

## U-Pb SHRIMP-II ВОЗРАСТ ТИТАНИТА И ВРЕМЯ ОБРАЗОВАНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ХИБИНСКОГО И ЛОВОЗЕРСКОГО ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ (*Кольский полуостров*)

Н.В. Родионов<sup>1</sup>, Е.Н. Лепехина<sup>1</sup>, А.В. Антонов<sup>1</sup>, И.Н. Капитонов<sup>1</sup>, Ю.С. Балашова<sup>1</sup>,  
Б.В. Беляцкий<sup>1</sup>, А.А. Арзамасцев<sup>2,3</sup>, С.А. Сергеев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,  
199106, Санкт-Петербург, Средний просп., 74, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, Россия

<sup>3</sup>Институт наук о Земле, СПбГУ, 199106, Санкт-Петербург, Средний просп., 31, Россия

На основании изучения коллекции титанитов из силикатных пород и апатит-нефелин-(сфеновых) руд палеозойских полифазных массивов щелочных нефелиновых сиенитов Хибин и Ловозера показана возможность их локального уран-свинцового датирования с помощью вторично-ионного микрозонда SHRIMP-II с погрешностью 1.0—1.5 %, сопоставимой с U-Pb анализом циркона. Используя различные способы расчета возраста формирования уран-свинцовой системы титанитов, построены суммарные изохроны и линии смешения по образцам дифференцированного комплекса (121 анализ пяти проб из Хибин, 52 анализа одной пробы из Ловозера) и апатит-нефелиновых руд (120 анализов пяти проб из Хибин, 88 анализов трех образцов из Ловозера), которые свидетельствуют о синхронной в пределах комплексов кристаллизации титанита силикатных пород:  $374.1 \pm 3.7$  млн лет назад для Хибинского массива,  $380.9 \pm 4.5$  млн лет назад для Ловозерского, и более позднем формировании фосфатно-редкометалльных руд:  $371.0 \pm 4.2$  и  $361.4 \pm 3.2$  млн лет назад соответственно. Относительное запаздывание рудной минерализации для Ловозерского массива может быть связано как с существенно меньшими объемами магматического расплава и рудного флюида, иными термическими условиями, так и специфическим характером изученного оруденения. Вместе с тем полученные оценки возраста титанитов позволяют существенно ограничить временной интервал эволюции и функционирования рудно-магматической системы крупнейших агпаитовых комплексов, который, очевидно, не превышал 15—20 млн лет и, вероятно, связан с плюмовым магматизмом.

U-Pb датирование, SHRIMP, титанит, сфен, агпаитовые сиениты, Хибин, Ловозеро, апатит-нефелиновые руды.

## U-Pb SHRIMP-II AGES OF TITANITE AND TIMING CONSTRAINTS ON APATITE-NEPHELINE MINERALIZATION IN THE Khibiny AND LOVOZERO ALKALINE MASSIFS (*Kola Peninsula*)

N.V. Rodionov, E.N. Lepekhina, A.V. Antonov, I.N. Kapitonov, Yu.S. Balashova,  
B.V. Belyatsky, A.A. Arzamastsev, and S.A. Sergeev

Results of this study of titanite samples collected from silicate rocks and apatite-nepheline-(sphene) ores from Paleozoic polyphase alkaline nepheline syenite complexes of the Khibiny and Lovozero massifs revealed the possibility of their in-situ U-Pb dating using sensitive high-resolution ion microprobe SHRIMP-II with an accuracy of 1.0–1.5%, which is comparable with that of U-Pb zircon analysis. Employing different approaches to age determination of the formation of the U-Pb system of titanites, the combined isochrons and mixing lines were plotted from the data obtained from the differentiated complex samples (121 analyses of five Khibiny samples and 52 analyses of one Lovozero sample) and apatite-nepheline ores (120 analyses of five Khibiny samples and 88 analyses of three Lovozero samples). They indicate synchronous crystallization of titanite in silicate rocks throughout the complexes:  $374.1 \pm 3.7$  Ma for the Khibiny massif and  $380.9 \pm 4.5$  Ma for the Lovozero massif, and attest to the later formation of phosphate-rare-metal ores:  $371.0 \pm 4.2$  and  $361.4 \pm 3.2$  Ma, respectively. The relatively delayed ore mineralization specific to the Lovozero massif can be accounted for the significantly lower volumes of magmatic melt and ore fluid involved, different thermal conditions, and the pattern of the investigated mineralization. As such, the obtained U-Pb data from titanite make it possible to limit significantly the time interval (most likely, not exceeding 15–20 Ma) comprising the evolution and activity of the ore-magmatic system of major agpaite complexes, which is probably associated with plume magmatism.

U-Pb dating, SHRIMP, titanite, sphene, apatite syenites, Khibiny, Lovozero, apatite-nepheline ores

## ВВЕДЕНИЕ

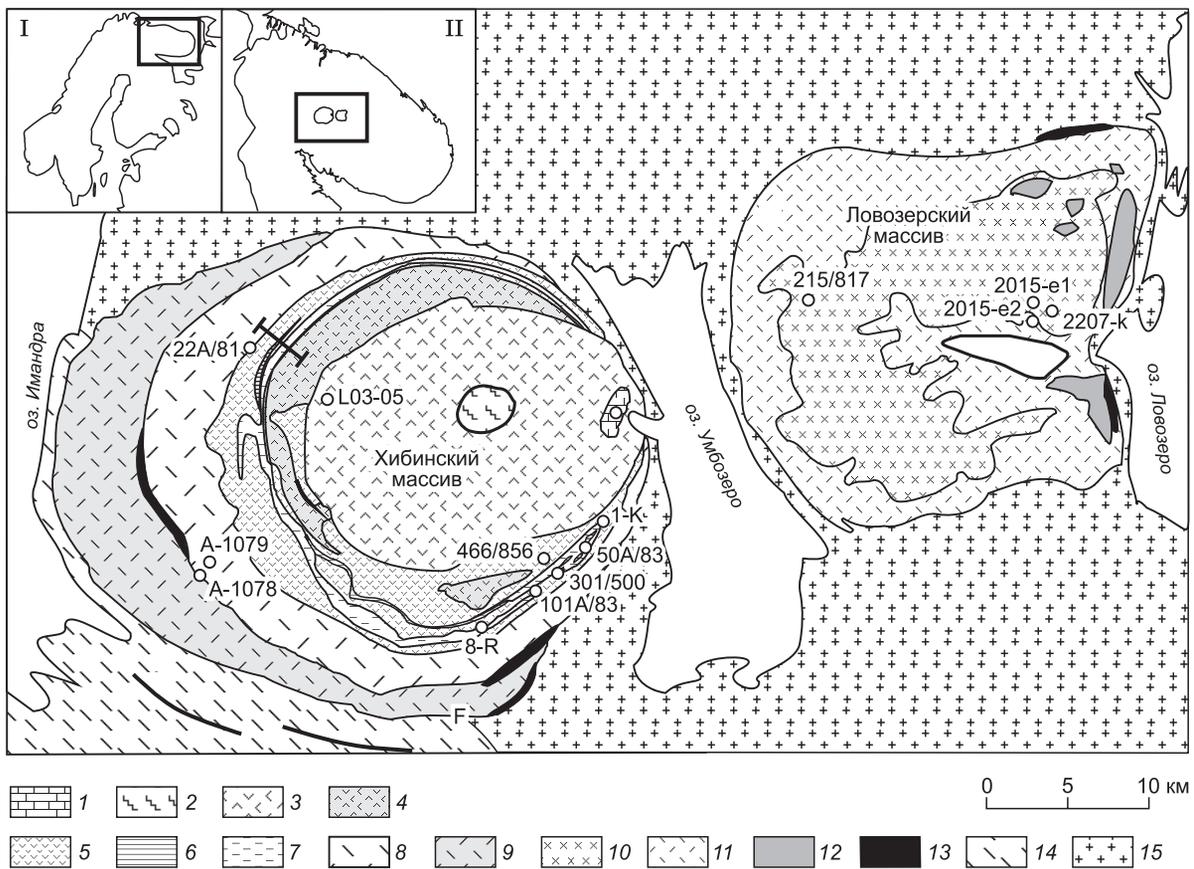
Абсолютное датирование процессов формирования массивов щелочно-ультраосновных пород, карбонатитов и связанного с ними редкометалльного оруденения, несмотря на достижения последних лет в аналитической химии и масс-спектрометрии — изотопный анализ ультрамалых количеств вещества ( $10^{-9}$  г) с точностью лучше 1 %, остается проблематичным. Это определяется не только специфическим составом родительских расплавов — крайней недосыщенностью кремнеземом и высоким содержанием щелочей, что часто приводит к отсутствию в породах наиболее признанного минерала-геохронометра — циркона [Schaltegger et al., 2015], низкому содержанию урана, основного элемента изотопно-геохронологической системы, используемой для датирования в геологии, но и избыточным парциальным давлением флюида. Способность агапитовых расплавов сохранять растворенную флюидную фазу в течение всего периода кристаллизации [Когарко, 1977] проявляется в его взаимодействии с кристаллизующимися пороодообразующими и акцессорными минералами, что способствует диффузии родительских и дочерних элементов изотопных систем, вплоть до их полного или частичного открытия или переуравновешивания. Следствием данного процесса являются значительные временные интервалы, приписываемые формированию и эволюции щелочных массивов.

Многочисленные датировки различных магматических пород, выполненные в последние десятилетия для щелочных полифазных массивов Хибин и Ловозера как по мономинеральным фракциям с использованием U-Pb, Rb-Sr, Sm-Nd и Ar-Ar изотопных систем, так и по валовым породным Rb-Sr, Sm-Nd и Pb-Pb изохронам, позволяют ограничить время активности рудно-магматической системы периодом 383—362 млн лет назад для Хибин и 370—359 млн лет назад для Ловозера [Kramm, Kogarko, 1994; Арзамасцев и др., 2013; Арзамасцев, Ву, 2014; Зартман, Когарко, 2014]. Вместе с тем температуры закрытия использованных для оценки возраста изотопных систем [Kylander-Clark et al., 2008] различаются более чем на 300—400 °C: U-Pb система перовскита или циркона имеет самую высокую температуру, сопоставимую с температурой кристаллизации высокотемпературных магматических расплавов 800—900 °C, а Rb-Sr и Ar-Ar системы флогопита — 400—500 °C. И остается неясным — связан ли полученный временной интервал с реальной длительностью магматической активности, последовательным внедрением расплавов щелочно-ультраосновных серий, щелочных сиенитов, карбонатитов и формированием апатит-редкометалльных руд или он отражает вариации температуры закрытия конкретных изотопных систем? Чтобы ответить на этот вопрос мы продатировали ряд образцов щелочных пород и апатит-нефелиновых руд обоих массивов, используя единый подход — локальный изотопный анализ уран-свинцовой системы титанита, что позволяет получить независимые от температур закрытия изотопных систем оценки возраста, которые могут быть соотнесены друг с другом без дополнительных коррективов и поправок.

Титанит (сфен)  $\text{CaTiSiO}_5$ , минерал группы островных силикатов, имеет моноклинную сингонию и является распространенным акцессорным минералом изверженных и метаморфических пород разных формаций, но особенно широко он представлен в щелочных породах, где нередко формирует крупные скопления, достигающие рудных концентраций [Арзамасцев, Арзамасцева, 2013]. Содержание урана и тория в титаните обычно варьирует от первых граммов на тонну ( $10^{-4}$  % или г/т) до сотен граммов [Frost et al., 2000], а Th/U отношение, как правило,  $>1$ , при этом эффективная диффузия свинца в кристаллической решетке титанита реализуется при относительно высоких температурах, что обеспечивает закрытие уран-свинцовой изотопной системы при 700—750 °C [Cherniak, 1993, 2006, 2010; Scott, St-Onge, 1995]. Все эти особенности химизма титанита позволяют успешно использовать его в качестве минерала-геохронометра для U-Th-Pb датирования различных геологических событий как с помощью терм-ионной масс-спектрометрии методом изотопного разбавления, так и с применением локальных методов изотопного анализа — вторично-ионной масс-спектрометрии и лазерной абляции с масс-спектрометрией в индуктивно связанной плазме [Amelin, 2009; Kennedy et al., 2010; Li et al., 2010; Kohn et al., 2011; Rasmussen et al., 2013; Bonamici et al., 2015; и др.].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для уран-свинцового датирования были отобраны образцы титанита из главных разновидностей пород и руд двух крупнейших щелочных интрузий Кольского полуострова (рис. 1, таблица). Образцы из Хибин представлены агапитовыми сиенитами, слагающими внешнюю (хибиниты) и внутреннюю (фойяиты) зоны массива, породами, примыкающими к залежам апатит-нефелиновых руд (кальцитсодержащий нефелиновый сиенит, массивный уртит, ийолит), а также титанит-apatитовыми и апатит-нефелиновыми рудами. В Ловозерском массиве пробы были отобраны из луаврита лопаритсодержащего дифференцированного комплекса луавритов-фойяитов-уртитов, а также из зоны апатит-титанитовой минерализации участка Сулуай, располагающейся на контакте комплексов эвдиалитовых луавритов и луавритов-фойяитов-уртитов.



**Рис. 1. Схематическая геологическая карта Хибинского и Ловозерского массивов (составлена авторами на основе материалов Мурманской и Центрально-Кольской ГРЭ ПГО «Севзапгеология») с расположением образцов изученной коллекции титанита.**

1 — карбонатиты, 2 — пуласкиты, 3 и 4 — фойяиты, 5 — кальсилитсодержащие нефелиновые сиениты (рискорриты), 6 — апатит-нефелиновые породы, 7 — фойидолиты, 8, 9 — нефелиновые сиениты (хибиниты), 10 — эвдиалитовые лувяриты, 11 — дифференцированный лувярит-фойяит-уртитовый комплекс, 12 — субщелочные вулканиты, 13 — щелочно-ультраосновные породы, 14 и 15 — породы докембрийского фундамента. На врезке I — район исследований; на врезке II — расположение Хибинского и Ловозерского массивов.

Предварительное изучение отдельных зерен титанита этих проб с помощью электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа (CamScan MX2500S) показало, что в Ловозерском и Хибинском массивах титанит представлен преимущественно гомогенными зернами, но титанит Ловозерского массива имеет более высокие содержания натрия (до 4.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) в сравнении с титанитами Хибинского массива (< 1.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Содержание железа в изученных титанитах всех разновидностей пород обоих массивов не превышает 3.5 мас. % (рис. 2, б). Отличительной чертой всех титанитов нашей коллекции является отсутствие заметных минеральных включений (см. рис. 2, а), кроме стронциевого апатита, имеющего характерные столбчатые (до игльчатых) кристаллы размером до 200 мкм или псевдоизометричные формы (SrO — до 5.5 мас. % в Хибинском массиве и до 8.5 мас. % в Ловозерском). Вместе с тем состав и содержание микрокомпонент в изученных титанитах имеют отчетливые различия. Так, если титаниты из щелочных пород Хибин и Ловозера имеют сопоставимые содержания многозарядных элементов: Zr = 3000—5000, Nb = 3000—7000, Hf = 60—130, Ta = 200—850 г/т, близкие содержания Y и редкоземельных элементов — 400—750 и 13000—16000 г/т (сумма редкоземельных элементов —  $\Sigma\text{PЗЭ}$ ), соответственно, тогда как титаниты апатит-нефелиновых руд Хибин существенно обеднены всеми перечисленными компонентами: Zr = 2000—2400, Nb = 1400—1700, Hf = 30—60, Ta = 120—170, Y = 270—300,  $\Sigma\text{PЗЭ}$  = 3300—5400. При этом титаниты оруденелых ийолитов Ловозера по содержанию микрокомпонентов неотличимы от титанита силикатных пород Ловозера и Хибин. На рис. 2, в указанные особенности состава изученных титанитов иллюстрируются диаграммой нормированного содержания редкоземельных элементов (PЗЭ). Анализ элементного состава микрокомпонентов в титанитах, включая PЗЭ, был выполнен на масс-спектрометре Element-2 с ионизацией в индуктивно

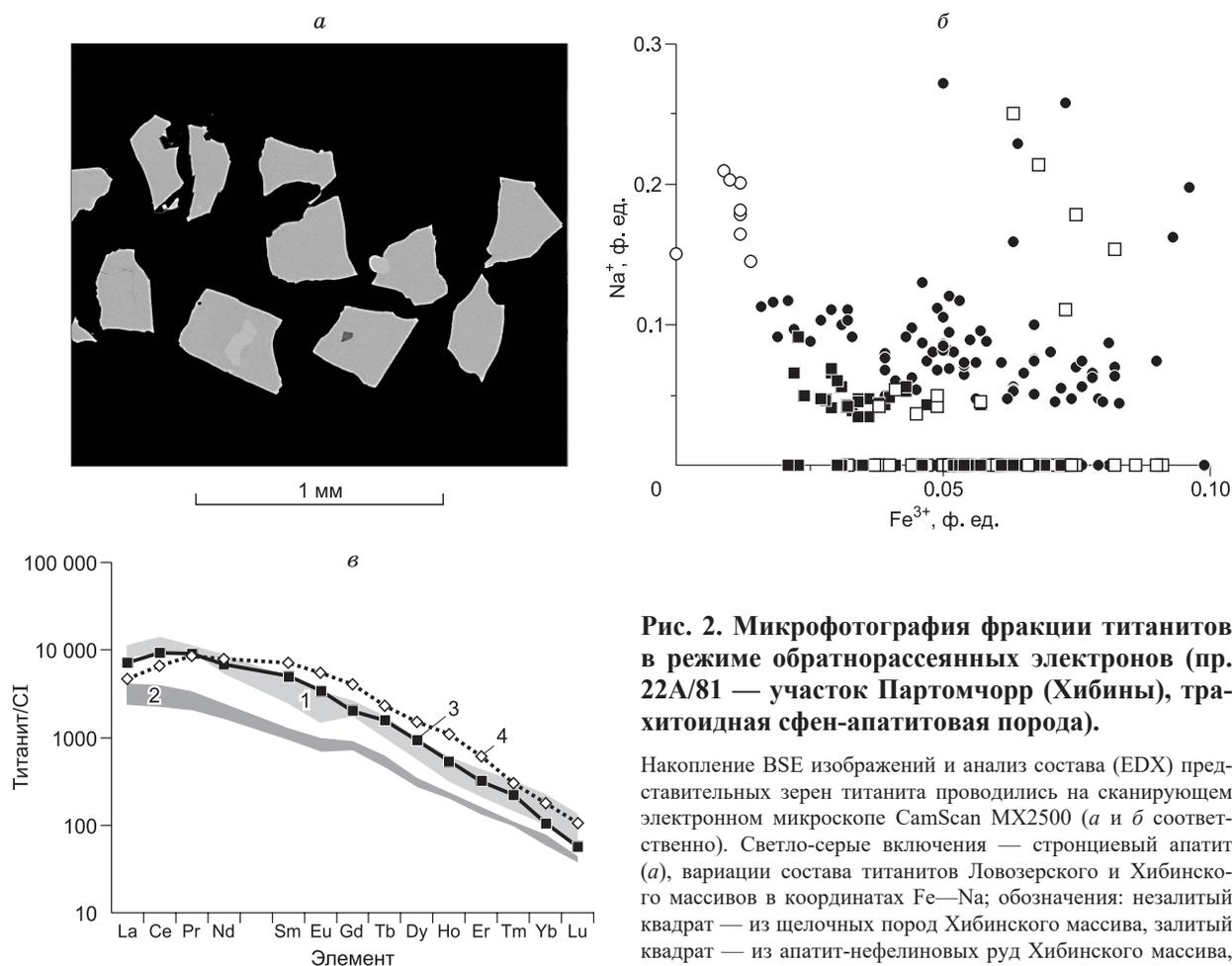
**U-Th-Pb характеристики титанита из пород и руд массивов  
апатитовых нефелиновых сиенитов Хибин и Ловозера**

№ образца	Порода	Район	U-Pb возраст (млн лет) ± 2σ	Средние характеристики
<i>Массив Хибиньы</i>				
A-1078	Хибинит трахитоидный сфеновый	Верхове р. Малая Белая	381.2 ± 8.2	<b>Силикатные породы:</b> $T_{cp} = 374.3 \pm 9.2$ [U] = 1–3 г/г Th/U = 4 – 11 $Pb_c = 20 - 70 \%$
A-1079	»	»	367 ± 11	
L03-05	Фойяит трахитоидный	Долина р. Каскаснуйок	367.1 ± 9.9	
466/856	К-нефелиновый сиенит	Участок Коашва	369.8 ± 7.5	
301/500	Ийолит	»	382.0 ± 8.3	
50A/83	Уртит апатитовый	Участок Коашва	374 ± 9	<b>Апатит-нефелин-сфеновые руды:</b> $T_{cp} = 371.4 \pm 3.8$ [U] = 1 – 3 г/г Th/U = 4 – 7 $Pb_c = 15 - 60 \%$
101A/83	Апатит-нефелиновая руда	»	372.2 ± 7.1	
1-К	»	»	376 ± 10	
8-R	»	Участок Расвумчорр	364.8 ± 7.5	
22A/81	Титанит-апатитовая руда	Участок Паргомчорр	376 ± 14	
<i>Массив Ловозеро</i>				
215/817.4	Лувярит дифференцированного комплекса	Гора Аллуайв	379.2 ± 5.3	<b>Силикатные породы:</b> $T_{cp} = 379.2 \pm 5.3$ [U] = 5 – 11 г/г Th/U = 2 – 4 $Pb_c = 46 - 70 \%$
2015-e1	Апатит-титанитовая порода	Ручей Сулуай	365 ± 13	<b>Апатит-титанитовые руды:</b> $T_{cp} = 364.2 \pm 4.2$ [U] = 4 – 11 г/г Th/U = 3 – 7 $Pb_c = 40 - 80 \%$
2015-e2	Ийолит с титанитом и апатитом	»	365 ± 7.0	
2207-К	»	»	363.4 ± 6.0	

Примечание.  $T_{cp}$  – средневзвешенный возраст (млн лет), [U] и Th/U – содержание урана и торий/урановое отношение, рассчитанное относительно состава стандарта титанита OLT1 (~300 г/г),  $Pb_c$  – доля обыкновенного свинца (%) рассчитана по содержанию 206-го изотопа. Первичные U-Th-Pb данные представлены в эл. приложении: <https://drive.google.com/file/d/1r-9Eo9SDx2s4oXLEmMGxNCHLnCUDDkM1/view?usp=sharing>

связанной плазме с лазерной абляцией. Диаметр лазерного пучка составлял 50—150 мкм, диапазон частот импульсов 3—15 Гц, мощность импульса 200 мДж. При расчете концентраций в качестве внутреннего стандарта использовался титан, концентрация которого в индивидуальных зернах оценивалась независимо с помощью энергодисперсионного спектрометра электронного микроскопа CamScan MX2500S.

Характер нормированного распределения РЗЭ отчетливо фиксирует различие и сходство титанитов щелочных силикатных пород и нефелин-апатит-титанитовых руд щелочных массивов, которое обусловлено не только составом и степенью обогащения кристаллизующегося расплава, но и условиями кристаллизации, и, в частности, присутствием конкурирующих минералов-акцепторов микрокомпонент [Vuorinen, Halenius, 2005]. Относительное обеднение легкими редкоземельными элементами и особенно La и Ce титанитов силикатных пород Хибин и Ловозера определяется преимущественным их фракционированием из расплава апатитом и перовскитом, которые кристаллизуются либо до кристаллизации титанита, либо одновременно с ним [Арзамасцев, Арзамасцева, 2013]. Подобие нормированного спектра РЗЭ титанитов силикатных щелочных пород Хибин и апатит-нефелиновых руд при меньших на порядок абсолютных содержаниях РЗЭ в последних, вероятно, отражает их генетическую связь — образование из единого магматического источника при кристаллизации титанитов руд из остаточного обедненного расплава [Арзамасцев, Ву, 2014]. Нормированные спектры РЗЭ титанитов апатит-титанитовых руд массива Ловозера могут отражать образование титанита за счет фракционирования из обогащенного рудного флюида/расплава, близкого по составу к материнскому расплаву щелочных пород этого массива (см. рис. 2, в). Вместе с тем содержание и вариации элементов-примесей изученных титанитов щелочных массивов согласуются с описанными в литературе [Frost et al., 2000; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013] и не превосходят характеристик, часто обогащенных и типичных для титанитов щелочных комплексов и карбонатитов [Vuorinen, Halenius, 2005]. В последние годы примесь циркония в титаните часто используют для оценки температуры кристаллизации минерала [Cherniak, 2006; Hayden et al., 2008], хотя, согласно экспериментальным данным, содержание циркония зависит как от активности кремния и титана в расплаве, так и от давления. Тем не менее отсутствие точных данных об этих параметрах добавляет не более ±40—50 °С в неопределенность этой оценки [Hayden et al., 2008], а рас-



**Рис. 2. Микрофотография фракции титанитов в режиме обратнорассеянных электронов (пр. 22А/81 — участок Партомчорр (Хибины), трахитоидная сфен-апатитовая порода).**

Накопление BSE изображений и анализ состава (EDX) представительных зерен титанита проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 (а и б соответственно). Светло-серые включения — стронциевый апатит (а), вариации состава титанитов Ловозерского и Хибинского массивов в координатах Fe—Na; обозначения: незалитый квадрат — из щелочных пород Хибинского массива, залитый квадрат — из апатит-нефелиновых руд Хибинского массива, незалитый круг — из лувяврита дифференцированного комп-

лекса лувявритов-фойяитов-уртитов Ловозерского массива, залитый круг — из апатит-сфенового оруделеного ийолита Ловозерского массива (б), и нормированное распределение РЗЭ титанитов силикатных пород и апатит-нефелиновых руд Хибинского (1, 2) и Ловозерского (3, 4) щелочных массивов (в).

считанная таким образом величина температуры кристаллизации изученных титанитов ограничивается интервалом температур 770—820 °С. С другой стороны, многочисленные результаты датирования природных титанитов из метаморфических пород и оценка сохранности возрастной информации их U-Pb системой, а также модельные эксперименты по диффузии Pb в титаните [Scott, St-Onge, 1995; Storey et al., 2007; Cherniak, 2010; Kohn, Corrie, 2011] свидетельствуют, что температура закрытия уран-свинцовой системы титанита достаточно высока — 770 °С и выше. Таким образом, можно ожидать, что полученный при U-Pb датировании титанитов щелочных пород и руд Хибинского и Ловозерского массивов возраст будет отражать время кристаллизации титанита из щелочного расплава/рудного флюида.

#### МЕТОДИКА ЛОКАЛЬНОГО U-Pb ИЗОТОПНОГО SHRIMP-II АНАЛИЗА ТИТАНИТА

Отобранные вручную под оптическим бинокляром зерна титанита были имплантированы в микропрепарат из эпоксидной смолы вместе с зернами стандарта титанита OLT1 [Kennedy et al., 2010]. Поверхность препарата после застывания смолы шлифовали и приполировывали приблизительно на половину толщины зерен, а затем на нее напыляли золотое покрытие, необходимое для стекания избыточного отрицательного заряда, создаваемого пучком первичных ионов ионного микрозонда.

Отсутствие катодolumинесценции у титанита не позволяет использовать эти изображения при выборе подходящих участков для датирования. Поэтому для локализации точек изотопного анализа принимались во внимание оптические изображения исследуемых зерен в отраженном и проходящем свете, а также изображения в обратнорассеянных электронах (BSE), которые позволяют оценить приповерхностную геохимическую гетерогенность кристалла.

Измерения U/Pb отношений в титаните производились на вторично-ионном микрозонде высокого разрешения SHRIMP-II в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского (Санкт-

Петербург) по методике, аналогичной описанной в [Kennedy et al., 2010]. Первичный пучок молекулярных отрицательно заряженных ионов кислорода ( $O_2^-$ ) настраивался таким образом, чтобы интенсивность вторичной эмиссии была максимальной, величина тока составляла 10—15 нА при диаметре аналитического пятна (кратера) около 50 мкм. В качестве стандарта U-Pb отношений использовался титанит OLT1, зерна которого получены при дезинтеграции мегакристалла (31 г) сфена из Ca-Ti-скарна (оз. Отгерн, Квебек, Канада). Измеренные  $^{206}Pb/^{238}U$  отношения стандарта нормализовались на величину 0.1705, которая соответствует принятому возрасту (1015 млн лет) образования этого титанита:  $1014.8 \pm 2.0$  млн лет ( $2\sigma$ ,  $n = 6$ , СКВО = 1.8), и  $1016.8 \pm 3.8$  млн лет (СКВО = 3.5, вероятность конкордантности 0.062,  $n = 87.4$  SHRIMP сессии) [Kennedy et al., 2010]. Поскольку титанит OLT1 является умеренно негомогенным по распределению урана — средние оценки содержания колеблются от 330 г/т (SHRIMP-II) до 450 г/т [Kennedy et al., 2010], то вычисленная концентрация  $^{238}U$  в изученных образцах титанита имеет приблизительный характер. Для расчета содержаний U использовался метод корреляции отношений измеренной интенсивности тока  $^{238}U^{16}O$  к опорному пику  $^{40}Ca^{48}Ti_2^{16}O_4$  с последующей нормализацией содержания урана в образце на значение 300 г/т, принимаемое для стандарта OLT1. Интенсивность измеряемого тока опорного пика  $CaTi_2O_4^+$  является функцией химического состава матрицы изучаемого минерала и стандарта и чувствительна к изменениям в электропроводности и заряде. Что, в свою очередь, приводит к повышенной до 20 % неопределенности вычисленных таким образом содержаний урана и тория. При расчете концентрации урана (а также, соответственно, тория и радиогенного свинца) в образцах титанита относительно измеренного стандарта циркона 91500 оценки содержания соответствующего элемента оказываются не более чем в два раза выше по сравнению с результатами, полученными при использовании стандарта титанита OLT1.

Масс-спектрометрический анализ зерен титанита OLT1 в качестве стандарта U-Pb отношений и концентрационного, произведенный в каждой SHRIMP-аналитической сессии, показал незначительный разброс значений отношения  $^{206}Pb/^{238}U$  при использовании метода калибровки по линейной зависимости  $\ln(Pb/U)$  от  $\ln(UO/U)$ . Погрешность измерения при количестве анализов в среднем 10 за сессию составляла  $\leq 1.5\%$  ( $2\sigma$ ), что сопоставимо с результатами измерения стандарта циркона Темога для обычной аналитической U-Th-Pb сессии при датировании циркона методом SHRIMP-II. Расчетная концентрация урана в титаните OLT1 при этом имела умеренный разброс — не более 15 %, относительно заданной величины 300 г/т. Измеренное и вычисленное содержание тория также варьировало примерно в том же относительном диапазоне, а величина Th/U изменялась от 3 до 3.5. Известно, что у титанита сродство к U и Th существенно меньше, чем у таких акцессорных минералов, как циркон и монацит [Cherniak, 1993, 2010; Amelin, 2009]. В то же время, благодаря тому, что ион свинца  $Pb^{2+}$  легко может входить в позицию двухвалентного кальция ( $Ca^{2+}$ ), так как имеет близкий ионный радиус (1.26 и 1.04 Å соответственно), титанит, как правило, характеризуется относительно высоким содержанием обыкновенного (нерадиогенного) свинца [Frost et al., 2000]. Так, доля обыкновенного свинца составляла 1.3—2.0 %, для стандарта титанита OLT1, тогда как при U-Pb датировании циркона SHRIMP-методом предельной величиной для геохронологического стандарта считается доля менее 1 %. Для коррекции измеренного изотопного состава свинца при расчете возрастов с использованием титанита OLT1 в качестве стандарта вносилась соответствующая поправка на состав и содержание обыкновенного свинца согласно модели эволюции изотопного состава свинца Земли на время образования этого титанита 1015 млн лет назад:  $^{206}Pb/^{204}Pb = 17.0 \pm 1$ ,  $^{207}Pb/^{206}Pb = 0.910 \pm 0.015$ ,  $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.16 \pm 0.1$  [Stacey, Kramers, 1975].

Перед началом каждого локального U-Th-Pb анализа в течение 1 мин. производилось выжигание (растрирование) ионным пучком поверхности зерна вокруг аналитического пятна. Накопление импульсов вторичных ионов для последующего расчета изотопных отношений осуществлялось на вторичном электронном умножителе в одноколлекторном режиме. Регистрация ионных токов изотопов происходила при сканировании масс-спектра в следующей последовательности (в атомных массовых единицах):  $^{40}Ca^{48}Ti_2^{16}O_4$  (200),  $^{204}Pb$  (204), «фон» (204.5),  $^{206}Pb$  (206),  $^{207}Pb$  (207),  $^{208}Pb$  (208),  $^{238}U$  (238),  $^{232}Th^{16}O$  (248),  $^{238}U^{16}O$  (254). Подбор размеров входной и выходной щелей масс-спектрометра, а также юстировка пучка вторичных ионов обеспечивали массовое разрешение не менее 5000 на 0.01 высоты пика UO, что позволяло исключить какие-либо изобарные наложения на измеряемых массах. Для набора статистики и расчета аналитических погрешностей каждый анализ включал повторные измерения данного набора масс — 5 раз в течение одного анализа, посредством изменения магнитного поля и механического перемещения коллектора в фокальной плоскости вторичного пучка. В зависимости от предполагаемого возраста образца и содержания в нем измеряемых изотопов, время накопления сигнала — счета импульсов для каждой массы определялось и устанавливалось индивидуально, при этом общее время одного анализа в среднем составляло около 20 мин.

Первичная обработка измеренных данных осуществлялась программой SQUID, версии 1.13 [Ludwig, 2000], а построение графиков и диаграмм с конкордией по рассчитанным изотопным отношениям и определение возраста производилось с использованием программы ISOPLOT/EX [Ludwig, 2003,

2009]. Погрешности, вычисленных конкордантных возрастов, а также рассчитанных по пересечениям «линий смешения» с конкордией, или средневзвешенных возрастов, приводятся в тексте, таблице и на рисунках на уровне  $2\sigma$ , либо для 95 %-го доверительного интервала.

Как уже указывалось, титанит в отличие от циркона, может содержать значительное количество нерадиогенного свинца в своем составе, и обработка таких уран-свинцовых данных, и извлечение возрастной информации существенно отличаются от используемых в цирконометрии математических моделей [Левченков, Шуколюков, 1970; Неймарк, Левченков, 1979; Щуколюков и др., 1974; Wendt, 1984]. Так, основным модельным положением в таких случаях является предположение о том, что сформированная в момент кристаллизации титанитов U-Pb изотопная система была исходно конкордантна и в посткристаллизационное время не претерпела нарушения (т.е. формирование дискордий за счет частичных потерь изотопов свинца не происходило). При этом источник нерадиогенного свинца в момент кристаллизации титанита и образовании U-Pb системы мог быть гомогенным или негомогенным, но был единым для всей изучаемой (анализируемой) совокупности зерен титанита.

Именно такие благоприятные условия с большой долей вероятности могли быть реализованы при кристаллизации изученных титанитов Хибинского и Ловозерского массивов. С одной стороны, палеозойский магматизм с образованием массивов щелочных сиенитов является наиболее поздним проявлением магматической активности на Кольском полуострове, а вероятность нарушения изотопных систем титанитов в гипергенных условиях невелика. Об этом свидетельствует хорошая сохранность кристаллов минерала и отсутствие вторичных изменений и преобразований зерен, которое было отмечено при их анализе на сканирующем электронном микроскопе (см. выше). С другой стороны, формирование крупных магматических тел, какими являются Хибинская и Ловозерская интрузии, происходило за счет расплавов, состав (и изотопный в том числе) которых гомогенизировался за счет внутрикамерных процессов смешения и конвекции, а влияние контаминации веществом вмещающих пород при внедрении щелочных магм такого объема ограничивалось приконтактной зоной [Арзамасцев и др., 2011]. В этом случае формирование уран-свинцовой системы совокупности индивидуальных зерен уран-содержащих акцессорных минералов может быть описано в терминах модели смешения [Левченков, Шуколюков, 1970; Wendt, 1989; Zheng, 1990]. Наличие линейных корреляций для массива данных в рамках модели смешения является проверкой на гомогенность источника нерадиогенного свинца, одновременность кристаллизации и на закрытость уран-свинцовой системы в посткристаллизационное время всей совокупности анализируемых акцессориев [Storey et al., 2006]. При этом отсутствие такой линейности может объясняться многими причинами, а не только потерями (или привнесом) радиогенного свинца или урана. Определение «качества» линейности в распределении данных в этом случае оказывается наиболее критичным для корректного использования модели «смешения» и потому в дополнение к традиционному для геохронологических построений параметру среднеквадратичного отклонения (СКВО) для оценки линейности часто используются дополнительные статистические критерии ( $\chi^2$ -квадрат, максимальное подобие и другие, см. [Ludwig, 1998]). Модели смешения могут рассматриваться (с расчетом соответствующих линейных корреляций) как в двумерном ( $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ), так и трехмерном варианте:  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} - ^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . При низких величинах измеренных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и высокой вариативности этих измерений трехмерные варианты расчетов часто оказываются предпочтительными, так как позволяют наряду с возрастом оценить переменные количества априори неизвестного состава нерадиогенного свинца данной U-Pb системы и вычислить его состав [Неймарк, Левченков, 1979, Щуколюков, 1974; Wendt, 1984; Zheng, 1990].

Различные способы извлечения возрастной информации при обработке уран-свинцовых изотопных данных, в том числе получаемых и с помощью SHRIMP-метода, реализованы в программе Isoplot 3.75 [Ludwig, 2012], а используемые при расчетах процедуры математической обработки детально описаны в опубликованных ранее работах [Ireland, 1995, 2004; Ludwig, 1998, 2003, 2009; Ireland, Williams, 2003]. При интерпретации U-Pb данных с высокой долей нерадиогенного свинца, как видно из современных публикаций, успешно применяются разнообразные методики расчета возраста (и оценки его погрешности) (например, [Aleinikoff et al., 2002, 2004; Storey et al., 2006; Korh, 2013; Chew et al., 2014; Cao et al., 2015 и др.]), а преимущество тех или иных методик достаточно детально разобраны в работе [Ludwig, 1998]. Мы воспользовались наиболее распространенным подходом и, предполагая, что основной компонент нерадиогенного свинца U-Pb изотопной системы изученного титанита соответствовал среднекоровому на момент его кристаллизации и, используя для определения его состава модель Стейси—Краммерса [Stacey, Kramers, 1975], рассчитали возраст формирования титанитов для всех четырех групп тремя основными способами.

*В качестве первого и основного способа (1) расчета и интерпретации возраста пробы по совокупности локальных U-Pb SHRIMP анализов единичных зерен титанита, а также их визуализации, было выбрано построение линий смешения в двухмерном варианте между радиогенной и обыкновенной (нерадиогенной) компонентами в предположении исходной конкордантности U-Pb системы изученного*

титанита. Результаты локального U-Pb анализа титанита наносили на диаграмму с конкордией в координатах Тера-Вассербурга [Ludwig, 2003] в виде измеренных, т.е. нескорректированных на содержание обыкновенного свинца, отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ . Затем, на основании корреляции всей совокупности аналитических данных, рассчитывался линейный тренд, нижнее пересечение которого с конкордией определяет  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  возраст датируемого титанита. При этом изотопный состав ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) нерадиогенной компоненты свинца U-Pb системы титанита определяется пересечением рассчитанного линейного тренда с осью ординат. Таким образом, никакой дополнительной информации и соответствующего модельного ограничения в расчет самого возраста образования U-Pb изотопной системы титанитов при данных построениях не вводится.

*Дополнительный (2) способ* расчета возраста включал построение «заякоренной», т.е. зафиксированной линии смещения, которая должна пройти через точку с определенными априори координатами. Обычно, в практике локальной геохронологии, задается значение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  точки пересечения линии смещения с осью ординат, что таким образом определяет параметры нерадиогенной компоненты свинца в U-Pb системе изучаемого минерала. Эта величина определяется либо по изотопному составу сингенетичного минерала с высоким Pb/U отношением (например, плагиоклазу, галениту и т.д.), либо задается исходя из модельных оценок возможного изотопного состава, например, согласно модели Стейси—Крамерса, эволюции изотопного состава свинца Земли для рассчитанного предыдущим способом возраста. В нашем случае использование когенетичного минерала с высоким Pb/U отношением для оценки нерадиогенной компоненты технически было невозможно, так как изученная коллекция титанитов не сопровождалась породообразующими и другими акцессорными минералами, и мы использовали модельные параметры. Так, изотопный состав обыкновенного свинца 360—370 млн лет назад согласно [Stacey, Kramers, 1975], соответствует значению 0.86 для отношения  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Необходимо подчеркнуть, что модельные параметры состава свинца достаточно инертны для всего фанерозоя ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.87 \pm 0.05$ ) и поэтому точный возраст формирования системы для определения модельного изотопного состава свинца не столь важен, так как эта дополнительная фиксированная точка не вносит заметных изменений в расчет линейной корреляции и определения нижнего пересечения с конкордией, но существенно уменьшает относительную дисперсию (СКВО). Совпадение или близость рассчитанных этими двумя способами возрастов является необходимым подтверждением правильности полученной оценки возраста датируемого титанита. Кроме того, использование линий смещения с фиксируемой точкой состава нерадиогенной компоненты позволяет существенно уменьшить величину погрешности определения возраста, особенно если вариации значений измеренных изотопных отношений ограничены узким интервалом.

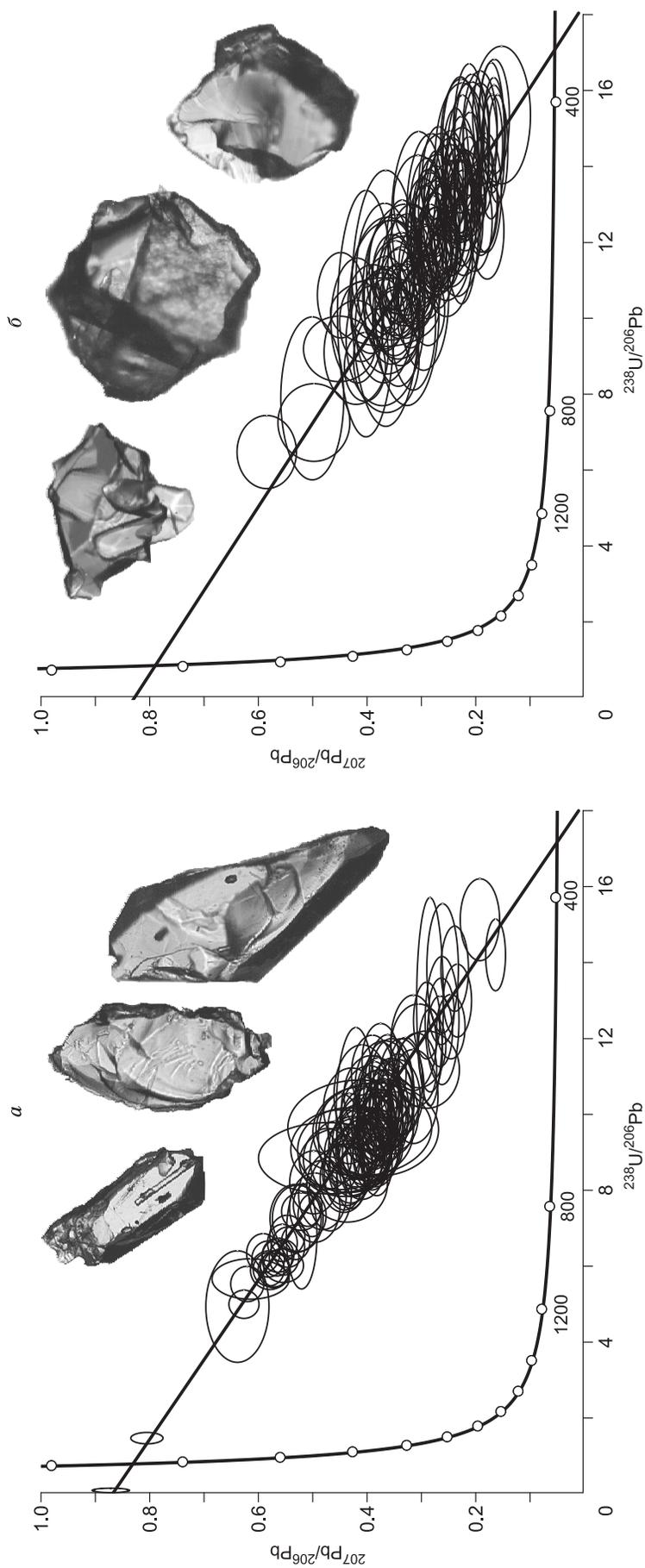
Только небольшая часть анализов относительно высокоурановых (10—50 г/т) зерен титанита позволяет рассчитать  $^{206}\text{Pb}*/^{238}\text{U}$  возраст с применением процедуры коррекции изотопного состава свинца [Ludwig, 2003] по измеренному изотопу  $^{204}\text{Pb}$ . Для большинства низкоурановых титанитов (первые единицы г/т и менее) и, в частности, для изученных нами палеозойских образцов, более корректной является поправка, вносимая по измеренному 207-му изотопу свинца, исходя из предположения о конкордантности возрастов, вычисленных по двум независимым системам радиоактивного распада  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$  и  $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$  [Williams, 1998]. Графически эта процедура отличается от предыдущего метода расчета тем, что каждая точка измеренного изотопного состава зерна титанита проецируется на конкордию линией проходящей через данную точку и состав нерадиогенной компоненты (например,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.87 \pm 0.05$  по модели Стейси—Крамерса). Как погрешности, так и сами получаемые возрасты при этом будут тем больше «разбегаться» от величины, вычисленной вторым методом (2), чем дальше от линии конкордии располагаются точки измеренных составов. Очевидно, что вычисленный средневзвешенный возраст по совокупности таких конкордантных возрастов будет отличаться от результата, полученного вторым методом (математические алгоритмы соответствующих вычислений см. Appendix II: Algorithms used by SQUID-2, [Ludwig, 2009]). Кроме того, этот метод расчета наиболее чувствителен к нарушению исходных модельных условий из всех трех используемых методов, т.е. достаточно одного зерна титанита в проанализированной совокупности, для которого условие начальной конкордантности не выполняется, чтобы статистические параметры вычислений резко ухудшились (высокое СКВО, высокая погрешность средневзвешенной оценки возраста), и, наоборот, при выполнении модельных условий для всех изученных зерен титанита расчетные параметры этого метода дают наиболее низкие погрешности, СКВО и высокую величину вероятности подобия. Именно этот способ расчета (3) средневзвешенного возраста мы использовали при сравнении четырех групп титанита из статистически представительных выборок силикатных пород и апатитовых руд агапитовых массивов Хибин и Ловозера. Тем не менее все указанные способы расчета и оценки возраста использовались для интерпретации U-Pb данных каждой из четырех групп титанитов силикатных пород и апатитовых руд Хибинского и Ловозерского массивов, а их результаты сопоставлялись с оценками, полученными при использовании

трехмерных моделей смешения в тех случаях, когда избыточный разброс аналитических точек не удалось минимизировать при построении линейных корреляций в двухмерной модели.

Все образцы датированного титанита из палеозойских нефелиновых сиенитов имеют априори более молодой возраст по сравнению со стандартом титанита OLT1 и характеризуются значительно меньшим содержанием урана и тория и, как следствие, чрезвычайно низким содержанием радиогенного свинца при существенно более высокой доле обыкновенного (нерадиогенного) свинца. Для получения корректных геохронологических данных при таких критических геохимических параметрах уран-свинцовой системы образцов титанита требовалось дополнительное количество масс-спектрометрических измерений, и применение к ним описанных выше нетривиальных методов расчета и геохронологической интерпретации полученных изотопных результатов. Тем не менее проведенное исследование — суммарно включающее 380 локальных U-Th-Pb SHRIMP-II анализов (по 20—30 анализов для каждой пробы), единичных зерен титанита из силикатных пород и апатит-нефелиновых руд агпаитовых массивов, позволило не только оценить возраст кристаллизации минерала, но и извлечь информацию о времени формирования самих массивов и рудной минерализации (см. электронное приложение <https://drive.google.com/file/d/1r-9Eo9SDx2s4oXLEmMGxNCHLnCUDDkM1/view?usp=sharing>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Возраст пород и апатит-нефелиновых руд Хибинского массива.** Титанит из магматических пород расслоенного комплекса, представленных как образцами дифференцированного комплекса мельтейгитов-ийолитов из юго-западной части массива (пр. А-1078, А-1079), а также фойдолитами с юго-востока (пр. 301/500), так и кальсилитсодержащими нефелиновыми сиенитами (рискорритами) из юго-восточной части массива и центральной интрузии фойяитов (пр. L03-05, 466/856), имеет близкие изотопно-геохимические характеристики: содержание урана не превышает 2—3 г/т, тория колеблется от 10 до 20 г/т, редко поднимаясь до 30—40, торий-урановое отношение варьирует в интервале 4—11, а доля обыкновенного (нерадиогенного) свинца от первых процентов до 60, а в отдельных случаях и до 70 % (см. таблицу). При этом содержание радиогенного изотопа  $^{206}\text{Pb}$  достаточно низкое от 0.1 до 0.3 г/т. Геохимические характеристики этих титанитов также очень близки:  $\text{Zr} = 2300\text{—}4500$ ,  $\text{Nb} = 2700\text{—}5600$ ,  $\text{Hf} = 60\text{—}130$ ,  $\text{Ta} = 200\text{—}700$ , а  $\text{Y} = 400\text{—}600$  г/т, при сумме редкоземельных элементов 14000—16000 г/т,  $(\text{La}/\text{Yb})_n = 50\text{—}100$ , слабой цериевой аномалии и отчетливой европиевой:  $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.2\text{—}1.3$ ,  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.7\text{—}1.05$  (см. рис. 2, в). Возрасты, рассчитанные по результатам U-Pb (SHRIMP-II) анализа титанита отдельных проб, варьируют в узком интервале 367—382 млн лет при величине погрешности определения возраста  $\pm 7\text{—}11$  млн лет (см. таблицу), что позволяет предполагать синхронность развития уран-свинцовой системы изученных титанитов магматических пород Хибин. Для проверки этого предположения мы рассчитали U-Pb возраст по всей совокупности 121 анализа из пяти проб магматических силикатных пород, основываясь только на аналитической дисперсии данных (1-й — способ расчета), и получили достаточно точную оценку:  $379.6 \pm 5.8$  млн лет при величине среднего квадрата взвешенных отклонений (СКВО) на уровне 1.06, что определялось хорошей линейной растяжкой фигуративных точек анализов вдоль тренда практически от нижнего пересечения с конкордией до верхнего (рис. 3, а). Наличие в этой совокупности двух анализов с содержанием урана менее 1 г/т позволяет относительно точно определить и положение верхнего пересечения рассчитанного тренда с ординатой (0.870  $\pm$  0.013), которое оказывается отличным от принятой величины  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  0.86 для возраста 360—380 млн лет назад (по модели Стейси—Крамерса), вероятно, за счет более радиогенного состава свинца вмещающих коровых пород. При расчете фиксированной линии смешения (2-й способ) возраст определяется с меньшей общей погрешностью:  $375.9 \pm 3.5$  млн лет, но слегка заниженный и с более высоким СКВО (1.1). Расчет средневзвешенного  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  возраста с коррекцией на содержание и состав обыкновенного свинца по измеренному  $^{207}\text{Pb}$  (3-й способ расчета) дает величину  $374.1 \pm 3.7$  млн лет (СКВО = 1.04, вероятность 0.36 при исключении из расчета двух анализов с минимальным содержанием урана), которая в дальнейшем и принимается как наиболее точная оценка возраста кристаллизации титанита из магматических пород Хибинского массива щелочных агпаитовых сиенитов. Очевидно, что хорошая линейность расположения аналитических точек этой совокупности и величина растяжки данных вдоль тренда определяются формированием U-Pb системы этих титанитов за счет смешения только двух компонент (радиогенной и нерадиогенной). Об этом же свидетельствует и расчет линейной регрессии трехмерной модели (3D), которая пересекает конкордию в точке, соответствующей возрасту  $379 \pm 12$  млн лет при СКВО, равном 4.0 и вероятности соответствия 0, рассчитанный состав нерадиогенной компоненты  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.6 \pm 1.2$  и  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.11 \pm 0.95$  ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8661$ ), кривая эволюции изотопного состава свинца Стейси—Крамерса пересекается линией регрессии в точке, соответствующей возрасту 942 млн лет и  $\mu = 12$ . Планарная регрессия [Wendt, 1989; Ludwig, 2009] для 3D модели и данной совокупности аналитических данных не имеет решения. Если использовать для рас-



**Рис. 3. Диаграммы с конкордией в координатах Тера-Вассербурга без коррекции на обыкновенный свинец для изученного титанига Хибинского щелочного массива.**

*a* — титанит из полифазного дифференцированного ийолит-уртгитового комплекса:  $T = 379.6 \pm 5.8$  млн лет,  $SKVO = 1.06$ ,  $n = 121$ ; *b* — титанит из разновидностей апатит-нефелиновой руды:  $T = 368 \pm 10$ ,  $SKVO = 1.8$ ,  $n = 120$ .  
 Размер эллипсов погрешностей фигуративных точек на диаграммах соответствует величине  $2\sigma$ . Показаны также типичные зерна изученных проб титанига, размер 200—400 мкм, проходящий свет.

чета возраста фиксированную линию смешения (2-й способ расчета) по всем 121 анализу с параметрами нерадиоогенной компоненты, определенной из трехмерной модели, т.е.  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8661$ , то возраст, соответствующий точке пересечения этой линии с конкордией, будет равен  $378.1 \pm 3.5$  при СКВО = 1.05 и вероятности 0.33. Эти параметры линии смешения по величине сопоставимы с полученными при расчете 3-м способом, что может рассматриваться как дополнительное подтверждение корректности полученной возрастной оценки.

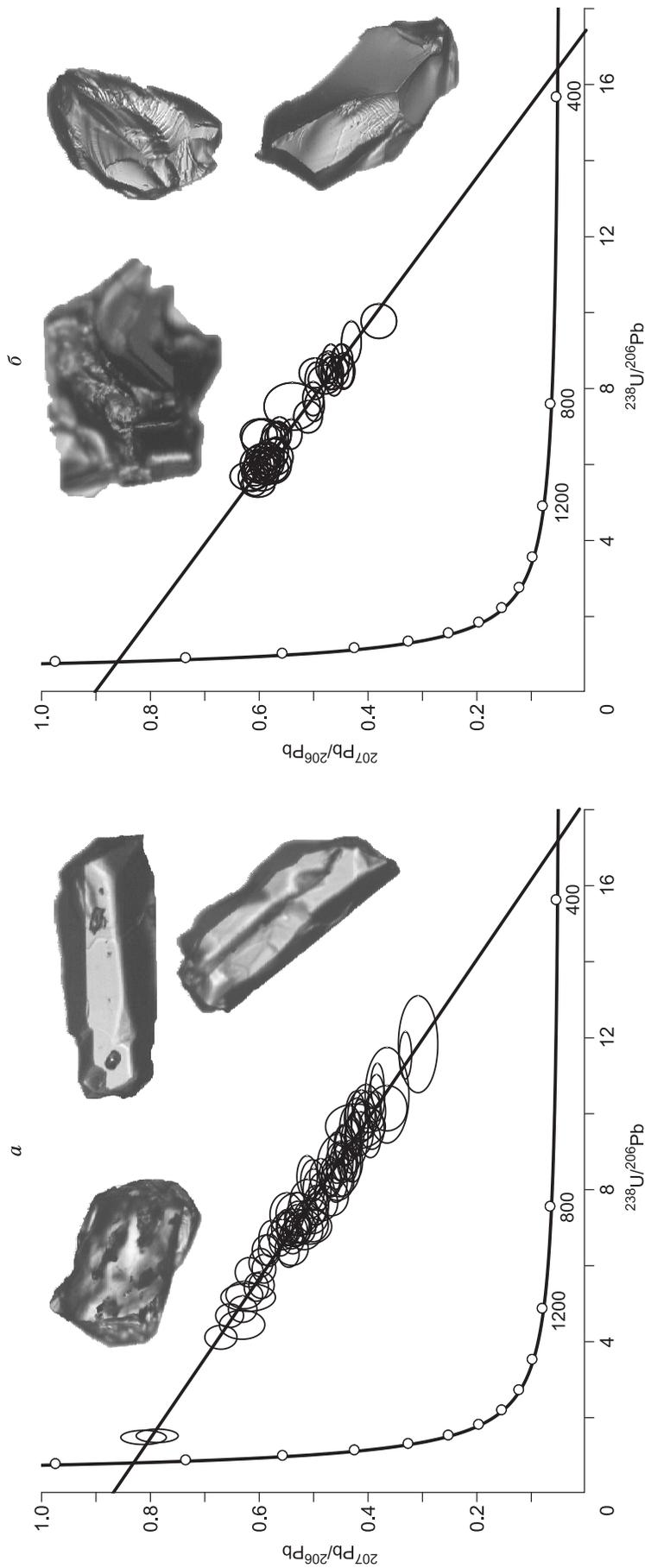
Расчет и построение линий смешения для титанитов каждой из проб, представляющих разновидности апатит-нефелиновых руд Хибинского массива, показал, что возраст этих титанитов колеблется в интервале значений от 365 до 376 млн лет вне зависимости от локализации проб и типа руд (см. таблицу). Геохимическая характеристика зерен титанита изученных проб очень близка: содержание высокозарядных элементов варьирует незначительно: Zr = 2000—2400, Nb = 1400—1700, Hf = 30—60, Ta = 120—170 г/т, а содержание Y практически не изменяется от образца к образцу — 270—300, сумма редкоземельных элементов — в пределах 3300—5400 г/т при достаточно выположенном распределении нормированных редкоземельных элементов (см. рис. 2, в):  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  — 35—64, отсутствия цериевой аномалии и наличии отрицательной европиевой:  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  — 1.01—1.07,  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  — 0.84—0.96, как и характеристики уран-свинцовой системы — содержание урана устойчиво низкое: 1—2 г/т (в отдельных зернах до 3, и очень редко до 4 г/т), Th/U: 5—7, а доля обыкновенного свинца варьирует в широких пределах, но обычно существенно менее 60 % (см. таблицу). Это позволяет предположить единство происхождения изученных титанитов руд и косвенным тому подтверждением может служить корреляция всех измеренных уран-свинцовых отношений 120 анализов на едином линейном тренде в координатах Тера-Вассербурга  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (см. рис. 3, б). Несмотря на относительно большие погрешности измеренного  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  отношения, что вызвано низким содержанием урана в этих титанитах, все аналитические данные на рис. 3, б образуют компактную совокупность, которая определяет изохрону, пересекающую конкордию в точке с возрастом  $368 \pm 10$  млн лет при СКВО, равном 1.8 (вероятность = 0). Расчет средневзвешенного возраста по отношению  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  при коррекции измеренного изотопного состава свинца на содержание обыкновенного по изотопу  $^{207}\text{Pb}$  дает такую же в пределах погрешности величину, но существенно меньшую погрешность —  $371.1 \pm 4.2$  млн лет (95 %-й доверительный интервал, СКВО = 1.7) для совокупности всех 120 анализов. Необходимо отметить, что использование расчета линии смешения с нерадиоогенной компонентой, имеющей изотопное отношение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , равное 0.86 (2-й способ расчета), дает практически идентичную оценку возраста:  $374.6 \pm 4.2$  млн лет при несколько большей величине СКВО — 1.8. Повышенные величины СКВО во всех приведенных вариантах расчетов возраста могут свидетельствовать о более сложном составе (многокомпонентное смешение) уран-свинцовой системы титанитов апатит-нефелиновых руд Хибинского массива. Именно для таких случаев наиболее эффективно применение расчетов возраста в 3D пространстве:  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} - ^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  [Wendt, 1989; Ludwig, 1998]. Однако расчет линейной регрессии по 120 анализам в трехмерном пространстве дает такое же, как и плоскость, решение:  $368 \pm 10$  млн лет при СКВО, равном 1.7 и вероятности 0, при изотопном составе свинца нерадиоогенной компоненты:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.5 \pm 1.1$  и  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 11.96 \pm 0.59$  ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8248$ ), при этом планарная регрессия, как и в предыдущем случае, не имеет решения. При пересчете фиксированной линии смешения с составом нерадиоогенной компоненты, полученной при расчете предыдущим способом линейной регрессии в 3D, позволяет значительно снизить ошибку определения пересечения линии смешения с конкордией —  $368 \pm 4.2$  млн лет, но разброс аналитических точек относительно этой линии остается существенным: СКВО = 1.8 (вероятность — 0). Как уже указывалось, избыточный разброс аналитических точек для этой совокупности титанитов определяется предельно низким содержанием урана (до 1 г/т), и этот разброс не представляется возможным компенсировать ни построением линейных корреляций в двух- и трехмерном пространстве, ни построением планарной корреляции. Тем не менее при удалении из расчетов одного анализа с наиболее низким содержанием урана расчет средневзвешенного возраста по отношению  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  позволяет получить наиболее устойчивую оценку  $370.0 \pm 3.8$  млн лет при величине СКВО — 1.4 и вероятности соответствия, несколько отличающейся от нуля, — 0.005. Эта оценка в пределах погрешности совпадает со всеми вариантами расчетов возраста, но имеет наилучшие статистические параметры и потому принимается нами за возраст кристаллизации этой совокупности титанитов.

При сопоставлении полученных средневзвешенных оценок возраста для титанита силикатных пород и фосфатных руд Хибинского массива:  $374.1 \pm 3.7$  и  $370 \pm 3.8$  млн лет соответственно, очевидна их субсинхронность, а учитывая принципиальное сходство геохимических параметров титанита (наблюдаемые вариации определяются, как отмечалось выше, совместной кристаллизацией апатита и титанита в рудах), это может свидетельствовать о генетической связи апатит-нефелинового оруденения Хибин с апатитовыми расплавами, что подтверждает ранее высказанное предположение [Арзамасцев, Ву, 2014].

## ВОЗРАСТ ЛУАВРИТОВ И ТИТАНИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

Проанализированные темно-коричневые крупные (до 350 мкм и крупнее) обломки зерен и кристаллов титанита из луаврита дифференцированного комплекса в районе горы Аллуайв отличаются повышенным содержанием урана от 5 до 12 г/т и тория до 40 г/т, устойчивым торий-урановым отношением (2.2—3.2) и существенно большей по сравнению с изученным титанитом Хибинского массива долей нерадиогенного свинца, которая колебалась в интервале 50—70 %, тогда как содержание радиогенного  $^{206}\text{Pb}$  не превышало 1 г/т (см. таблицу). Однородность состава титанита отразилась и на его уран-свинцовой изотопной системе (рис. 4, б) — вся совокупность фигуративных точек 52 анализов располагается компактной группой в середине уран-свинцовой диаграммы на значительном удалении от конкордии, что определяет большие неопределенности в графических построениях и возрастной интерпретации. Используя наблюдаемую аналитическую дисперсию уран-свинцовых отношений, можно рассчитать и построить линейный тренд, соответствующий возрасту  $383 \pm 13$  млн лет и СКВО, равному 1.1 (1-й способ расчета), тогда как линия смещения, построенная в предположении о компоненте смещения с  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , равном 0.86 (2-й способ расчета), определяет значимо более молодой возраст —  $359.8 \pm 3.6$  млн лет и повышенное СКВО — 1.3. Расчет средневзвешенного  $^{206}\text{Pb}*/^{238}\text{U}$  возраста при коррекции изотопного состава по измеренному 207-му изотопу свинца (3-й способ расчета) по всем 52 анализам позволяет получить оценку возраста  $378.3 \pm 5.7$  млн лет при повышенном СКВО, равном 1.6 и вероятности соответствия 0.003. Если из расчета исключить 5 анализов с максимальными индивидуальными погрешностями, то по 47 анализам оценка возраста составит  $380.7 \pm 4.5$  млн лет (1.2 %, 2 $\sigma$ ) при наилучших статистических параметрах — СКВО = 1.13 и вероятность 0.25, может быть принята за время образования изотопной системы и кристаллизации титанита при внедрении луаврита дифференцированного комплекса Ловозерского массива. Попытка расчета линейной регрессии для данной совокупности аналитических данных в 3D пространстве приводит к результату —  $380 \pm 17$  млн лет и СКВО = 1.7 (вероятность 0) при составе свинца нерадиогенной компоненты  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.67 \pm 0.74$  и  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.78 \pm 0.41$  ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8930$ ), пересекающей кривую Стейси—Крамерса в точке с возрастом 1022 млн лет и  $\mu = 10.81$ , который по своим статистическим параметрам существенно хуже рассчитанных корреляций для двумерной модели. Но расчет линии смещения с нерадиогенной компонентой, имеющей эти характеристики ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8930$ ), позволяет получить оценку возраста  $379.4 \pm 3.9$  млн лет (95 % доверительный интервал) при СКВО = 0.89 и вероятности 0.69, которые близки результатам расчета третьим способом, и принимается нами за наилучшую оценку возраста этой совокупности титанитов. Необходимо отметить, что в сравнении с остальными тремя группами анализов эта совокупность более гомогенна по изотопному составу, так как она представлена зернами титанита одного образца, это же и обусловило невозможность расчета планарной регрессии трехмерной модели.

По совокупности всех 88 измерений для трех образцов титанита 2015-e1, 2015-e2 и 2207-K из апатит-сфеновых оруденелых ийолитов из восточной части массива (см. рис. 1) рассчитаны суммарные линии смещения (1-й и 2-й способы расчета) и произведена оценка уран-свинцовых возрастов. Как видно из рис. 4, а, фигуративные точки анализов трех образцов титанита образуют единый линейный тренд на диаграмме в координатах Тера—Вассербурга, что позволяет рассчитать  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  возраст по пересечению с конкордией со следующими статистическими параметрами — СКВО по построению 1.6 (учитывался только аналитический разброс данных), а погрешность  $\pm 8.7$  млн лет (2.4 %, 2 $\sigma$ ). Сравнение результатов расчета возраста, выполненных различными способами:  $366.1 \pm 8.7$  и  $361.5 \pm 3.4$  млн лет (при  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.86$  для обыкновенного свинца захваченного при кристаллизации; СКВО = 1.6, вероятность конкордантности 0.13), позволяет более точно рассматривать средневзвешенный  $^{206}\text{Pb}*/^{238}\text{U}$  возраст  $361.4 \pm 3.2$  млн лет (0.9 %, 2 $\sigma$ , СКВО = 1.2, вероятность 0.13) как оценку времени кристаллизации титанита из обогащенного редкоземельными элементами рудного флюида и образования оруденелых ийолитов на участке Сулуай Ловозерского массива агпаитовых нефелиновых сиенитов. Расчет линейной регрессии трехмерной модели определяет возраст формирования уран-свинцовой системы титанитов этой группы  $364.7 \pm 8.6$  млн лет при величине СКВО = 1.6 (вероятность 0) и параметрам:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.59 \pm 0.50$  и  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.25 \pm 0.32$  ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.86697$ ) нерадиогенной компоненты. Кривая Стейси—Крамерса пересекается этой линейной регрессией в точке с возрастом 24 млн лет и  $\mu = 8.34$ . Близкие геохимические характеристики изученных титанитов из пород дифференцированного комплекса и оруденелых ийолитов: содержание высокозарядных элементов Zr = 3050 и 5000, Nb = 6700 и 6000, Hf = 114 и 129, Ta = 850 и 600 г/т соответственно, содержание Y — 750 и 550, и суммы редкоземельных элементов — 12400 и 13000 г/т (см. рис. 2, в), а также параметров уран-торий-свинцовой системы этих титанитов — содержание урана 5—10 г/т, торий-урановое отношение в пределах 2—4 и 3—7 соответственно, и доля обыкновенного свинца 40—70 % (см. таблицу) свидетельствуют о возможной близости происхождения титанита: единый источник вещества, магматическая система или расплав-флюид. Однако временной интервал в 20 млн лет, значимо превышающий аналитическую погрешность определения возраста между образованием титанита силикатных пород комплекса и апатит-тита-



**Рис. 4. Диаграммы с конкордией в координатах Тера—Вассербурга без коррекции на обыкновенный свинец для изученного титанига Ловозерского щелочного массива.**

*a* — титанит из лувяврита дифференцированного комплекса:  $T = 383 \pm 13$  млн лет, СКВО = 1.1,  $n = 52$ ; *b* — титанит из апатит-сфенового оруденелого ийолита:  $T = 366.1 \pm 8.7$  млн лет, СКВО = 1.6,  $n = 88$ . Размер эллипсов погрешностей фигуративных точек на диаграммах соответствует величине  $2\sigma$ . Показаны также типичные зерна изученных проб титанига размером 250—350 мкм в проходящем свете.

нитовых руд, а также значительная удаленность точек опробования (10—15 км с запада на восток массива) и неопределенность происхождения оруденелых ийолитов не позволяют говорить о прямой связи этих геологических событий. Тем не менее очевидно, что магматический очаг Ловозерского массива был активным в течение значительного промежутка времени (по крайней мере 20 млн лет) и его гидротермально-метасоматическая активизация происходила, возможно, неоднократно с момента формирования основного комплекса агпайтовых пород  $379.4 \pm 4$  млн лет назад вплоть до образования поздних титанитовых (сфеновых) руд и оруденелых ийолитов  $361 \pm 3$  и микроклин-альбитовых жил с ильменитом и цирконом  $359 \pm 5$  млн лет назад [Арзамасцев и др., 2007].

В нашей коллекции не был представлен титанит из пород собственно щелочно-ультраосновной фазы Хибинского и Ловозерского массивов, которая является наиболее ранней магматической производной магматических очагов агпайтовых массивов, и у нас нет возможности оценить независимо их возраст, тем не менее время формирования щелочных нефелиновых сиенитов массива Ловозера практически полностью перекрывается с известными оценками возраста этих пород:  $379 \pm 4$  и  $383 \pm 7$  млн лет соответственно [Арзамасцев, Ву, 2014]. Это может свидетельствовать в пользу относительной кратковременности этапа собственно магматического формирования палеозойских интрузий массивов Ловозера и Хибин с внедрением щелочно-ультраосновных расплавов и основных объемов агпайтовых нефелиновых сиенитов в течение 5—7 млн лет. При этом значительная часть расплавов дифференцированного комплекса и нефелиновых сиенитов, сопровождаемых фосфатными рудами и карбонатитами Хибинского массива, сформировалась в более поздний этап активизации — 374—370 млн лет назад.

Отметим, что полученные нами датировки титанитов магматических пород и апатит-редкометалльных руд Ловозерского и Хибинского массивов в целом совпадают с ранее полученными различными геохронологическими методами [Kramm et al., 1993; Kramm, Kogarko, 1994; Арзамасцев и др., 2007; Kogarko et al., 2010; Зартман, Когарко, 2014; Арзамасцев, Ву, 2014] оценками возраста этих массивов в интервале 380—360 млн лет и свидетельствуют об активности рудно-магматической системы этих массивов в течение 20 млн лет.

## ВЫВОДЫ

Уран-свинцовая изотопная система титанита (сфена) устойчива в условиях флюидонасыщенных щелочно-ультраосновных расплавов и, несмотря на низкие концентрации урана (1—10 г/т), позволяет производить U-Pb изотопное датирование методом локальной вторично-ионной масс-спектрометрии на SHRIMP-II девонских полифазных массивов Кольского полуострова с погрешностью менее 1.5 % ( $2\sigma$ ). Доля нерадиогенной компоненты в формировании уран-свинцовой системы титанитов силикатных пород и фосфатных руд Хибинского и Ловозерского массивов щелочных сиенитов может достигать 60—70 % и более, при этом изотопный состав ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) этой компоненты варьирует в пределах интервала значений от 0.824 до 0.893, иногда существенно отличаясь от модельных величин (кривая Стейси—Крамерса), причем более высокие отношения характеризуют компоненту титанитов Ловозера и более радиогенные составы свинца этой компоненты типичны для титанитов силикатных пород.

Возраст интрузии агпайтовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива, согласно уран-свинцовым датировкам титанита, составляет  $374.1 \pm 3.7$  млн лет и практически совпадает с возрастом апатит-нефелиновой рудной минерализации  $370.0 \pm 3.8$  млн лет, тогда как кристаллизация интрузии дифференцированного комплекса луювритов-foyяитов-уртитов Ловозерского массива происходила  $379.4 \pm 3.9$  млн лет назад, а наложенная рудная минерализация начала формироваться  $361.4 \pm 3.2$  млн лет назад. Полученные оценки возраста титанитов позволяют существенно ограничить временной интервал эволюции крупнейших агпайтовых комплексов Ловозера и Хибин, который, очевидно, не превышал 20 млн лет, но функционирование рудно-магматической системы могло иметь пульсационный характер.

Работа выполнена при поддержке Роснедра в рамках госконтракта № К.41.2014.014, Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-05-02116), Санкт-Петербургского государственного университета (грант 3.38.224.2015).

Авторы выражают благодарность SHRIMP-лаборатории в лице доктора Аллена Кеннеди (Curtin University, Perth, Australia) за предоставленный стандарт OLT1, без использования которого невозможно было бы получить столь точных и надежных возрастных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Травин А.В. Беляцкий Б.В., Шаматрина А.М., Антонов А.В., Ларионов А.Н., Родионов Н.В., Сергеев С.А. Длительность формирования полифазной магматической системы палеозойских щелочных комплексов центральной части Кольского полуострова: U-Pb, Rb-Sr, Ar-Ar данные. ДАН, 2007, т. 413 (5), с. 666—670.

**Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Зарайский Г.П.** Контактное взаимодействие агапитовых магм с гнейсами фундамента: пример Хибинского и Ловозерского массивов // *Петрология*, 2011, т. 11 (2), с. 115—138.

**Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Жирова А.М., Глазнев В.Н.** Модель формирования Хибино-Ловозерского рудоносного вулcano-плутонического комплекса. *Геология рудных месторождений*, 2013, т. 55 (5), с. 397—414.

**Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В.** Геохимические индикаторы эволюции щелочно-ультраосновных серий палеозойских массивов Фенноскандинавского щита // *Петрология*. 2013. т. 21 (3), с. 277—308.

**Арзамасцев А.А., Ву Ф.Я.** U-Pb геохронология и изотопная (Sr, Nd) систематика минералов щелочно-ультраосновных массивов Кольской провинции. *Петрология*, 2014, т. 22 (5), с. 496—515.

**Зартман Р.Э., Когарко Л.Н.** Изотопный состав свинца агапитовых нефелиновых сиенитов и редкометалльных руд Ловозерского массива (Кольский полуостров, Россия) // *ДАН*, 2014, т. 454 (1), с. 77—80.

**Когарко Л.Н.** Проблемы генезиса агапитовых магм. М., Наука, 1977, 293 с.

**Левченков О.А., Шуколюков Ю.А.** Новый метод вычисления возраста и времени метаморфизма минералов и пород без внесения поправки на обыкновенный свинец // *Геохимия*, 1970, т. 1, с. 88—95.

**Неймарк Л.А., Левченков О.А.** Об одном методе расчета возраста открытых U-Pb-изотопных систем // *Геохимия*, 1979, т. 5, с. 686—692.

**Шуколюков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.А.** Графические методы изотопной геохронологии. М., Наука, 1974, 208 с.

**Aleinikoff J.N., Wintsch R.P., Fanning C.M., Dorias M.J.** U-Pb geochronology zircon and polygenetic titanite from the Glastobury Complex, Connecticut, USA: an integrated SEM, EMPA, TIMS, and SHRIMP study // *Chem. Geol.*, 2002, v. 188, p. 125—147.

**Aleinikoff J.N., Horton J.W., Drake A.A., Wintsch R.P., Fanning C.M., Yi K.** Deciphering multiple Mesoproterozoic and Paleozoic events recorded in zircon and titanite from the Baltimore Gneiss, Maryland: SEM imaging, SHRIMP U-Pb geochronology, and EMP analysis // *GSA Memoirs*, 2004, v. 197, p. 411—434.

**Amelin Yu.V.** Sm-Nd and U-Pb systematics of single titanite grains // *Chem. Geol.*, 2009, v. 261 (1), p. 53—61.

**Bonamici C.E., Fanning C.M., Kozdon R., Fournelle J.H., Valley J.W.** Combined oxygen-isotope and U-Pb zoning studies of titanite: new criteria for age preservation // *Chem. Geol.*, 2015, v. 398 (1), p. 70—84.

**Cao M., Qin K.Z., Li G.M., Evans N.J., Jin L.Y.** In situ LA-(MC)-ICP-MS trace element and Nd isotopic compositions and genesis of polygenetic titanite from the Baogutu reduced porphyry Cu deposit, Western Junggar, NW China // *Ore Geol. Rev.*, 2015, v. 65, p. 940—954.

**Chew D.M., Petrus J.A., Kamber B.S.** U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb // *Chem. Geol.*, 2014, v. 363, p. 185—199.

**Cherniak D.J.** Lead diffusion in titanite and preliminary results on the effects of radiation damage on Pb transport // *Chem. Geol.*, 1993, v. 110 (2), p. 177—194.

**Cherniak D.J.** Zirconium diffusion in titanite // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 152 (3), p. 639—647.

**Cherniak D.J.** Diffusion in accessory minerals: zircon, titanite, apatite, monazite and xenotime // *Rev. Miner. Geochem.*, 2010, v. 72, p. 827—869.

**Frost B.R., Chamberlain K.R., Schumacher J.C.** Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer // *Chem. Geol.*, 2000, v. 172 (1), p. 131—148.

**Hayden L.A., Watson E.B., Wark D.A.** A thermobarometer for sphene (titanite) // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 155 (3), p. 529—540.

**Ireland T.R.** Ion microprobe mass spectrometry: Techniques and applications in cosmochemistry, geochemistry, and geochronology / Eds. M. Hyman, M. Rowe // *Adv. Anal. Geochem.*, JAI Press, 1995, v. 2, p. 1—118.

**Ireland T.R., Williams I.S.** Considerations in zircon geochronology by SIMS / Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. *Zircon* // *Rev. Miner. Geochem.* v. 53, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 2003, p. 215—241.

**Ireland T.R.** SIMS measurement of stable isotopes / Ed. P. de Groot. *Handbook of stable isotope analytical techniques*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, Ch. 30, 2004, p. 652—691.

**Kennedy A.K., Kamo S.L., Nasdala L., Timms N.E.** Grenville skarn titanite: potential reference material for SIMS U-Th-Pb analysis // *Canad. Miner.*, 2010, v. 48 (12), p. 1423—1443.

**Kogarko L.N., Lahaye Y., Brey G.P.** Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systems // *Miner. Petrol.*, 2010, v. 98 (2), p. 197—208.

**Kohn M.J., Corrie S.L.** Preserved Zr-temperatures and U-Pb ages in high-grade metamorphic titanite: evidence for a static hot channel in the Himalayan orogen // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 311 (1), p. 136—143.

**Korh A.** Ablation behavior and constraints on the U-Pb and Th-Pb geochronometers in titanite analyzed by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry coupled to a 193 nm excimer laser // *Spectrochim. Acta Part B*, 2013, B 86, p. 75—87.

**Kramm U., Kogarko L.N.** Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apaitic centres, Kola Alkaline Province, Russia. *Lithos*, 1994, v. 32 (2), p. 225—242.

**Kramm U., Kogarko L.N., Kononova V.A., Vartiainen H.** The Kola alkaline province of the CIS and Finland: precise Rb-Sr ages define 380-360 Ma age range for all magmatism // *Lithos*, 1993, v. 30 (1), p. 33—44.

**Kylander-Clark A.R.C., Hacker B.R., Mattinson J.M.** Slow exhumation of UHP terranes: titanite and rutile ages of the Western Gneiss Region, Norway // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 272 (3), p. 531—540.

**Li J.-W., Deng X.-D., Zhou M.-F., Liu Y.-Sh., Zhao X.-F., Guo J.-L.** Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: a case study of the Tonglushan Cu-Fe-Au skarn deposit, SE Hubei Province, China // *Chem. Geol.*, 2010, v. 270 (1), p. 56—67.

**Ludwig K.** On the treatment of concordant uranium-lead ages // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62 (4), p. 665—676.

**Ludwig K.R.** SQUID 1.00, A user's manual. BGC Special Publication 2, 2455 Ridge Road, Berkeley, 2000, CA 94709, USA, 54 p.

**Ludwig K.R.** User's manual for Isoplot/Ex 3.0. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. BGC Special Publication 1a: 2455 Ridge Road, Berkeley, 2003, CA 94709, USA, 71 p.

**Ludwig K.R.** SQUID 2: A user's manual, rev. 12 // BGC Special Publication, 2009, v. 5, 2455, 110 p.

**Ludwig K.R.** User's manual for Isoplot 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. BGC Special Publication. № 4: 2455, 2012, 141 p.

**Rasmussen B., Fletcher I.R., Muhling J.R.** Dating deposition and low-grade metamorphism by in-situ U-Pb geochronology of titanite in the Paleoproterozoic Timeball Hill Formation, southern Africa // *Chem. Geol.*, 2013, v. 351 (1), p. 29—39.

**Schaltegger U., Schmitt A.R., Horstwood M.S.A.** U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: recipes, interpretations, and opportunities // *Chem. Geol.* 2015, v. 402 (1), p. 89—110.

**Scott D.J., St-Onge M.R.** Constraints on Pb closure temperature in titanite based on rocks from the Ungava orogen, Canada: Implications for U-Pb geochronology and *P-T-t* path determinations // *Geology*, 1995, v. 23 (12), p. 1123—1126.

**Stacey J.S., Kramers J.D.** Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1975, v. 26 (2), p. 207—221.

**Storey C.D., Jeffris T.E., Smith M.** Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite // *Chem. Geol.*, 2006, v. 227, p. 37—52.

**Storey C.D., Smith M.P., Jeffries T.E.** In situ LA-ICP-MS U-Pb dating of metavolcanics of Norrbotten, Sweden: records of extended geological histories in complex titanite grains // *Chem. Geol.*, 2007, v. 240 (1), p. 163—181.

**Vuorinen J.H., Halenius U.** Nb-, Zr- and LREE-rich titanite from the Alno alkaline complex: crystal chemistry and its importance as a petrogenetic indicator // *Lithos*, 2005, v. 83 (1), p. 128—142.

**Wendt I.** A three-dimensional U-Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition // *Isot. Geosci.*, 1984, v. 2, p. 1—12.

**Wendt I.** Geometric considerations of the three-dimensional U/Pb data presentation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1989, v. 94 (2), p. 231—235.

**Williams I.S.** U-Th-Pb geochronology by ion microprobe / Eds. M.A. McKibben, W.C. Shanks III, W.I. Ridely. Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes // *Rev. Econ. Geol.*, 1998, v. 7, p. 1—35.

**Zeng Y.F.** A further three-dimensional U-Pb method for solving the U-Pb two-stage episodic model // *Geochem. J.*, 1990, v. 24, p. 29—37.