобто промивання азотною кислотою призводить до вимивання урану, а свинець не вимивається. Після цього ми промили мультизернову наважку монациту із тієї ж проби в слабкому розчині соляної кислоти, що призвело до помітного зниження частки звичайного свинцю (вимився свинець), зворотна дискордантність стала значно меншою [4]. Можна зробити припущення, що уран-свинцевій ізотопній системі монацитів властиві переважні втрати урану, порівняно зі свинцем. Вимивання урану із монацитів залежить від хімічного

складу кислот(и), водні розчини яких контактують із цим мінералом у зоні гіпергенезу.

Титаніт є поширеним мінералом, але для датування ендегенних процесів його використовують не часто через низький вміст урану, відносно високий вміст звичайного свинцю та низьку температуру закриття уран-свинцевої ізотопної системи (за різними оцінками 700—500 °C) [12—14, 19]. Окрім того, ізотопний склад звичайного свинцю в титанітах деяких гранітоїдів є аномальним [10], що, зокрема через його досить високий вміст, унеможливорює прецизійне датування процесів гранітоутворення.

Вірогідно, уран-свинцева ізотопна система є досить стійкою до геохімічних процесів зони гіпергенезу, оскільки ізотопні дати, отримані для титанітів, часто є конкордантними, або близькими до таких (дискордантність зазвичай не перевищує 10 %) [8, 10].

Уранініт (настуран) відносно малопоширений мінерал, використовується для визначення часу формування урановорудних об'єктів. Мінерал нестійкий. У зоні гіпергенезу легко окиснюється. В альбітитах уранових родовищ України відмічено декілька генерацій цього мінералу, серед яких новоутворення в зоні гіпергенезу [1].

Ще однією із геохімічних причин (джерел) спотворення (як правило, завищення) віку є невизначеність ізотопного складу поправочного свинцю. Зазвичай в уран-свинцевій ізотопній геохронології для введення поправки на звичайний свинець застосовують ізотопні відношення, запропоновані Стейсі і Крамерсом [18], але домішковий свинець не завжди має ізотопний склад за Стейсі та Крамерсом. Залежність між ізотопним складом домішкового свинцю і величиною спотворення ізотопного віку за відношенням $^{207}\text{Pb}_r/^{206}\text{Pb}_r$, демонструє рис. 5. У розрахунках вихідний радіогенний свинець мав такий ізотопний склад: $^{204}\text{Pb} = 0,000$, $^{206}\text{Pb} = 70,000$, $^{207}\text{Pb} = 8,900$, $^{208}\text{Pb} = 21,100$, відношення $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = 0,127143$ [10]. Для визначення віку за ізотопним відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ поправку на звичайний свинець вводили на вік 2,0 млрд pp. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,159$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,192$.

Аналітичні аспекти. В уран-свинцевій ізотопній геохронології найменш точно, попри

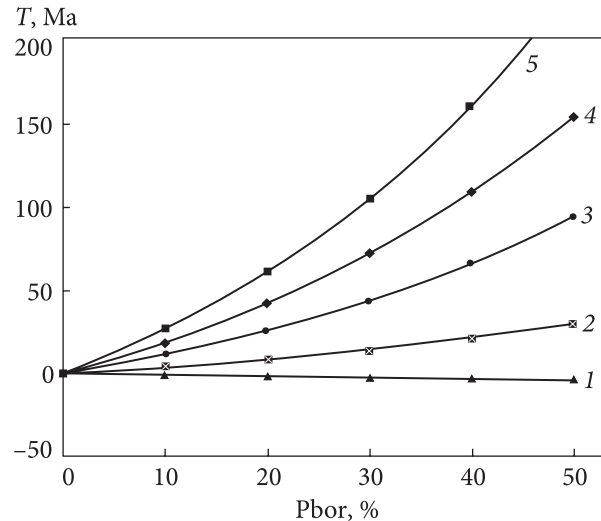


Рис. 5. Залежність між часткою (%) у загальній масі свинцю домішкового свинцю з аномальним ізотопним складом і величиною спотворення віку (млн pp.): 1 — домішковий свинець має ізотопний склад, який, за Стейсі та Крамерсом [18], відповідає сучасному звичайному свинцю; 2 — аномальний свинець, що відповідає суміші 1 : 9 радіогенного свинцю, в якому $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = 0,15$ та звичайного свинцю з ізотопним складом, який за [18], мав вік 2,0 млрд pp.; 3 — аномальний свинець, що відповідає суміші 1 : 9 радіогенного свинцю, в якому $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = 0,20$ та звичайного свинцю з ізотопним складом, який за [18], мав вік 2,0 млрд pp.; 4 — аномальний свинець, що відповідає суміші 1 : 9 радіогенного свинцю, в якому $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = 0,25$ та звичайного свинцю з ізотопним складом, який, за [18], мав вік 2,0 млрд pp.; 5 — домішковий свинець, що має ізотопний склад, який, за [18], відповідає звичайному свинцю, віком 2,5 млрд pp

Fig. 5. Dependence between the proportion (%) in the total mass of lead impurity lead with anomalous isotopic composition and the amount of age distortion (million years): 1 — impurity lead has an isotopic composition that, according to Stacey and Kramers [18], corresponds to modern ordinary lead; 2 — anomalous lead corresponding to a 1:9 mixture of radiogenic lead in which $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = 0.15$ and ordinary lead with an isotopic composition that, according to [18], was 2.0 billion years old; 3 — anomalous lead corresponding to a 1 : 9 mixture of radiogenic lead in which $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = 0.20$ and ordinary lead with an isotopic composition that, according to [18], was 2.0 billion years old; 4 — anomalous lead corresponding to a 1 : 9 mixture of radiogenic lead in which $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = 0.25$ and ordinary lead with an isotopic composition that, according to [18], was 2.0 billion years old 5 — impurity lead with an isotopic composition that, according to [18], corresponds to ordinary lead, 2.5 billion years old

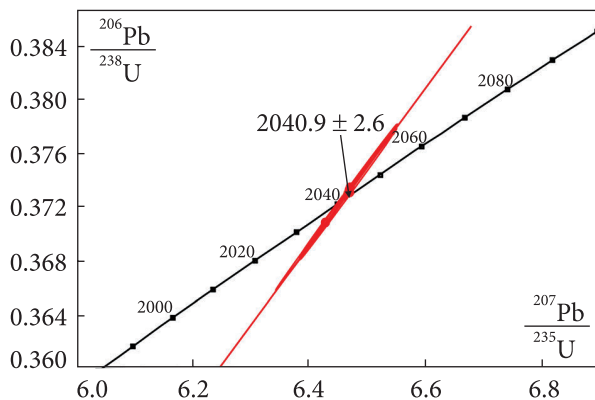


Рис. 6. Уран-свинцева ізохрона з конкордією для монацитів із бердичівського "граніту"

Fig. 6. Uranium-lead isochron with concordia for monazites from the Berdychiv "granite"

застосування методу ізотопного розбавлення, визначається вміст урану і свинцю — похибка складає близько 1 %. Похибка вимірювання ізотопного складу свинцю (ізотопних відношень ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) на декілька порядків менша, а найбільшою з них є похибка визначення відношення $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, яка варіює від декількох сотих відсотка до декількох десятків відсотків відносних ($0,0n$ % до $n \times 10$ %), залежно від поширеності ізотопу ^{204}Pb (відношення $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Похибка тим менша, чим поширеніший ізотоп ^{204}Pb (більше відношення $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), що обумовлюється як впливом "шумів" вимірювального каналу так і "накладанням" ізобарних мас у процесі ізотопного аналізу на маспектрометрі. Чим поширеніший ізотоп ^{204}Pb , тим вища інтенсивність струму на масі 204 у процесі аналізу ізотопного складу свинцю, і тим менше проявляються "шуми" вимірювального каналу і вплив ізобарних мас.

Похибка визначення вмісту урану і свинцю впливає на величину похибки віку за ізотопними відношеннями $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ та $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ і для поодиноких визначень має критичний вплив на результат. Водночас вона, зрозуміло, ніяк не проявляється на розрахунках віку за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$.

У випадку визначення віку за серією одновікових сингенетичних зразків (мінералів) із використанням графіків з конкордією в координатах $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ — $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$, наприклад, метод Аренса — Везерілла, вплив

похибок вимірювання вмісту урану і свинцю певним чином мінімізується: за нульового перетину конкордії лінією регресії (однакові значення ізотопного відношення $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ в усіх зразках), зміщення фігуративних точок ізотопних відношень за рахунок похибок визначення ізотопних відношень $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ — $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$, буде відбуватись уздовж лінії регресії, що має нульовий нижній перетин із конкордією і не впливає на числові значення, розраховані за верхнім перетином (рис. 6).

Отже, важливішою в цьому випадку є мінімізація похибки визначення відношення $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$. Нагадаємо, що це відношення розраховують за ізотопним складом свинцю за формулою:

$$^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}} = \left[\frac{^{207}\text{Pb} - ^{204}\text{Pb} \cdot (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{зв}}}{^{206}\text{Pb} - ^{204}\text{Pb} \cdot (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{зв}}} \right],$$

де $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}$ і $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ — радіогенні ізомери свинцю з масовим числом 207 і 206, відповідно, ^{204}Pb , ^{206}Pb і ^{207}Pb — визначена в зразку (мінералі) поширеність відповідних ізомерів; $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{зв}}$ і $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{зв}}$ — ізотопні відношення у звичайному свинці за Стейсі та Крамерсом на певний вік.

Як зазначено вище, найбільший вплив на величину похибки розрахунків ізотопного відношення $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ має похибка визначення поширеності ізотопу ^{204}Pb . Величина спотворення визначення віку за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ (найчастіше заниження віку) від похибки вимірювання поширеності ізотопу ^{204}Pb (найчастіше завищення поширеності) залежить як від поширеності ізотопу ^{204}Pb , так і від віку зразків. За однакової похибки визначення поширеності ^{204}Pb , спотворення віку більші у зразках із більшою поширеністю ^{204}Pb (рис. 7), а для зразків з більшим віком спотворення віку менше, ніж у молодших (рис. 8).

Варто розглянути вплив названих факторів спотворення віку за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ на ізотопні відношення — $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ та $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$. У формулах, за якими розраховують вік за цими відношеннями, також враховано поширеність ізотопу ^{204}Pb , але спотворення віку за ними набагато менше, ніж за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ (рис. 9, а, б).

Насамкінець розглянемо вплив забруднення свинцем і ураном із реактивів на результати визначення вмісту свинцю й урану методом ізотопного розбавлення* та їхній вплив на значення ізотопного віку, які розраховують за ізотопним відношенням $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ й у випадку забруднення аліквоти, в якій визначають ізотопний склад свинцю, спотворення віку за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$.

Методику хімічної підготовки зразків мінералів-геохронометрів для маспектрометричного аналізу описано в роботах [2, 15]. Для визначення вмісту урану й свинцю (у цирконах, уранінітах, титанітах) методом ізотопного розбавлення ми застосували змішаний $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$ трасер, з ізотопними відношеннями $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,0969$; $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,017263$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,09618$ та $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 120,191$, вміст урану — 19,680 мкг/мл та свинцю — 13,444 мкг/мл.

Вплив такого забруднення визначали для трьох різних ситуацій окремо:

1. Забруднення лише аліквоти, в якій визначається ізотопний склад свинцю в мінералі-геохронометрі природним свинцем із реактивів, ізотопний склад якого відповідає ізотопному складу сучасного свинцю, за Стейсі та Крамерсом [18]: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,700$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,628$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,630$. Розрахунок ізотопних відношень, які матимуть місце в результаті змішування "природного" радіогенного свинцю (для розрахунків послідовно використовували ізотопний склад свинців, які за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ мали вік: 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 і 3500 млн pp.) і звичайного свинцю (за часток останнього: 0, 2, 4, 7, 10, 15, 20 та 30 %) виконали в програмі *Microsoft Excel*. Розрахунок вмісту свинцю, урану і значень віку за різними ізотопними відношеннями — у програмі *Pb Dat* [16]. Графіки залежностей побудовані в програмі *Microsoft Excel*.

Виявлено сильну зворотну залежність між ступенем (часткою) забруднення звичайним свинцем радіогенного свинцю і розрахованими значеннями вмісту свинцю (рис. 10). За 30%-м забрудненням звичайним свинцем зниження вмісту свинцю відносно його вмісту,

* Стосується винятково методу *TIMS*.

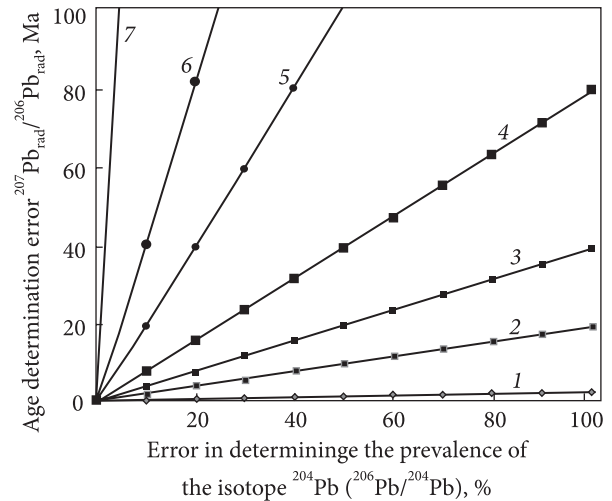


Рис. 7. Залежність між похибкою визначення ізоотопу $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (%) і похибкою віку за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$. Лінії 1–7 характеризують величину $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 1 — 76 000, 2 — 10 000, 3 — 5 000, 4 — 2 500, 5 — 1 000, 6 — 500, 7 — 100

Fig. 7. Dependence between the error of determining the ^{204}Pb isotope ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, %) and the age error, based on the $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ ratio. Lines 1–7 characterize the ratio of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 1 — 76 000, 2 — 10 000, 3 — 5 000, 4 — 2 500, 5 — 1 000, 6 — 500, 7 — 100

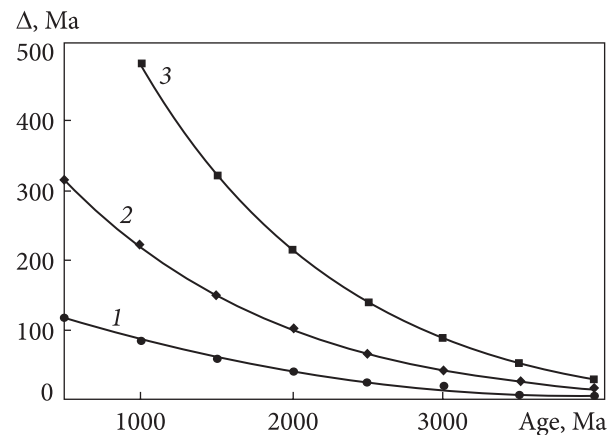


Рис. 8. Залежність між віком зразка (млн pp.) та похибкою (Δ) визначення віку (млн pp.) за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$: 1–3 — похибка визначення $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 1 — 20 %, 2 — 50 %, 3 — 100 %

Fig. 8. Dependence between the age of the sample (million years) and the error (Δ) of age determination (million years) according to the $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ ratio: 1–3 — error of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ determination: 1 — 20 %, 2 — 50 %, 3 — 100 %

розрахованого за відсутності забруднення, досягає 44,9 %. Водночас спостерігається слабка зворотна залежність від віку радіогенного свинцю (за відношенням $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) (рис. 11).

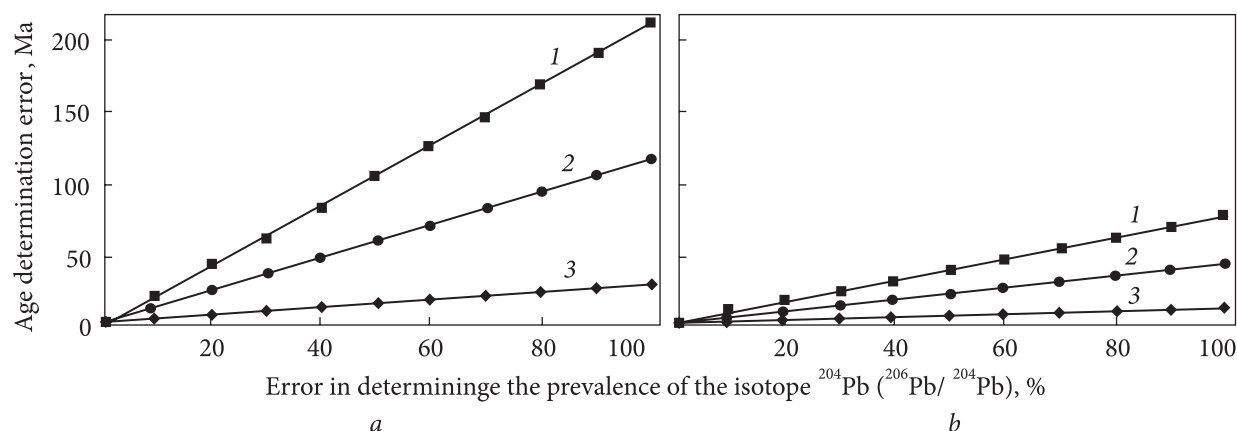


Рис. 9. Залежність між похибкою визначення поширення ізоотопу ^{204}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, %) та похибкою віку (млн рр.) за: а — відношення $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 1000$; б — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 2500$; 1—3 — лінії, що характеризують вік, розрахований за відношеннями: 1 — $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$; 2 — $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ та 3 — $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$

Fig. 9. Dependence between the error of determining the spread of the ^{204}Pb isotope ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, %) and the age error (million years) for: а — the ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 1000$; б — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 2500$; 1—3 — lines characterizing the age calculated according to the ratios: 1 — $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$; 2 — $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ and 3 — $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$

З'ясовано, що відношення $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ під час забруднення радіогенного свинцю природним звичайним свинцем не залежить від віку радіогенного, а лише від доданої частки звичайного свинцю. Цю залежність демонструє рис. 11. Важливо, що для зразків древніше (за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$) 1000 млн рр., відбувається незначне заниження віку (менше 1 %). Зворотний ефект спостерігається для числових значень віку, розрахованих за відношенням $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ (рис. 12): найменше зниження віку (2 %) — для радіогенного свинцю, який має вік (за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$) 500 млн рр. і зростає до 5,2 % для свинцю, віком 3500 млн рр. за частки забруднення звичайним свинцем 30 %.

2. Забруднення лише аліквоти, в якій визначається вміст свинцю й урану в мінералі-геохронометрії природним свинцем із реактивів, ізоотопний склад якого відповідає ізоотопному складу свинцю за Стейсі та Крамерсом [18]: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,700$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,628$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,630$. Було змодельоване забруднення за різних співвідношень проби до трасера: 1:1; 1:3 та 3:1 у розрахунку на валову кількість радіогенного свинцю (рис. 13). Визначено, що найменше спотворення розрахованого значення вмісту свинцю відбувається за співвідношення свинцю проби до свинцю трасера 1:1 (рис. 13, а), за максимального значення 2,34 % (від-

носних) для радіогенного свинцю віком 500 млн рр. та 1,99 % (відносних) — віком 3500 млн рр., за частки звичайного свинцю 30 %. Дещо вищим є спотворення за співвідношення 3:1 — 3,27 % (відносних) та 1,86 % (відносних), відповідно для віку радіогенного свинцю 500 та 3500 млн рр. (рис. 13, б). У обох випадках спостерігається дещо менше відносне спотворення вмісту свинцю в аліквоті зі зростанням віку радіогенного свинцю (рис. 13, а, б). За співвідношення 1:3 максимальний вплив домішки на розраховане значення вмісту свинцю, за вмісту 30 % звичайного свинцю, складає 3,44 % відносних для радіогенного свинцю віком 3500 млн рр. і дещо менше (2,95 % відносних) для свинцю віком 500 млн рр. (рис. 13, с). Тобто, на відміну від двох попередніх випадків, проявлена зворотна тенденція.

3. Забруднення аліквоти, в якій визначається вміст урану й свинцю у мінералі-геохронометрії природним ураном із реактивів ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$). Змодельовано забруднення за різних співвідношень проба до трасера: 1:1; 1:2, 1:3, 2:1 та 3:1, у розрахунку на валову кількість урану в зразку. Графічне зображення отриманих результатів наведено на рис. 14, а.

За різних співвідношень спостерігаємо завищення вмісту урану, найбільше завищено вміст урану (75,7 % відносних) за відношення

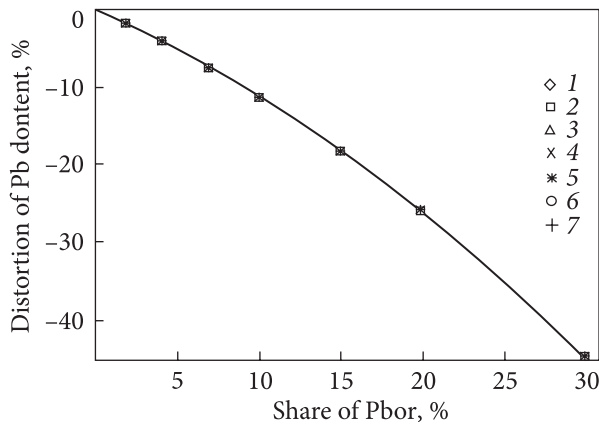


Рис. 10. Залежність між розрахованими значеннями вмісту свинцю (Pb, % відносно значення вмісту Pb, розрахованого за частки забруднення 0 %) в аликвоті на ізотопний склад свинцю (мінерали-геохронометри) і часткою природного звичайного свинцю, %; ізоотопний вік свинцю (за $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$), млн рр.: 1 — 3500, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 1500, 5 — 2000, 6 — 2500 та 7 — 3000

Fig. 10. Dependence between the calculated values of lead content (Pb, % relative to the value of Pb content, calculated for fractions of pollution 0 %) in an aliquot for the isotopic composition of lead (geochronometer minerals) and the fraction of natural ordinary lead, %; lead isotopic age (according to $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$), million years: 1 — 3500, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 1500, 5 — 2000, 6 — 2500 and 7 — 3000

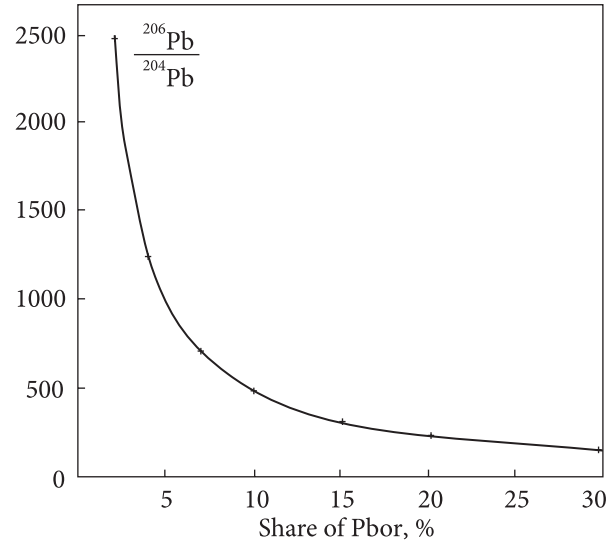


Рис. 11. Залежність відношення $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в аликвоті на ізотопний склад свинцю (мінерали-геохронометри) від доданої частки (%) звичайного свинцю, у разі забруднення радіогенного свинцю звичайним свинцем із реактивів

Fig. 11. Dependence of the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio in an aliquot on the isotopic composition of lead (geochronometer minerals) on the added fraction (%) of ordinary lead, when radiogenic lead is contaminated with ordinary lead from reagents

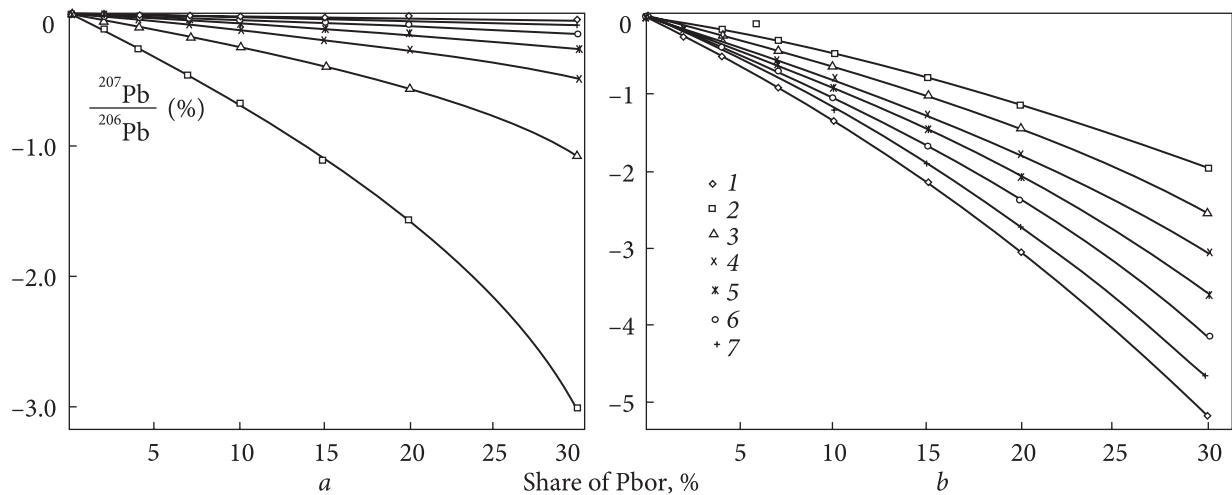


Рис. 12. Залежність величини спотворення віку мінералу-геохронометра, розрахованого: а — за відношенням $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ (%); б — за відношенням $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ (%), від частки забруднення природним (звичайним) свинцем реактивів (%) аликвоти на ізотопний склад свинцю; ізоотопний вік свинцю (за $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$), млн рр.: 1 — 3500, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 1500, 5 — 2000, 6 — 2500 та 7 — 3000

Fig. 12. Dependence of the amount of age distortion of the mineral-geochronometer, calculated: а — by the ratio $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$ (%); б — by the ratio of $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ (%), from the proportion of natural (normal) lead contamination of reagents (%) of aliquots for the isotopic composition of lead; isotopic age of lead (according to $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$), million years: 1 — 3500 million years, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 1500, 5 — 2000, 6 — 2500 and 7 — 3000

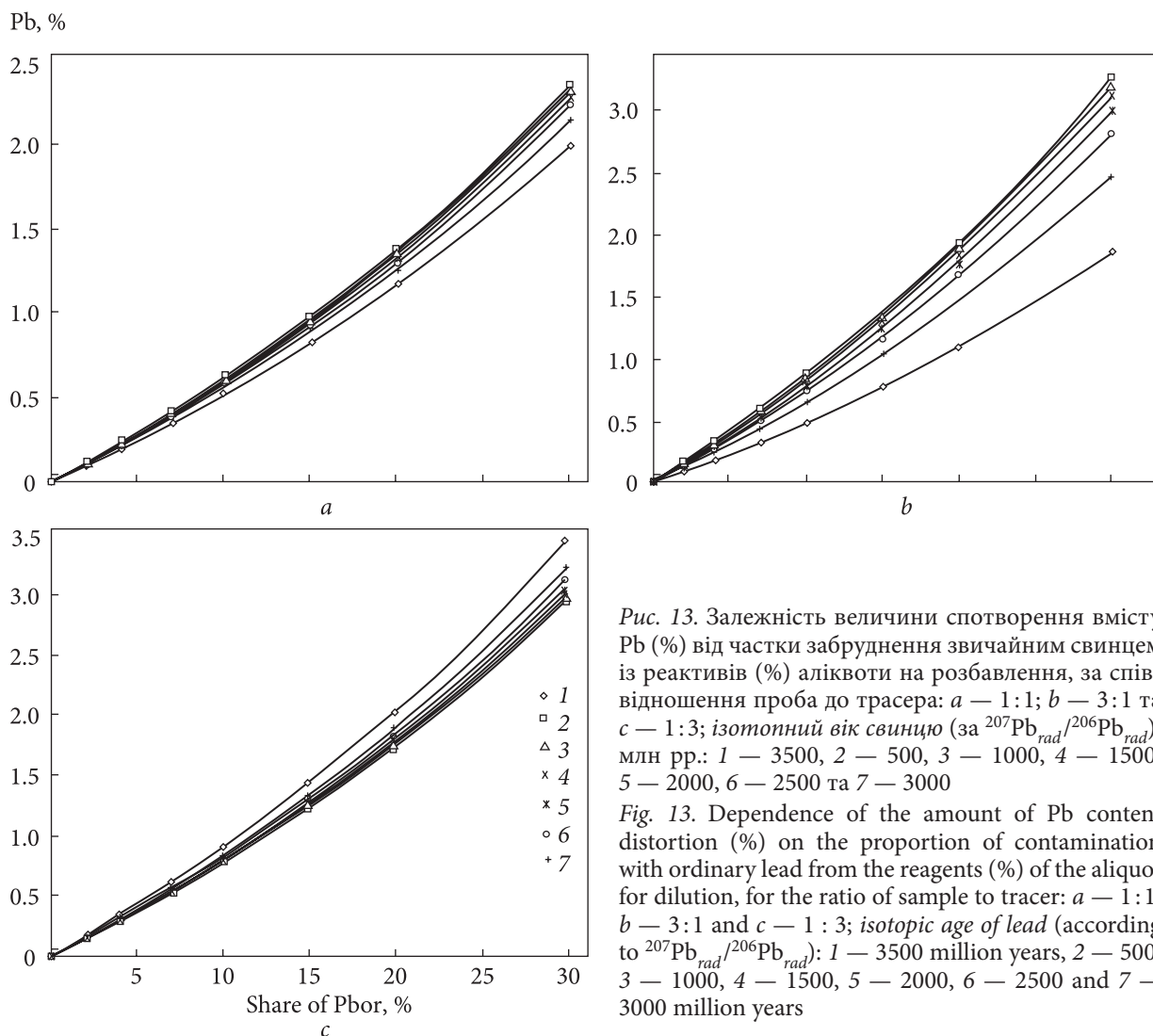


Fig. 13. Dependence of the amount of Pb content distortion (%) on the proportion of contamination with ordinary lead from the reagents (%) of the aliquot for dilution, for the ratio of sample to tracer: *a* — 1:1; *b* — 3:1 and *c* — 1:3; isotopic age of lead (according to $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}$): 1 — 3500 million years, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 1500, 5 — 2000, 6 — 2500 and 7 — 3000 million years

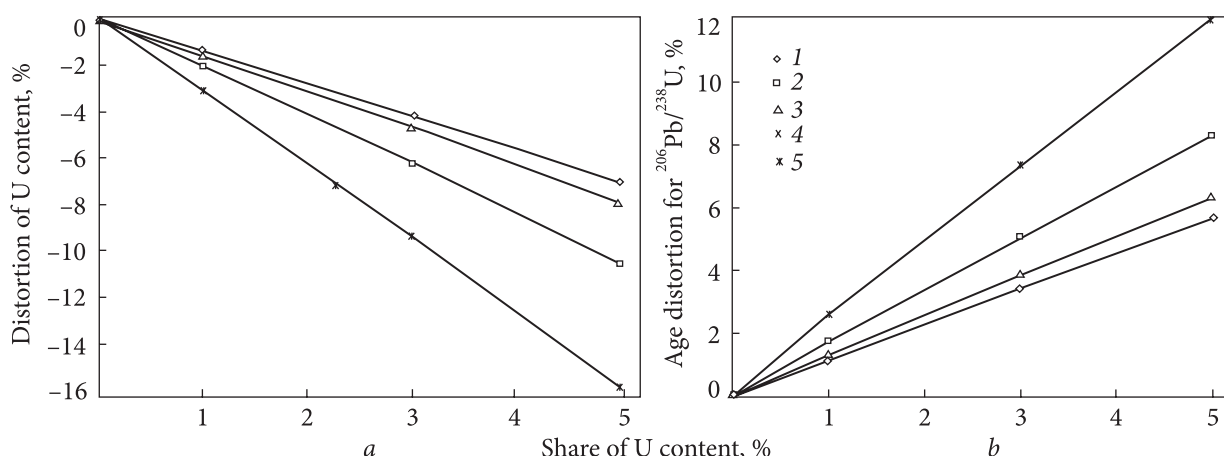


Fig. 14. Dependence of the amount of distortion: *a* — the U content (%) of the relative, on the proportion of natural uranium contamination of the reactants (%) of the dilution aliquot; *b* — age distortion according to the ratio of $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ (%) of relative, from the proportion of natural uranium contamination of reactants (%) of aliquots and for dilution; 1—5 — the ratio between the particles of natural uranium of the sample to tracer uranium: 1 — 1:3; 2 — 1:1; 3 — 2:1, 4 — 3:1 and 5 — 1:2

1:2, найменше — 33,4 % відносних, за відношення 1:3 та 3:1, що спричиняє відповідне заниження ізоотопного віку за відношенням $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ (рис. 14, *b*). Як видно з наведених розрахунків (див. рис. 10, 13, 14, *a*), за однакових співвідношень вмісту елементу в пробі і трасері й частки елементу із реактивів відбувається істотніше спотворення вмісту урану порівняно зі свинцем. На перший погляд це виглядає критично (див. рис. 14, *a*), якщо не враховувати вміст урану в уранвмісних мінералах (у кілька разів вищий вміст урану за вміст свинцю) і його кількість у реактивах (зазвичай на два порядки нижчий за вміст свинцю). Численні перевірки холостого досліду показали, що вміст свинцю не перевищує 1×10^{-9} г, урану 10^{-11} — 10^{-12} г. Вміст урану у цирконах становить здебільшого 100—300 *ppm* (нг/млг) і вище, дещо менше 50—100 *ppm* у титанітах. Відповідно, кількість свинцю для зразків близько (понад) 2000 млн *pp*. — не менше 20 *ppm*. Розглянемо реальні відношення вмісту свинцю (урану) проби до свинцю (урану) із реактивів. Переважно для визначення віку за малоурановими (менше 100 *ppm*) мінералами ми беремо мультисервові наважки вагою 2—3 *мг*. Отже, в пробі мінералу-геохронометра кількість свинцю складе ~40 нг, тобто відношення радіогенного свинцю проби до звичайного свинцю із реактивів становить мінімум 40:1, а урану — понад 2000:1. З цього можна дійти висновку, що забруднення ураном є мінімальним і не вносить суттєвої похибки у визначення його вмісту методом ізоотопного розбавлення.

Якщо реальне відношення радіогенного свинцю проби до звичайного свинцю із реактивів вище 40:1, частка звичайного свинцю із реактивів за умови холостого досліду не більше 10^{-9} г, не повинна перевищувати 3 %. Отже, вплив забруднення свинцем із реактивів також є не суттєвим. Винятки можливі лише у випадку непередбачуваного ка-

тастрофічного забруднення (понад 30 %). Зважаючи на широке використання свинцю в побуті (автомобільні акумулятори, етильований бензин, електротехнічні припої тощо) такі винятки є досить реальними. Запобіжним заходом є контроль вмісту ^{204}Pb . "Випадання" деяких результатів за відношенням $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ із серії датувань повинно викликати підозри стосовно катастрофічного забруднення аліквоти. За умови значного забруднення свинцем лише аліквоти, в якій визначається ізоотопний склад свинцю, або лише аліквоти на вміст свинцю (урану), виникає розбіжність у значеннях вмісту свинцю, розрахованих за різними ізоотопними відношеннями, про що програма *Pb Dat* [16] повідомляє в ході обчислень.

Отже, основними причинами спотворення ізоотопного віку в уран-свинцевій геохронології є такі:

— складна будова (анатомія) кристалів мінералів-геохронометрів, що у деяких мінералів, зокрема циркону, може бути виявлена навіть методом оптичної мікроскопії, і полістадійний розвиток їхньої уран-свинцевої ізоотопної системи;

— похибки (завищення) визначення поширеності ізоотопу ^{204}Pb . Вплив останнього здебільшого проявляється як у зразках з більшою поширеністю ізоотопу ^{204}Pb , так і в зразках меншого віку;

— невідповідність ізоотопного складу домішкового свинцю ізоотопному складу порівняльного свинцю, водночас спотворення віку залежить від величини невідповідності, насамперед від частки радіогенної складової та її віку;

— забруднення звичайним свинцем із реактивів (холостий дослід) за співвідношення вмісту радіогенного свинцю мінералу-геохронометра до звичайного свинцю із реактивів, що перевищує 40:1, незначно впливає на можливі результати датування (відношення $^{207}\text{Pb}_r/^{206}\text{Pb}_r$, $^{207}\text{Pb}_r/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}_r/^{228}\text{U}$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б. Киев: Наук. думка, 1995. 396 с.
2. Довбуш Т.І., Скобелєв В.М., Степанюк Л.М. Методичні рекомендації з уран-свинцевого, рубідій-стронцієвого та самарій-неодимового ізоотопного датування геологічних об'єктів при ГРР. Методичні рекомендації. Київ: УкрДІГРІ, 2008. 77 с.

3. Степанюк Л.М., Бобров О.Б., Шпильчак В.О., Стефанишин О.Б., Сергеев С.А., Лепехіна О.М. Нові дані про радіологічний вік гранітоїдів Добропільського масиву (Західне Приазов'я, Український щит). Стаття 3. Результати радіологічного датування. *Зб. наук. пр. УкрДГРІ*. 2007. № 2. С. 83—89.
4. Степанюк Л.М., Паранько І.С., Пономаренко О.М., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б. Уран-свинцевий вік кластогенного монациту із метапісковика скелюватської світи Криворізької структури. *Мінерал. журн.* 2011. **33**, № 4. С. 80—90.
5. Степанюк Л.М., Курило С.І., Сьомка В.О., Бондаренко С.М., Коваленко О.О., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б. Особливості U-Pb ізотопних систем цирконів і монацитів асоціації граніт — "ксеноліт": петрологічні та геологічні наслідки. *Мінерал. журн.* 2017. **39**, № 1. С. 63—74. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.01.063>
6. Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В., Гаценко В.О., Лісна І.М., Довбуш Т.І., Вайлд С.А., Немчін А.А., Багінські Б., Білан О.В. U-Pb геохронологія (LA-ICP-MS) геологічних процесів у гранулітах Середнього Побужжя. Стаття 1. Породна асоціація Кошаро-Олександрівського кар'єру. *Мінерал. журн.* 2020. **42**, № 3. С. 50—68. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.03.050>
7. Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В., Вайлд С.А., Немчін А.А., Білан О.В. U-Pb геохронологія (LA-ICP-MS) геологічних процесів у гранулітах Середнього Побужжя. Стаття 2. Породна асоціація Чаусівської групи кар'єрів. *Мінерал. журн.* 2020. **42**, № 4. С. 84—103. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.084>
8. Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Бельський В.М., Висоцький О.Б., Білан О.В., Котвіцька І.М. Геохронологія кристалічних порід Шумилівської ділянки долини р. Південний Буг (Гайсинський блок). *Мінерал. журн.* 2021. **43**, № 3. С. 62—72. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.03.062>
9. Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б., Лісна І.М., Білан О.В. Циркон та монацит як геохронометри. *Мінерал. журн.* 2022. **44**, № 1. С. 41—55. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.041>
10. Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б., Бельський В.М., Зюльцле О.В., Яськевич Т.Б., Котвіцька І.М. Уран-свинцева геохронологія за титанітом, переваги та обмеження. *Мінерал. журн.* 2022. **44**, № 3. С. 83—98. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.083>
11. Фор Г. Основы изотопной геологии. Пер. с англ. Москва: Мир, 1989. 590 с.
12. Cherniak D.J. Lead diffusion in titanite and preliminary results on the effects of radiation damage on Pb transport. *Chem. Geology*. 1993. **110**. P. 177—194. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90253-F](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90253-F)
13. Frost B.R., Chamberlain K.R., Schumacher J.C. Sphene (titanite): Phase relations and role as a geochronometer. *Chem. Geology*. 2000. **172**. P. 131—148. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00240-0)
14. Hanson G.N., Catanzaro E.J., Anderson D.H. U-Pb ages for sphene in a contact metamorphic zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1971. **12**. P. 231—237. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(71\)90082-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90082-3)
15. Krough T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1973. **37**, № 3. P. 485—494. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90213-5)
16. Ludwig K.R. Pb Dat for MS-DOS, version 1.06. *U.S. Geol. Survey Open-File Rept.* 1989. **542**, № 88. P. 40.
17. Nicolayson L.O. Solid diffusion in radioactive minerals and the measurement of absolute age. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1957. **11**. P. 41—59. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90004-2)
18. Stacey J.S., Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975. **26**. P. 207—211. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6)
19. Tucker R.D., Raheim A., Krogh T.E., Corfu F. Uranium-lead zircon and titanite ages from the northern portion of the Western Gneiss Region, south-central Norway. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1986. **81**. P. 203—211. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90156-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90156-7)

Надійшла 28.11.2022

REFERENCES

1. Belevtsev, Ya.N. and Koval, V.B. (eds) (1995), *Genetic types and patterns of distribution of uranium deposits in Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv, 396 p. [in Russian].
2. Dovbush, T.I., Skobelev, V.M. and Stepanyuk, L.M. (2008), *Methodological recommendations for uranium-lead, rubidium-strontium and samarium-neodymium isotope dating of geological objects during geological exploration. Methodological recommendations*, UkrDGR, Kyiv, 77 p. [in Ukrainian].
3. Stepanyuk, L.M., Bobrov, O.B., Shpylchak, V.O., Stefanyshyn, O.B., Sergeyev, S.A. and Lepekhina, O.M. (2007), *Zb. nauk. prats UkrDHR*, No. 2, pp. 83-89 [in Ukrainian].
4. Stepanyuk, L.M., Paranko, I.S., Ponomarenko, O.M., Dovbush, T.I. and Vysotskyi, O.B. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 4, pp. 80-90 [in Ukrainian].

5. Stepanyuk, L.M., Kurylo, S.I., Syomka, V.O., Bondarenko, S.M., Kovalenko, O.O., Dovbush, T.I. and Vysotskyi, O.B. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 1, pp. 63-74 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.01.063>
6. Stepanyuk, L.M., Shumlyanskyy, L.V., Gatsenko, V.O., Lisna, I.M., Dovbush, T.I., Wilde, S.A., Nemchin, A.A., Baginsky, B. and Bilan, O.V. (2020), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 42, No. 3, pp. 50-68 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.03.050>
7. Stepanyuk, L.M., Shumlyanskyy, L.V., Wilde, S.A., Nemchin, A.A. and Bilan, O.V. (2020), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 42, No. 4, pp. 84-103 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.084>
8. Stepanyuk, L.M., Dovbush, T.I., Belsky, V.M., Vysotsky, O.B., Bilan, O.V. and Kotvitska, I.M. (2021), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 3, pp. 62-72 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.03.062>
9. Stepanyuk, L.M., Dovbush, T.I., Vysotsky, O.B., Lisna, I.M. and Bilan, O.V. (2022), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 44, No. 1, pp. 41-55 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.041>
10. Stepanyuk, L.M., Dovbush, T.I., Vysotsky, O.B., Belsky, V.M., Zylzle, O.V., Yasevich, T.B. and Kotvitska, I.M. (2022), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 44, No. 3, pp. 83-98 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.083>
11. For, G. (1989), *Fundamentals of isotope geology*, Transl. from English, Mir, Moscow, 590 p. [in Russian].
12. Cherniak, D.J. (1993), *Chem. Geology*, Vol. 110, pp. 177-194. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90253-F](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90253-F)
13. Frost, B.R., Chamberlain, K.R. and Schumacher, J.C. (2000), *Chem. Geology*, Vol. 172, pp. 131-148. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00240-0)
14. Hanson, G.N., Catanzaro, E.J. and Anderson, D.H. (1971), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 12, pp. 231-237. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(71\)90082-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90082-3)
15. Krough, T.E. (1973), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 37, No. 3, pp. 485-494. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90213-5)
16. Ludwig, K.R. (1989), Pb Dat for MS-DOS, version 1.06. *U.S. Geol. Survey Open-File Rept.*, Vol. 542, No. 88, p. 40.
17. Nicolayson, L.O. (1957), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 11, pp. 41-59. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90004-2)
18. Stacey, J.S. and Kramers, J.D. (1975), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 26, pp. 207-211. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6)
19. Tucker, R.D., Raheim, A., Krogh, T.E. and Corfu, F. (1986), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 81, pp. 203-211. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90156-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90156-7)

Received 28.11.2022

L.M. Stepanyuk, DrSc (Geology), Corresp. Member of NAS of Ukraine, Prof., Deputy Director

E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

T.I. Dovbush, Researcher Fellow

E-mail: tetyana.dovbush1@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3512-3313>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

MAJOR CAUSES OF AGE DISTORTION IN URANIUM-LEAD ISOTOPIC RADIOGEOCHRONOLOGY

The causes of isotopic age distortion that may occur during the dating of endogenous geological processes (rocks) by the uranium-lead isotopic method are considered. Three groups of reasons are distinguished: mineralogical, geochemical and analytical. The main mineralogical reason for the distortion of the U-Pb isotopic age is the multistage crystallization of geochronometer minerals, which is manifested, for example, in zircon, in the anatomy of their crystals. It was concluded that in order to obtain reliable information about the time course of geological processes for complex crystals (primarily zircon), local uranium-lead isotope dating methods (SHRIMP, LA-ICP-MS, etc.) should be used. The geochemical reasons include the discrepancy between the isotopic composition of impurity lead and the isotopic composition of corrective lead (abnormal isotopic composition of ordinary lead) and the polystage history of the development of the uranium-lead isotope system. It is noted that the most probable reason for the violation of the uranium-lead isotope system by zircons in the hypergenesis zone is the entrapment of uranium by defects in the crystal structure and cracks, and the predominant loss of uranium in monazite. At the same time, the loss of uranium by monazites depends on the composition of the acids. It is indicated that washing monazites in a weak solution of nitric acid leads to the appearance of a significant reverse discordance, while no loss

of lead is observed. The same operation in a weak solution of hydrochloric acid leads to the preferential leaching of ordinary lead. For analytical reasons, the lowest accuracy of determining the prevalence of the ^{204}Pb isotope ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio) is indicated. The impact of contamination of samples dated (method TIMS) by lead and uranium from reagents is considered. It is clear that the contamination of multi-grain samples (1—2 mlg) of minerals with uranium and lead from reagents with a modern isotopic composition, in a blank test of lead 10^{-9} g (the ratio of the mass of Pb of the sample to the mass of Pb from the reagents of 40 to 1) is not significant affects dating results (isotopic ratios of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$). A blank sample of uranium is usually 2 orders of magnitude smaller (10^{-11} — 10^{-12} g). A strong inverse relationship between the degree (proportion) of radiogenic lead contamination of radiogenic lead aliquots on the isotopic composition of lead and the calculated values of the lead content in the sample was revealed. When an aliquot for determining the content of uranium and lead is contaminated with ordinary lead from the reagents, the smallest distortion of the calculated value of the lead content occurs when the ratio of sample lead to tracer lead is 1:1, while a slightly smaller relative distortion of the lead content is noted with increasing age of the radiogenic lead of the samples.

Keywords: uranium-lead isotopic system, isotopic age, discordance, zircon, monazite.