

*На правах рукописи*

УДК [550.93+621.039.86]



Будницкий Сергей Юрьевич

**НОВАЯ КАЛИЙ-АРГОНОВАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ РЕДКИХ И  
УНИКАЛЬНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Специальность 25.00.04 – Петрология, вулканология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого–минералогических наук

Владивосток 2013

Работа выполнена в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук  
Высоцкий Сергей Викторович.

кандидат геолого–минералогических наук  
Игнатьев Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор геолого–минералогических наук  
Авченко Олег Викторович

кандидат геолого–минералогических наук  
Бердников Николай Викторович

Ведущая организация: Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
СО РАН (г. Иркутск)

Защита состоится "07" февраля 2013 г. в "10.00" часов на заседании диссертационного Совета Д 005.006.01 при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН, по адресу: 660022, г. Владивосток-22, пр-т 100-летия Владивостоку, 159.

Факс: (423)-231-7847. Тел.: (423)-231-8750

E-mail: [fegi@online.marine.su](mailto:fegi@online.marine.su)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ДВГИ ДВО РАН

Автореферат разослан " \_\_ " \_\_\_\_\_ г.

Ученый секретарь диссертационного совет  
кандидат геолого–минералогических наук



И. Семеняк

## Введение

**Актуальность исследования.** Определение возраста геологических объектов - основа любых историко-геологических реконструкций и геологических карт. Исторически сложилось так, что временными аспектами истории земной коры занимается стратиграфия. Объектами стратиграфии являются стратиграфические подразделения (стратоны) разного масштаба, совокупность которых составляет стратиграфические схемы. Вначале стратиграфические схемы строились как схемы-классификации историко-геологических процессов. Их положение в таких стратиграфических схемах определялось относительно друг друга (раньше-позже), но точное время формирования и длительность процесса установить было невозможно.

На Земле существует множество важных геологических объектов, время формирования которых определить с помощью относительной стратиграфии невозможно или возможно лишь приблизительно. И помочь здесь могут только методы радиометрического определения абсолютного возраста.

Одним из таковых является калий-аргоновый метод датирования, основанный на распаде калия, одного из широко распространенных элементов. Существующие на сегодняшний день классические варианты К/Ar метода, при всех своих достоинствах, не лишены определенных недостатков. Они требуют достаточно большого количества исследуемого материала, поддержания специфических условий (высокого вакуума и т.д.), длительного времени эксперимента. Поэтому создание простого и экспрессного метода, позволяющего датировать образцы из микронавесок, является чрезвычайно актуальной задачей.

**Цель работы** - определение абсолютного возраста редких и уникальных геологических и археологических объектов широкого временного диапазона из малых объемов материала.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд следующих задач:

1. Создание нового простого и экспрессного метода, позволяющего датировать образцы из микронавесок.
2. Показать применимость метода для датирования редких и уникальных геологических и археологических объектов широкого возрастного диапазона
  - Определение возраста корундоносных месторождений Северной Карелии с аномально легким изотопным составом кислорода.
  - Определение возраста мантийных ксенолитов вулкана Шаварын-Царам в Монголии.
  - Определение возраста геологических и археологических образцов обсидиана, распространенных на Дальнем Востоке России.

## **Научная новизна**

Разработан новый метод измерения микроколичеств изотопов аргона из минералов и горных пород в непрерывном потоке сверхчистого гелия с лазерной системой выделения для калий-аргоновой геохронологии.

Получены новые данные по изотопному датированию серии вулканических образований Шаварын-Царама по “валовому” составу пород и мономинеральным фракциям.

Проведено первое датирование K/Ar методом образцов корундоносных пород из двух проявлений Северной Карелии. Получены согласованные результаты по сосуществующим минералам (биотит, амфибол).

Впервые определен геологический возраст обсидиановых артефактов из археологических памятников Приохотья, Колымы, Камчатки и Приморья. Проведена возрастная корреляция обсидианов из археологических памятников и коренных проявлений. Получены первые данные K-Ar датирования кислых вулканических стекол (обсидианов) Ичинского вулканического.

**Достоверность результатов**, приведенных в диссертации, подтверждена путем многократного и тщательного проведения экспериментов при исследовании изотопного состава аргона в образцах широкого возрастного спектра и сравнения полученных результатов с литературными данными и результатами, полученными в других геохронологических лабораториях.

## **Практическая значимость результатов.**

Разработан простой и экспрессный метод измерения количеств изотопов аргона для калий-аргоновой геохронологии из микронавесок образца. Полученные данные могут быть использованы при геологическом картировании территорий, реконструкции условий образования месторождений и в исследованиях геологических процессов формирования земной коры.

Калий-аргоновое датирование обсидиановых артефактов из археологических памятников позволяет решать актуальные задачи в рамках геоархеологических исследований по выявлению коренных источников археологического обсидиана. Полученные геохронологические данные в совокупности с результатами геохимического изучения вулканических стекол могут успешно использоваться при решении, как вулканических задач, так и при поисках коренных источников "археологического" обсидиана.

## **Апробация работы и публикации.**

По теме диссертации опубликовано **13** работ. Из них **6** – в центральных научных журналах, **7** – в сборниках “Материалов” международных конференций и российских симпозиумов.

## **Благодарности.**

Диссертация выполнена в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН под руководством д.г.-м.н. С.В. Высоцкого и к.г.-м.н. А.В. Игнатьева, при постоянных консультациях к.г.-м.н. В.К. Попова, которым автор выражает свою искреннюю благодарность за помощь в постановке задач исследования и всестороннюю поддержку на всех этапах работы. За своевременное и оперативное предоставление химических анализов выражаю искреннюю благодарность И.В. Боровик, к.г.-м.н. А.А. Карабцову, Н.В. Зарубиной. Автор благодарит д.г.-м.н. Гоневчука (ДВГИ ДВО РАН), д.г.-м.н. Мартынова (ДВГИ ДВО РАН), к.г.-м.н. В.К. Попова (ДВГИ ДВО РАН), к.г.-м.н. В.Л. Леонова (ИВиС ДВО РАН), д.г.-м.н. Левицкого В.И. (ИГХ СО РАН), к.г.-м.н. А.Б. Перепелова (ГЕОХИ СО РАН), к.и.н. И.Е. Воробья (Магаданский областной краеведческий музей), к.и.н. А.В. Пташинского (Камчатский педагогический университет), д.и.н. В.И. Дьякова (Дальневосточная таможенная академия), А.В. Гарковик (ИИАиЭ ДВО РАН) за предоставленные геологические и археологические образцы для исследований.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения общим объемом 133 страниц машинописного текста. В ней содержатся 38 иллюстраций, 18 таблиц и список литературы из 150 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Работа состоит из трех глав. В 1-й главе описаны проблемы определения возраста, метод калий-аргонового датирования и постановка решаемых в работе задач. Во второй главе приводятся описания основных принципов разработки и создания нового метода измерения изотопов аргона. В третьей главе приведены решения задач по датированию редких и уникальных геологических и археологических объектов.

## ***РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИЗОТОПОВ АРГОНА В НЕПРЕРЫВНОМ ПОТОКЕ ГЕЛИЯ.***

Для K/Ar датирования образцов из микронавесок был разработан и создан метод измерения изотопов аргона, в котором весь процесс выделения, сбора, очистки и измерения аргона ведется в потоке гелия.

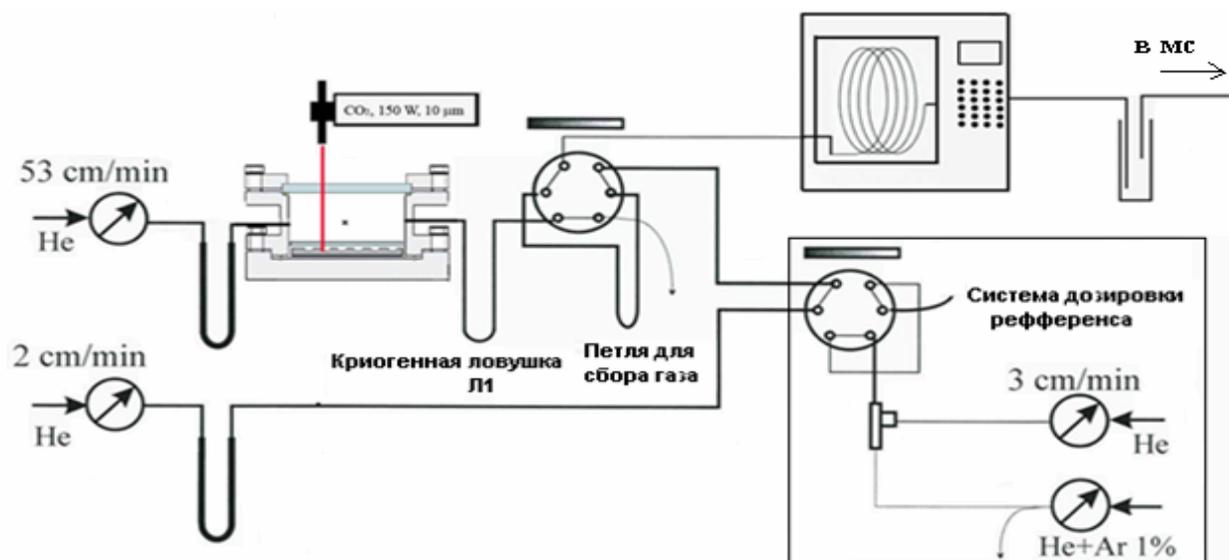


Рисунок 1.

Принципиальная схема установки для выделения, сбора и очистки аргона.

Установка состоит из следующих основных частей:

### Система выделения газов из образцов и их последующей очистки.

Выделение аргона из образцов пород и минералов ведется в камере из нержавеющей стали. В камере имеется ZnSe окно для прохождения луча лазера и многозарядный держатель, в который помещаются анализируемые образцы. Через камеру продувается постоянный поток очищенного гелия. Таким образом, плавление образцов и выделение аргона происходит в атмосфере гелия. Выделение газов из исследуемого образца ведется с помощью лазера CO<sub>2</sub> лазера FUSION 10.8 компании PHOTON MACHINES (США), с длиной волны 10 мкм и максимальной мощностью 50 Ватт. Мощности данного лазера достаточно, чтобы полностью расплавить анализируемые навески образцов [Ignatiev et. al., 2009].

Все выделившиеся газы проходят первичную очистку на криогенной ловушке при температуре жидкого азота, не сконденсировавшиеся газы собираются на петле с активированным углем при температуре жидкого азота.

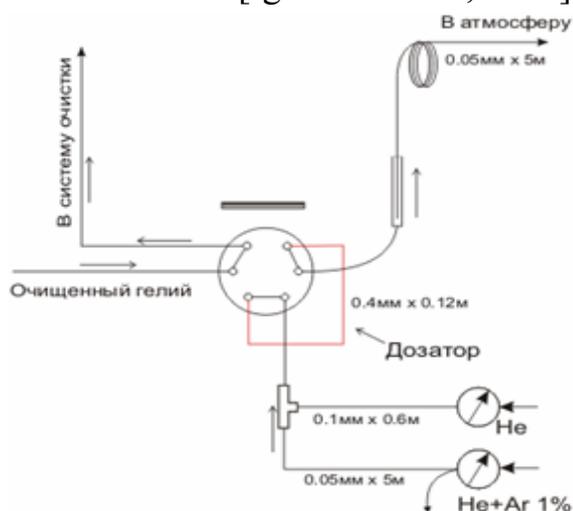
Весь выделившийся аргон вымораживается на петле с активированным углем, после размораживания он в потоке гелия проходит через хроматографическую колонку HP-MOLSIEVE 5A OD 0.32 длиной 30 метров. Колонка помещена в термостат при температуре 20°C. Проходя через хроматографическую колонку, аргон отделяется от других сопутствующих газов и примесей, в результате (во время выхода аргона из колонки) он выходит очищенным от каких-либо примесей [Hilkert et. al., 1999]. Процесс ввода исследуемого аргона в поток гелия происходит при помощи 6-ти портового переключателя ValcoValve. После разделения на хроматографической колонке

аргон через делитель потока (OpenSplit) поступает в масс-спектрометр, где измеряется его изотопный состав.

Измерение ионных токов на масс-спектрометре проводится в пятилучевом режиме с помощью электрометрических усилителей. Сигнал после усилителей оцифровывается, и регистрируются в виде пиков ионных токов для  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{37}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$  и  $^{40}\text{Ar}$  программным комплексом Isodat. Программа Isodat Acquisition обрабатывает формы пиков сигналов масс-спектрометра и выдает численные значения площадей пиков.

### Система дозирования газа сравнения (рефференса).

Чтобы отказаться от трассера, в нашей установке мы использовали метод, взятый из «стабильных изотопов», где изотопный состав измеряемого газа сравнивается с порцией газа (аргона) известного изотопного состава (рефференс). Отличием нашего метода заключается в том, что в «стабильных изотопах» измеряются относительные величины, а мы работаем с абсолютными количествами [Ignatiev et. al., 2010].



**Рисунок 2.** Система дозирования рефференса.

В нашей системе в качестве рефференса выступает однопроцентная смесь аргона в гелии. Данная смесь имеет известный изотопный состав (воздушный). Смесь напускается равными порциями (дозами) с помощью дозатора (Рисунок 2). Дозатор калибруется при помощи образцов с известным содержанием аргона (стандартов).

Сравнивая площади под пиками изотопов рефференса и исследуемого аргона, мы получаем количества изотопов аргона в исследуемом образе. Система дозирования помещена в термостат, где поддерживается при постоянной температуре.

**Таблица 1.** Воспроизводимость дозатора.

№ пика	Ширина пика $^{40}\text{Ar}$ , с	Амплитуда пика $^{40}\text{Ar}$ , мВ	Площадь пика $^{40}\text{Ar}$ , мВ*с	Соотношение 40/36
1	22.2	7548	23757	312.5
2	20.3	7495	23584	315.3
3	23.0	7533	23624	314.0
4	19.9	7490	23482	315.9

5	19.2	7532	23559	315.2
6	23.8	7483	23542	313.4
7	23.4	7485	23514	314.0

Для калибровки дозатора газа сравнения (рефференса) были использованы международные и межлабораторные стандарты с известным содержанием радиогенного аргона. Образцы стандартов помещались в камеру, после чего проходили весь цикл измерения. Затем сравнивались площади под пиками стандартов и рефференса, и по известным содержаниям радиогенного аргона в образцах стандартов рассчитывалась величина аргона-40 в дозе рефференса.

Расчеты показали, что величина аргона-40 в дозе рефференса составляет  $(0.620 \pm 0.008)$  нг.

### Корректность полученных результатов.

Для проверки корректности результатов, полученных разработанным методом К-Аг датирования, были проведены измерения в образцах, предварительно изученных в других аналитических подразделениях.

**Таблица 2.** Результаты определения К-Аг возраста контрольных образцов в различных исследовательских центрах РАН

№ п/п	Номер образца	Порода	n	Калий, %	Ar <sub>возд</sub> , %	Ar <sub>рад</sub> , нг/г	Возраст, млн лет ± 2σ	Лаборатория
1	П-571	Андезитобазальт (вулк. стекло)	>10	0.432	50	0.377	12.8±0.5	ДВГИ
2				0.432		0.410	13.6±0.8	ИГЕМ
3	П-517/9	Риолит (обсидиан)	>10	3.771	5	7.57	29.4±0.9	ДВГИ
4				3.771	77,5	314.5 9	21.4±0.9	ИЗК
5	РК-3-1	Риолит (обсидиан)	8	3.347	20	0.702	3.09±0.1 9	ДВГИ
6	23	Риолит	8	3.99	н.д.	48.5	3.0±0.06	[Шеймович, Головин, 2003]

Примечание: n-число измерений одной пробы.

**Обр. П-571** – вулканическое стекло андезитобазальтового состава, слагающее корку закалки лавового потока Шкотовского базальтового плато (Приморье). Полученное значение  $12.8 \pm 0.5$  млн лет соответствует дате, полученной в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН.

**Обр. П-517/9** – обсидиан риолитового состава из пепловых туфов усть-суйфунской свиты (Приморье). Данный образец ранее был изучен в лаборатории изотопии и геохронологии ИЗК СО РАН. Для него выявлены значительные расхождения по содержанию воздушного и радиогенного аргона (табл. 2). Этим обусловлены различные значения возраста изученного образца.

**Обр. РК-3-1** – обсидиан риолитового состава из экструзива г. Ягодная (Южная Камчатка). Полученное значение  $3.09 \pm 0.19$  млн лет является еще одним свидетельством корректности разработанного метода определения возраста пород. Результаты К-Аг датирования, полученные по двум образцам из экструзива риолитов г. Ягодная на Камчатке: в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГИН РАН (обр. 23, табл. 2) [Шеймович, Головин, 2003] имеют сопоставимые значения датировок (в пределах допустимых ошибок) с датировкой изученного нами образца (см. табл. 2).

Эксперименты по измерению микроколичеств изотопов аргона в потоке гелия на масс-спектрометре МАТ-253, выделенных из стандартов и из реальных образцов показали, что метод может использоваться для анализа малых количеств радиогенного аргона ( $n \times 10^{-12}$  г) с погрешностью, удовлетворяющей решениям многих геохронологических задач.

Отсюда следует, ***Первое защищаемое положение***

***Разработан новый метод измерения микроколичеств изотопов аргона в непрерывном потоке гелия. Новый метод позволяет проводить изотопное датирование образцов широкого возрастного диапазона.***

### ***ВРЕМЯ ОБРАЗОВАНИЯ И МЕТАМОРФИЗМА КОРУНДОНОСНЫХ ПОРОД СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ, АНОМАЛЬНО ОБЕДНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ ИЗОТОПАМИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА.***

Исследованиями последних лет в Северной Карелии были обнаружены аномальные зоны самыми низкими значениями  $\delta^{18}\text{O}$  (до  $-26\%$  в гранате) и  $\delta\text{D}$  (до  $-216\%$  в амфиболе) на Земле [Высоцкий и др.; 2008, Крылов, 2008; Устинов и др., 2008, Bindeman et al., 2010]. Аномальная зона приурочена к породам одной толщи (чупинской) и дискретно фиксируется на протяжении нескольких сотен километров. Породы толщи метаморфизованы при высоких температурах и давлениях и образованы на начальных этапах развития Земли. Образование пород протолита оценивается почти в 3.0 млрд. лет, а корундовых проявлений в 1.9-1.8 млрд.лет [Bibikova et al.; 2004; Серебряков и др].

Были выдвинуты две конкурирующие модели образования корундоносных пород:

1. Корундоносные породы образовались по фрагментам древних кор выветривания, содержащих метеорный флюид, обогащенный «легким» кислородом, в результате высокоградного метаморфизма на рубеже 2750-2720 млн. лет [Крылов, 2008; Крылов и др., 2011].
2. Корундоносные породы были сформированы по метасоматизированным (гидротермально измененным, пропилитизированным) вулканогенным и осадочным палеопротерозойским породам, подвергшимся высокобарному свекофенскому (1.9-1.8 млрд. лет) метаморфизму [Высоцкий и др., 2008, 2011; Bindeman et al., 2010.]

Для решения этой проблемы важно было провести исследование возраста корундоносных пород.

В работе проведены исследования минералов из месторождений Варацкое и Хитостров. Полученные К/Аг возрасты представлены в таблице 4.

Датирование К/Аг методом образцов корундоносных пород по сосуществующим минералам дало согласованные результаты в интервале  $1811 \pm 45$  -  $1824 \pm 45$  для Варацкого и  $1814 \pm 63$  -  $1895 \pm 47$  для Хитостровского проявлений [Высоцкий и др., 2011]. Учитывая чрезвычайную подвижность аргона и хрупкость К/Аг системы, приведенные цифры фиксируют верхнюю возрастную границу образования собственно корундоносных пород этих двух проявлений.

**Таблица 4.** Возрастные датировки минералов из пород корундовых проявлений Варацкое и Хитостров.

Месторождение	№ образца	n	Минерал	Калий, %	Аг <sub>возд</sub> , %	Аг <sub>рад</sub> , нг/г	Возраст, млн. лет
Варацкое	К-231/6	6	биотит	6.22	0.7	1330	$1824 \pm 45$
Варацкое	К-231/6	7	амфибол	0.45	1.2	95.49	$1811 \pm 45$
Хитостров	К-90/23	5	биотит	5.13	1.0	1166	$1895 \pm 47$
Хитостров	К-90/23	7	амфибол	0.16	3.0	34.35	$1814 \pm 63$
Хитостров	К-90/14	7	Биотит Хлоритизир.	3.60	3.0	489.3	$1348 \pm 43$
Хитостров	К-156/3	7	биотит	8.54	1.5	1579	$1660 \pm 34$
Хитостров	К-90/19	5	биотит	7.88	2.0	1437	$1646 \pm 36$
Хитостров	К-84/6	5	биотит	8.02	1.7	1587	$1736 \pm 34$

Примечание: n-число измерений одной пробы.

Датировки 1348, 1660, 1646 и 1736 млн. лет, по-видимому, связаны с незначительными вторичными изменениями, которые приводили к потере радиогенного аргона.

Отсюда следует, **Второе защищаемое положение**

*Первое датирование K/Ar методом непосредственно корундоносных пород по сосуществующим минералам дало согласованные результаты в интервале 1811±45 - 1824±45 млн. лет для Варацкого и 1814±63 - 1895±47 млн. лет для Хитостровского проявлений. Учитывая чрезвычайную подвижность аргона, приведенные цифры фиксируют верхнюю возрастную границу образования собственно корундоносных пород этих двух проявлений.*

### **ВРЕМЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕГАКРИСТАЛЛОВ И ЛАВ ЩЕЛОЧНО-БАЗАЛЬТОВОГО ВУЛКАНА ШАВАРЫН ЦАРАМ, МОНГОЛИЯ.**

Современные представления о глубинных процессах, протекающих в низах коры и верхней мантии и приводящих к генерации базальтовых магм, часто построены на результатах исследования ксенолитов в щелочных базальтоидах и кимберлитах. Некоторые исследователи полагают, что в процессе метасоматического преобразования шпинелевых лерцолитов под воздействием флюидов образуются магмы щелочных базальтоидов [Коваленко и др 1986]. А подтверждением процесса мантийного метасоматоза считаются мегакристаллы слюд и амфибола, а так же нодули слюдистых перидотитов, встречающихся в этих щелочных базальтоидах [Ионов и др, 1988; Коваленко и др 1986 и др.].

В то же время существует точка зрения, что мегакристаллы слюд и амфиболов являются продуктом фракционной кристаллизации в глубинном магматическом очаге [Кепежинская, 1979, Литасов, Литасов, 1999, Irving, 1974 и др.]. Некоторые полагают, что мегакристаллы могут кристаллизоваться из более ранней порции магмы, чем вмещающий их базальт.

Решение этой проблемы ранее проводилось на основе геохимических исследований пород и минералов, но не использовался метод геохронологического датирования. Это связано с недостаточными техническими возможностями существовавших методик изотопного датирования.

Для решения проблемы было продатировано 3 санидина, 5 биотитов и 3 флогопита. Результаты K/Ar датирования приведены в табл. 5. Выделяется четыре возрастных интервала: один - среднемиоценовый (15.5–12.2 млн лет назад) и три – четвертичных (1.87-1.82 млн лет назад, 1.44-1.33 млн лет назад и 0.54-0.44 млн лет назад). Наиболее молодой интервал (0.54-0.44 млн лет назад) соответствует, вероятно, времени излияния лав Шаварын-Царама. Эти датировки совпадают с К-

Ar датировкой базальта [Кононова, 1988], и Ar-Ar датировкой санидина [Кривоносова, 2005]. Датировки мегакристаллов санидина соответствуют датировкам лавового потока и обломкам вулканического стекла из резургентного материала постройки, что свидетельствует об отсутствии в санидине избыточного аргона вследствие полной дегазации мегакристаллов в результате теплового воздействия магматических расплавов и газов и отсутствия захваченных магматических газов (в том числе, аргона-40) при кристаллизации. Возможно, санидин кристаллизовался в процессе заключительного вулканического события.

В отличие от санидинов, слюды в виде мегакристаллов и в составе полнокристаллических включений содержат избыточный (унаследованный) аргон. По группированию датировок реконструируются среднемиоценовый и два четвертичных эпизода кристаллизации слюд.

Самый древний эпизод (15.5–12.2 млн. лет назад) установлен по флогопитам шпинелевого лерцолита и якупирангита. Он коррелируется с начальным этапом излияний калиевых базальтов на Угей-Нурском вулканическом поле Орхон-Селенгинского среднегорья.

**Таблица 5.** Результаты K-Ar датирования пород и минералов палеовулкана Шаварын-Царам.

Номер обр.	Материал	n	K, масс. %	<sup>40</sup> Ar <sub>рад</sub> , нг/г	<sup>40</sup> Ar <sub>возд</sub> , %	Возраст, млн лет
Шц07-3	Лавовый поток (вал)	7	3.11*	0.104±0.009	72	<b>0.50±0.04</b>
Шц07-9	Вулканическое стекло	4	3.81*	0.126±0.009	84	<b>0.49±0.04</b>
Шц07-4а	Мегакристалл санидина	5	7.58*	0.241±0.018	70	<b>0.47±0.04</b>
Шц07-4б	Мегакристалл санидина	6	8.67*	0.32±0.02	66	<b>0.54±0.04</b>
Шц07-4	Мегакристалл санидина	6	8.33*	0.25±0.07	85	<b>0.44±0.12</b>
Шц07-8а	Мегакристалл биотита	7	7.48*	0.73±0.03	93	<b>1.44±0.02</b>
Шц07-12	Прослой биотита из гранатового лерцолита	5	7.66*	0.72±0.03	62	<b>1.38±0.09</b>
Шц07-17	Мегакристалл биотита	5	7.76*	0.70±0.03	67	<b>1.33±0.06</b>
Шц07-22	Мегакристалл биотита	6	7.67*	0.97±0.04	71	<b>1.87±0.08</b>
Шц07-05	Мегакристалл биотита	5	7.60*	0.94±0.04	93	<b>1.82±0.15</b>
Шц07-22а	Флогопит из пироксенита	3	8.28*	1.05±0.04	76	<b>1.87±0.08</b>
Шц07-29	Флогопит из флогопитового клинопироксенита (якупирангит?)	5	8.00*	8.5±0.4	61	<b>15.5±0.7</b>
Шц07-19	Флогопит из шпинелевого лерцолита	5	7.85**	6.5±0.3	19,4	<b>12.2±0.6</b>

*Примечание: n-число измерений одной пробы. \*-определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific), \*\*определялось на рентгеновском микроанализаторе JXA-8100.*

Четвертичные эпизоды (1.44-1.33 млн лет назад и 1.87-1.82 млн лет назад) получены по флогопиту из пироксенита, биотиту из прослоя в гранатовом лерцолите и мегакристаллам биотита. Они коррелируются с ранними четвертичными базальтовыми извержениями Тарят-Чулутынского поля. Лавы с возрастом  $1.9 \pm 0.1$  млн. лет и  $1.2 \pm 0.1$  млн. лет описаны в пределах этого поля недалеко от вулкана Шаварын-Царам [Чувашова, 2010].

Анализ приведенных материалов показывает, что изученные ксенолиты более всего напоминают фрагменты глубинного щелочно-ультраосновного комплекса, формирование которого протекало в последние 15.5 млн. лет и сопровождалось периодическим излиянием на поверхность щелочно-базальтоидных лав. Группирование датировок в интервалы не является случайным, а отражает известные вулканические события.

Таким образом получаем **Третье защищаемое положение:**

*Изученные ксенолиты и мегакристаллы вулкана Шаварын-Царам представляют собой фрагменты глубинного щелочно-ультраосновного комплекса, формирование которого протекало в последние 15.5 млн. лет и сопровождалось периодическим излиянием на поверхность щелочно-базальтовых лав. Слюды из включений вулкана Шаварын-Царам обладали высокой энергией активации миграции радиогенного аргона, обеспечившей его накопление при радиоактивном превращении  $^{40}\text{K}$  и сохранность *in situ*. В кинетическом отношении, высокие температура и давление играли в диффузии аргона роль взаимно компенсирующих факторов; высокая температура усиливала диффузию, а давление – подавляло ее.*

## **ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ К-АР ДАТИРОВАНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ И КОРЕННЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ РОССИИ.**

Геоархеологические исследования на Дальнем Востоке России связаны с изучением источников «археологического» обсидиана на основе геохимического изучения археологических и геологических образцов [Вулканические стекла..., 2000]. При этом исследователи часто сталкиваются с проблемой идентификации и

поиска коренных проявлений стекла (источников), являющихся местом его добычи или сбора древним человеком в период палеолита, неолита и раннего железного века.

### **Геохронология вулканических стекол Восточного Сихотэ-Алиня.**

С целью выявления коренного источника археологического обсидиана группы «Самарга» выделенной в [Вулканические стекла ..., 2000], была проведена К-Аг датировка двух образцов обсидиана из археологических памятников «Светлая-Устье» и «Самарга» (обр. П-1 и обр. 13, табл.6), на севере Приморья.

**Таблица 6.** Результаты К/Аг датирования вулканических стекол

№ п/п	Номер образца	Порода	n	Калий, %	Аг <sub>возд</sub> , %	Аг <sub>рад</sub> , нг/г	Возраст, млн лет ± 2σ	Примечание
<b>Приморье и вулкан Пектусан</b>								
1	П-1	риолит	5	3.27	9	7.23±0.21	<b>35.1±1.0</b>	Памятник Светлая-устье
2	13	риолит	5	3.30	7	6.51±0.19	<b>32.16±0.96</b>	памятник Самарга
3	П-8А	трахириолит	7	4.4	55	0.354±0.11	<b>1.255±0.037</b>	Памятник Тимофеевка-1
<b>Камчатка</b>								
1	G-7	Обсидиан	6	3.,92	45	1.401±0.041	<b>5.57±0.16</b>	оз. Палана
2	KP-3-1	Обсидиан	3	3.34	20	1.271±0.038	<b>5.90±0.18</b>	Памятник «Пахачи»
3			3	3.34	20	1.36±0.04	<b>6.32±0.18</b>	
4	G-1	Обсидиан	7	3.,90	98,9	0.705±0.036	<b>2.78±0.14</b>	р. Быстрая
5	КТЕ-4	Обсидиан	6	3.07	38	0.577±0.017	<b>2.77±0.085</b>	Димшикан
6	KLD-2	Обсидиан	5	4.13	95	0.315±0.022	<b>1.312±0.087</b>	Носичан
7	KP-20-6	Обсидиан	5	3.31	31	0.647±0.020	<b>3.27±0.09</b>	Памятник «Анавгай»
8	KP-1-1	Обсидиан	6	2.76	50	0.331±0.009	<b>1.938±0.057</b>	Памятник «Авача»
9	PK-3-1	Обсидиан	4	3.34	20	0.702	<b>3.06±0.19</b>	г. Ягодная
<b>Прихотье</b>								
1	Gizhiga 1-2	Обсидиан	2	3.36	30	1.235±0.037	<b>5.12±0.15</b>	р. Гижига
2								
3	Omolon 2-3	Обсидиан	5	3.53	97	0.537±0.054	<b>2.22±0.22</b>	р. Омолон

Примечание: n-число измерений одной пробы. Концентрации калия –методом нейтронно-активационного анализа, обр. П-571 и П-517/9 - методом фотометрии пламени.



**Рисунок 3.** Схема распространения обсидиановых артефактов геохимической группы «Самарга» в археологических памятниках Приморья и Приамурья и местонахождение предполагаемого источника, обозначенного цифрой 1, (по: Попов и др., 2006 с упрощениями).

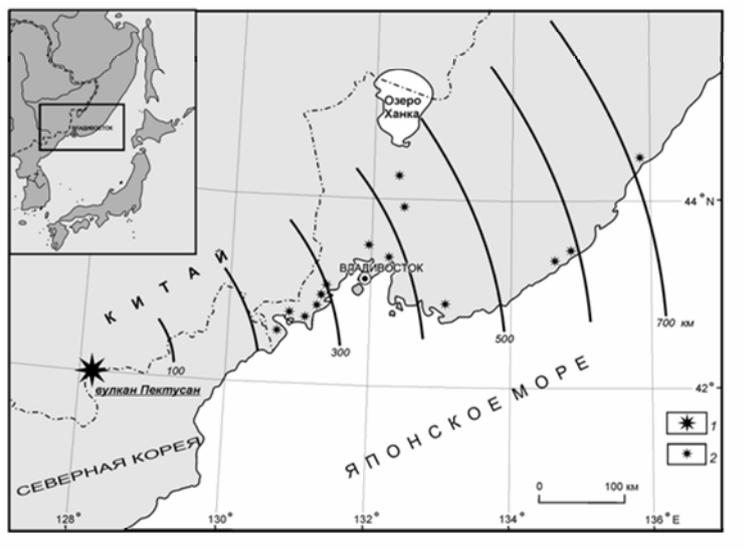
Результаты К-Аг датирования показали, что возраст вулканических стекол соответствует времени проявления эоцен-олигоценного кислого вулканизма Восточного Сихотэ-Алиня. Геологические данные по эоцен-олигоценному вулканизму этого региона позволили сделать предположение о возможном местонахождении источника обсидианов этой группы в пределах Буинской вулканоструктуры, в бассейне р. Самарга, где по данным геологосъемочных работ, в разрезе, отмечаются коренные выходы перлитов и обсидианов риолитового состава.

### ***Геохронология "археологического" обсидиана вулкана Пектусан.***

Было проведено калий-аргоновое датирование образца обсидиана трахириолитового состава (обр. П-8А, табл. 6), представляющего собой артефакт из археологического памятника Тимофеевка 1 на юге Приморья. Данный образец является типовым для выделенной геохимической группы вулканических стекол «вулкан Пектусан», коренной источник для которого достоверно не установлен [Вулканические стекла..., 2000].

Было установлено, что геологический возраст обсидиана составляет  $1.25 \pm 0.03$  млн лет. Полученная датировка хорошо согласуется с геологическими данными, полученными корейскими геологами [Геология Кореи, ] и подтверждает правильность предварительного вывода о нахождении коренного источника обсидианов данной геохимической группы на вулкане Пектусан [Вулканические стекла, 2000]. Кроме того, полученное значение абсолютного возраста вулканического стекла трахириолитового состава является новым для данного типа пород, слагающих постройку вулкана и дополняет схему

геохронологической последовательности его извержений в плиоцен-четвертичный период [Сахно, 2007].



**Рисунок 4.** Положение источника обсидианов «вулкан Пектусан» и особенности их распространения в археологических памятниках Приморья [по: Вулканические стекла..., 2000]. 1 – вулкан Пектусан; 2 – археологические памятники с обсидиановыми артефактами из данного источника.

### Геохронология вулканических стекол Камчатки.

*Решение обратной задачи поиска источника археологического обсидиана, используя К-Аг датировки, позволяет ограничить круг рассматриваемых объектов, иногда с большой степенью вероятности установить его местонахождение. Особенно это важно для вулканических областей с большим количеством проявлений (источников) вулканического стекла.*

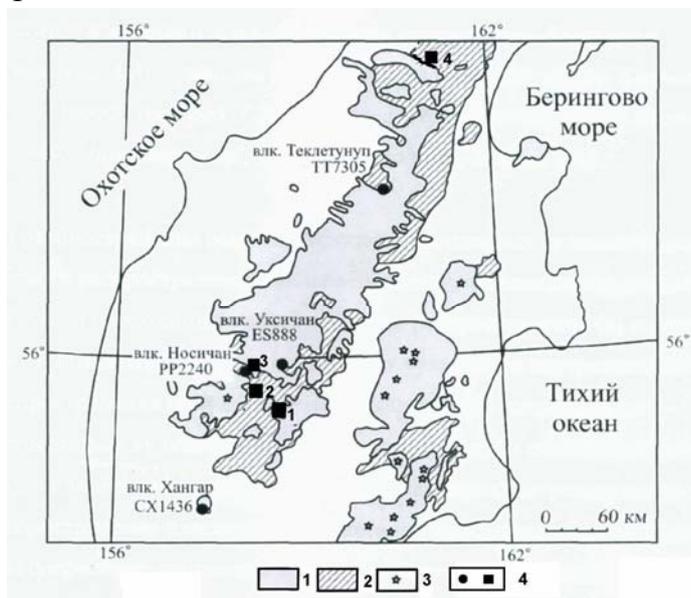
Проведено датирование как геологических, так и археологических образцов, характеризующих выделенные геохимические типы вулканических стекол с целью определения возраста проявлений вулканических стекол в различных вулканических зонах Камчатки и «привязки» обсидиановых артефактов к близким им по возрасту вулканическим постройкам. Последнее связано с задачей выявления коренных источников для выделенных геохимических типов (групп) археологического обсидиана. Результаты исследований представлены в табл. 6.

**Геологические образцы.** Для установления возраста наиболее важных проявлений обсидиана из основных вулканических зон Камчатки были проанализированы обсидианы Ичинского вулканического центра, оз. Палана (Срединный хребет), Начикинского месторождения и г. Ягодная (Южная Камчатка).

**Паланское проявление обсидиана.** Паланское проявление расположено в верховьях р. Палана и сложено «дайковыми и пластовыми телами» обсидиана в вулканитах алнейской серии [Шевчук, 1981]. Полученная нами датировка (Обр. G-7, табл. 6) –  $5.57 \pm 0.16$  млн. лет, подтверждает сделанный в работе [Леонов и

др., 2008] вывод о раннеплиоценовом возрасте кислого вулканизма Срединного хребта Камчатки.

**Обсидианы Ичинского вулканического центра.** В пределах Ичинского вулканического центра в настоящее время известно более десяти коренных проявлений обсидиана.



**Рисунок. 5** Схема расположения геохронологически изученных источников обсидиана на Срединном хребте Камчатки [геохронологическая схема дана по: Леонов и др., 2008].

1 – четвертичные вулканы; 2 – дочетвертичные вулканы; 3 – действующие вулканы; 4 – круглые значки : точки отбора образцов игнимбритов проанализированы Ar-Ar методом [по Леонов и др., 2008]; квадратные: образцы обсидианов, проанализированы K/Ar методом из коренных проявлений: 1 – р. Быстрая, 2 – Носичан, 3 – Димшикан, 4 – оз. Палана.

Однако проявления вулканического стекла до сих пор остаются геохронологически не изученным. Из исследуемых образцов, один образец проявления Носичан характеризуется высоким содержанием воздушного аргона (обр. KLD-2, табл. 6). Лишь обсидиан месторождения Димшикан содержит умеренное количество воздушного аргона.

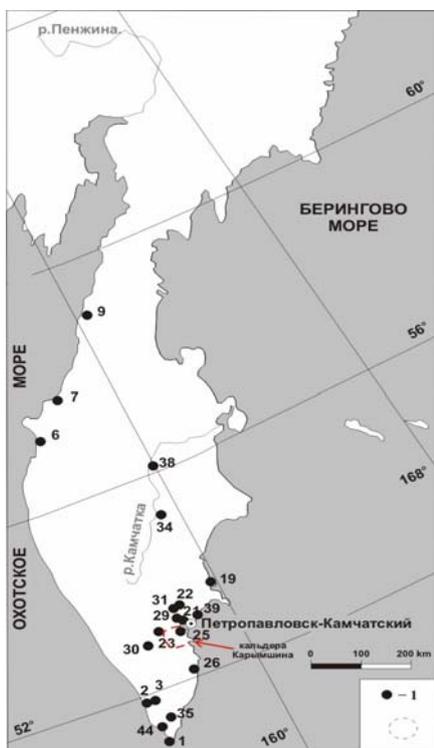
**Димшиканское проявление.** Обсидианы Димшиканского проявления образуют линзовидные тела среди риолитовых потоков в составе алнейской серии. Полученная нами K-Ar датировка обсидиана (обр. КТЕ-4, табл. 6) -  $2.77 \pm 0.085$  млн. лет свидетельствует о формировании риолитов и связанных с ними вулканических стекол в позднем плиоцене, что отвечает алнейской фазе вулканизма Камчатки.

**Проявление обсидианов в верховьях р. Быстрая на восточном склоне Срединного хребта.** Вулканические стекла слагают покровное (пластовое) тело в разрезе кислых вулканических пород алнейской серии. Породы светло-коричневого цвета, содержат вкрапленники плагиоклаза (до 10%). (обр. G-1, табл. 6). Полученное значение их абсолютного возраста ( $2.78 \pm 0.14$  млн л.) также соответствует алнейской фазе кислого вулканизма Камчатки.

**Носичанское проявление обсидианов.** Вулканические стекла данного проявления встречаются среди экструзивных риолитов среднего плейстоцена [Деколядо, 1981]. Калий-аргоновое датирование образца обсидиана данного

проявления указывает на эоплейстоценовый возраст экструзивных риолитов ( $1.31 \pm 0.08$  млн. лет), которые не связаны с плиоценовым этапом игнимбритового вулканизма Срединного хребта.

**Археологические образцы.** Из семи геохимических групп, состоящих только из обсидиановых орудий, нами были продатированы четыре образца (табл. 6). Для датирования геохимической группы КАМ-01 был выбран типовой образец обсидиана из культурного слоя памятника “Авача” (обр. КР-1-1, табл. 6). Полученная датировка -  $1.938 \pm 0.057$  млн. лет, свидетельствует об эоплейстоценовом возрасте коренного проявления (источника) вулканического стекла. Учитывая данные В.К. Попова [Попов и др., 2007; Grebennikov et al., 2010] и В.Л. Леонова [Леонов и др., 2008] можно сделать предположение о возможном местонахождении коренного проявления обсидианов данной группы артефактов в пределах вулканической постройки кальдеры Карымшина.



**Рисунок 6.**

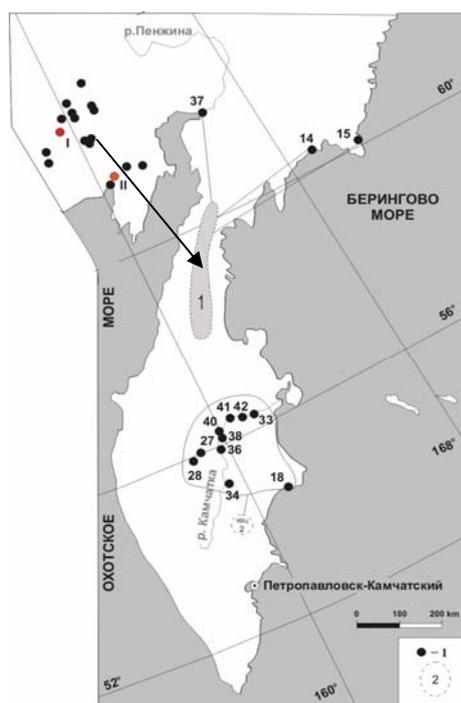
Распространение обсидианов геохимических типов (групп) КАМ-1 и КАМ-10 в археологических памятниках Камчатки и местонахождение предполагаемых источников [Grebennikov et al., 2010].

Для датирования второй геохимической группы КАМ-10, был выбран обсидиановый артефакт памятника Анавгай (обр. КР-20-6, табл. 6). Полученная датировка ( $3.27 \pm 0.09$  млн. лет, табл. 6) свидетельствует о позднеплиоценовом возрасте коренного источника обсидианов этой группы. По геохимическому составу обсидианы близки вулканическим стеклам Восточно-Камчатского вулканического пояса [Попов и др., 2007; Grebennikov et al., 2010]. Исходя из выше изложенного, можно предположить, что их коренной источник может быть связан с выходами плиоценовых игнимбритов Карымского вулканического центра. К ним, например, относятся игнимбриты г. Стол, расположенной на водоразделе рек Левая и Правая Жупанова. Возраст обсидиана, слагающего фьямме и обломки в игнимбритах этой толщи, составляет  $3.71 \pm 0.08$  млн лет [Леонов и др., 2008; Bindeman et al., 2010].

Третью геохимическую группу, “КАМ-08”, образуют вулканические стекла (9 образцов) памятников “Пахачи”, “Ваймитангин” и “Пенжина” на севере Камчатского полуострова, в Корьякии [Grebennikov et al., 2010]. Был изучен образец обсидиана из археологического памятника “Пахачи” (обр. КР-3-1, табл.

б). Из двух разновидностей образца обсидиана, сложенного: а) прозрачным и б) слабо просвечивающим (с многочисленными включениями рудных минералов) стеклом, получены две даты ( $5.90 \pm 0.18$  и  $6.32 \pm 0.18$  млн лет, табл. 6), указывающие на позднемиоценовый возраст обсидиана. Полученные датировки позволяют предположить нахождение коренного источника обсидианов этой группы артефактов в одной из вулканических построек Срединного хребта Камчатки.

### Геохронология обсидиановых артефактов из археологических памятников Колымы и Приохотья.



**Рисунок 7.** Распространение обсидианов в археологических памятниках Приохотья и Колымы, и местонахождение предполагаемых источников [Grebennikov et al., 2010]

вулканических стекол этого региона (табл. 6.), так и особенности их геохимического состава, характерные для плиоцен-четвертичных вулканических пород Срединного хребта [Попов и др., 2007].

Из всего вышеперечисленного получаем **четвертое защищаемое положение:**

*Полученные впервые K-Ar датировки обсидианов из коренных проявлений и археологических памятников Дальнего Востока и Северо-Востока России дополняют геохронологическую схему развития кайнозойского вулканизма*

Для ограничения района поисков коренных источников обсидиана на границе Чукотки и Колымы нами были продатированы два археологических образца из памятников “Старая Гижига” и “Нижний Коаргычан” – типовые представители двух наиболее распространенных геохимических групп археологического обсидиана в бассейнах Омолона (Колыма) и Гижиги (Приохотье). Полученные датировки обсидианового орудия памятника “Старая Гижига” (обр. Gizhiga-1-2, табл.6) по двум определениям составляет  $5.12 \pm 0.15$  млн. лет. Возраст обсидиана памятника Нижний Коаргычан (обр. Omolon-2-3, табл.6) –  $2.22 \pm 0.22$  млн лет.

Полученные данные позволяют с большой долей уверенности предположить, что коренные источники обсидиана расположены в северной части Срединного хребта Камчатки. На это указывают как результаты датирования

*Камчатки, Приморья, сопредельных районов Кореи и Китая и позволяют разработать стратегию поисков коренных источников археологического обсидиана.*

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработан и использован новый метод измерения микроколичеств изотопов аргона из минералов и горных пород в непрерывном потоке сверхчистого гелия с лазерной системой выделения для калий-аргоновой геохронологии.

Приведены первые результаты датирования К/Аг методом образцов корундоносных пород из двух проявлений Северной Карелии. Получены согласованные результаты по сосуществующим минералам (биотит, амфибол).

Приведены новые данные по изотопному датированию серии вулканических образований Шаварын-Царама, по “валовому” составу пород и мономинеральным фракциям.

Получены новые К-Аг датировки возраста вулканических стекол из коренных появлений и археологических памятников Дальнего Востока и Северо-Востока России – Приморья, Камчатки, Колымы, Чукотки. Калий-аргоновое датирование обсидиановых артефактов проведено впервые. Основные выводы по К-Аг датированию геологических и археологических образцов обсидиана заключаются в следующем:

1. Результаты определения абсолютного возраста обсидиана трахириолитового состава подтвердили сделанные по геохимическим данным выводы [Вулканические стекла..., 2000] о местонахождении коренного источника вулканического стекла этой группы на вулкане Пектусан.

2. Результаты калий-аргонового датирования обсидиановых артефактов из археологических памятников “Самарга” и “Светлая-устье” на севере Приморья позволили значительно сократить ареал поиска местонахождения источника обсидианов среди вулканических структур Восточного Сихотэ-Алиня и выделить близкую им по возрасту вулканическую постройку, в пределах которой, возможно, и расположено проявление вулканических стекол данного геохимического типа.

3. Получены первые К-Аг датировки возраста проявлений обсидианов Ичинского вулканического центра и северной части Срединного хребта Камчатки. Результаты исследования подтверждают сделанные в работе [Леонов и др., 2008] выводы о раннеплиоценовом возрасте кислого вулканизма Срединного хребта Камчатки. Полученные К-Аг датировки обсидиановых артефактов из археологических памятников Камчатки позволили предположить местонахождение источников археологического обсидиана среди одновозрастных

структур Восточной и Южной Камчатки, и Срединного хребта. Полученные датировки обсидианов являются оригинальными и дополняют геохронологическую схему развития неоген-четвертичного вулканизма Камчатки.

4. Впервые определен геологический возраст обсидиановых артефактов из археологических памятников Приохотья, Колымы и Чукотки. Показано, что по возрасту и геохимическому составу они коррелируют с продуктами плиоцен-четвертичного кислого вулканизма Камчатки. Сделано предположение о местонахождении источников изученных обсидиановых артефактов в вулканических постройках Срединного хребта Камчатского полуострова.

Результаты исследований показали возможность продуктивных аналитических исследований по разработанной методике, с использованием минимального количества анализируемого материала (порядка 1-10 мг.). Показано, что разработанный метод может успешно применяться в геологических и геоархеологических исследованиях.

## **СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., **Budnitskiy S.Y.** A continuous flow mass spectrometry technique of argon measurement for K/Ar geochronology // *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2009. v23, Issue 16. Pp. 2403-2410.

Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А., **Будницкий С.Ю.** Метод определения изотопов аргона в непрерывном потоке гелия для К/Ар геохронологии // *Масс-спектрометрия*. Т.6 (4), 2009. С. 205-214.

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., **Budnitskiy S.Y.** A Method for Determining Argon Isotopes in a Continuous Helium Flow for K/Ar Geochronology // *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, Vol. 65, No. 13. Pp. 1347-1355.

Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В.И., **Будницкий С.Ю.**, Веливецкая Т.А. Новые данные по стабильным изотопам минералов корундоносных образований Северной Карелии (Россия) // *ДАН*. 2011, т.439, №1, с. 95-98.

Высоцкий С.В., **Будницкий С. Ю.**, Рассказов С.В., Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А., Карабцов А.А. О сохранности радиогенного аргона в мантийных слюдах *in situ*: датирование глубинных включений палеовулкана Шаварын-Царам, Монголия// *ДАН*. 2011, т.440, №5, с. 674-677.

**Будницкий С.Ю.**, Боровик И.В., Демешко И.В. Применение масс-спектрометра MAT-253 ( Thermo Electron, Германия) для К/Ар геохронологии // *Материалы III Международной конференции по масс-спектрометрии*. Звенигород, Россия. 2007.

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., **Budnitskiy S.Y.** Method for measurement of Ar isotopes in He stream (conflo) for K/Ar geochronology // Goldschmidt Conference Abstracts. Cologne, Germany. 2007.

Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А., **Будницкий С.Ю.** Измерение изотопов Ar методом CF-IRMS для K/Ar геохронологии // 3 СЪЕЗД ВМСО и Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» Москва. 2007.

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., **Budnitskiy S.Y.** Laser CF-MS technique Ar isotopes measurement for K/Ar geochronology // Joint European Stable Isotope Users group Meeting (JESIUM-2008). French Society of Stable Isotopes (SFIS). France, Presqu'île de Giens.

**Budnitskiy S.Y.**, Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A. Method for measurement of Ar isotopes in He stream (conflo) for K/Ar geochronology // 33rd International Geological Congress. Oslo, Norway. 2008.

**Будницкий С.Ю.** , Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А. Новый метод измерения микроколичеств изотопов аргона в непрерывном потоке гелия для калий-аргоновой геохронологии // I Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная памяти академика А.П. Карпинского. Санкт-Петербург. 2009.

**Budnitskiy S.Y.**, Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A. New method for measurement of argon isotopes in helium flow for potassium-argon geochronology // 18<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference. Bremen. Germany .2009.

Сергей Юрьевич Будницкий

НОВАЯ КАЛИЙ-АРГОНОВАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ РЕДКИХ И УНИКАЛЬНЫХ  
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого–минералогических наук