# ГЕОХІМІЯ GEOCHEMISTRY

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.083 УДК 550.93

Л.М. Степанюк, д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, проф., заст. дир. E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; https://orcid.org/0000-0001-5591-5169 Т.І. Довбуш, наук. співроб. E-mail: tetyana.dovbush1@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3512-3313 О.Б. Висоцький, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: alek.vysotsky@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3542-4685 В.М. Бельський, канд. геол. наук., наук. співроб. E-mail: belskyi\_vm@ukr.net; https://orcid.org/0000-0001-7990-1386 О.В. Зюльцле, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: olegzjults@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-6204-2009 Т.Б. Яськевич, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: iaskevych@ukr.net; https://orcid.org/0000-0003-0969-5497 І.М. Котвіцька, наук. співроб. E-mail: irinakotvitska@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-2593-3953 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

## УРАН-СВИНЦЕВА ГЕОХРОНОЛОГІЯ ЗА ТИТАНІТОМ, ПЕРЕВАГИ ТА ОБМЕЖЕННЯ

За допомогою уран-свинцевого ізотопного методу датовано титаніти із гранітоїдів Росинсько-Тікицького мегаблоку Українського щита (середня течія р. Рось, нижче м. Біла Церква) та проаналізовано їхні ізотопні системи, а також ізотопні системи титанітів із кристалічних порід різного генезису: скарнів, гранітів та плагіогранітоїдів Українського щита із літературних джерел. Виявлено, що в датованих титанітах гранітоїдів Росинсько-Тікицького мегаблоку домішковий свинець має аномальний ізотопний склад. Завищення у числових значеннях віку, розрахованих за допомогою методів, які не потребують уведення поправки на звичайний свинець (метод нормалізованих (узгоджених різниць) та за нахилом лінії регресії на графіку в координатах  $^{207}Pb/^{204}Pb-^{206}Pb/^{204}Pb)$  становить до декількох десятків мільйонів років, порівняно з віком, розрахованим за моделлю Аренса-Везерілла. Змодельовано вплив домішкового свинцю аномального ізотопного складу на спотворення розрахованих значень ізотопного віку, за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb. З'ясовано, що входження в ізотопну систему віком 2,0 млрд рр. звичайного свинцю з сучасним ізотопним складом, навіть за співвідношення домішковий свинець до радіогенного свинцю 1:1, призведе до заниження віку за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb лише на 4 млн pp. Значимо більші викривлення (завищення) ізотопного віку обумовить домішковий свинець, в ізотопному складі якого наявний давній (наприклад, на 500 млн рр. давніший за вік кристалізації титаніту) радіогенний свинець. Коли частка домішкового свинцю становить 20 %, завищення віку становить понад 50 млн рр., та досягає 235 млн рр. за співвідношенням 1 : 1 (50 %). Ще завищенішими будуть розраховані за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb числові значення ізотопного віку у випадках, коли домішковий свинець містить радіогенний свинець давнішого віку, навіть за умови меншої його частки в складі домішкового свинцю.

Ключові слова: уран-свинцевий ізотопний вік, граніт, титаніт, Український щит.

Цитування: Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б., Бельський В.М., Зюльцле О.В., Яськевич Т.Б., Котвіцька І.М. Уран-свинцева геохронологія за титанітом, переваги та обмеження. *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 3. С. 83—98. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.83

ISSN 2519-2396. Мінерал. журн. 2022. 44, № 3

Вступ. З метою визначення часу протікання ендогенних геологічних процесів та датування порід в уран-свинцевій ізотопній геохронології найчастіше використовується циркон, меншою мірою уранініт, монацит, титаніт та інші менше поширені урановмісні мінерали. В Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України для датування уран-свинцевим ізотопним методом традиційно використовували циркон, меншою мірою уранініт і монацит. За останні роки ми здійснили декілька спроб визначення ізотопного віку за титанітом. Датовано титаніти із скарнів [5], плагіогранітоїдів Гайсинського блоку [10] та магматичних порід Осницького блоку [9].

Наразі нами визначено уран-свинцевий ізотопний вік титанітів із гранітоїдів Росинсько-Тікицького мегаблоку, поширених у долині р. Рось (нижче м. Біла Церква). Дещо раніше виконано уран-свинцеве ізотопне датування гранітів цього району за цирконом та з'ясовано, що граніти сформувалися у віковому інтервалі 2080—1990 млн рр. тому [6]. Менший віковий інтервал отримано за монацитом для гранітів, розкритих кар'єрами в районі с. Острів (2063,5±1,2 млн рр.) та с. Бовкун (2042,5±8,6 млн рр.) [3].

На жаль, далеко не всі опробувані гранітоїди, зокрема двопольовошпатові, містять акцесорний монацит. Водночас граніти, насамперед плагіогранітоїди, містять у досить великій кількості (понад 100 г/т) титаніт. Водночас титаніт і монацит виявляють вищу ступінь антагонізму. У пробах, в яких виявлено монацит, практично немає титаніту і навпаки.

Циркон в акцесорних кількостях наявний практично в усіх опробуваних кристалічних породах Росинсько-Тікицького мегаблоку, зокрема, середньої течії р. Рось та, незважаючи на його повсюдне поширення, через складну будову частини його кристалів (наявність реліктових ядер) для прецизійного визначення віку традиційним за допомогою уран-свинцевого ізотопного методу за мультизерновими наважками цей мінерал малопридатний.

**Мета роботи**. Проаналізувати придатність титаніту для уран-свинцевого ізотопного датування ендогенних геологічних процесів. Визначити за титанітом час становлення гранітоїдів середньої течії р. Рось.

**Об'єкти та методи дослідження.** Проаналізовано уран-свинцеві ізотопні системи титанітів кристалічних порід Українського щита (УЩ) з літературних джерел [5, 9, 10]. Для цього використали метод Аренса-Везерілла [12, 22] та моделі для розрахунку віку, за якими не вводиться поправка на звичайний свинець — графік в координатах <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb. Параметри лінії регресії розраховано в програмах *Microsoft Excel* та *ISOPLOT* [19].

З метою визначення часу протікання геологічних процесів за допомогою класичного уран-свинцевого ізотопного методу датували мультизернові наважки титаніту із гранодіориту (пр. *RT*-1-4) і порфіроподібного граніту (пр. *RT*-1-1), розкритих кар'єром поблизу с. Острів, та із плагіограніту (пр. *RT*-5-1) і порфіроподібного граніту (пр. *RT*-5-2), поширених в Ольшаницькому кар'єрі.

Для визначення часу формування гранітів вручну під бінокуляром із різних розмірних фракцій відібрано зерна (переважно уламки зерен) титаніту. Методику хімічної підготовки, за якою готувалися зразки для масспектрометричного аналізу, описано в роботах [2, 16]. Для визначення вмісту урану та свинцю використано змішаний <sup>235</sup>U + <sup>206</sup>Pb трасер, для проби титаніту *RT*-1-4 та <sup>235</sup>U+<sup>208</sup>Pb трасер для титанітів з трьох інших проб.

Ізотопні дослідження свинцю та урану виконано на восьмиколекторному масспектрометрі МІ-1201 АТ у мультиколекторному статичному режимі; математичне оброблення експериментальних даних — за допомогою програм *Pb Dat*, *ISOPLOT* [17—19] та *Microsoft Excel*. Похибки визначення віку наведено за 2*σ*. Для перевірки метрологічних характеристик методу використано стандарт циркону ІГМР-1 [1].

**Результати та їхнє обговорення.** *Острівський кар'єр.* Правий берег р. Рось, 0,75 км східніше с. Острів, нижній уступ західного борту.

Кар'єром розкрито товщу амфіболітів, які заміщуються плагіогранітоїдами та прориваються жилами двопольовошпатових порфіроподібних і середньо-дрібнозернистих гранітів, зрідка пегматитів. Контакти амфіболітів з плагіогранітами розпливчасті, поступові типу: діоритоподібна порода — діорит тоналіт.

**Гранодіорит (пр.** *RT***-1-4)**. Західний борт кар'єру, розташований поряд із пробою неяснопорфіроподібного граніту (*RT*-1-6), вік якого за монацитом — 2063,5±1,2 млн рр. [3].

Гранодіорит — сіра, дрібно-середньозерниста порода з гіпідіоморфнозернистою структурою. Мінеральний склад (об'ємні %): плагіоклаз — 60—65, кварц — 10—15, калієвий польовий шпат — 10—15, рогова обманка — 3—5, біотит — ~3, в акцесорних кількостях присутні апатит, титаніт, циркон, магнетит.

Титаніт переважно представлений уламками коричневих кристалів. У зламах окремих кристалів виявляються світліші, до світлокоричневих центральні частини.

Вік визначено за трьома мультизерновими наважками уламків коричневих кристалів немагнітної фракції (1—3) та двома мультизерновими наважками уламків коричневих кристалів II електромагнітної фракції (4—5). Аналітичні результати датування наведено в табл. 1.

Вік титаніту, за верхнім перетином конкордії лінією регресії, розрахованою за даними, наведеними в табл. 1, становить 2022,6±  $\pm$ 7,8 млн рр. й 13  $\pm$  126 млн рр., за нижнім, СКЗВ = 3,3. Зважаючи на порівняно високий уміст звичайного свинцю (відношення <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb менше 1000 і коливається від 523,5 до 779,2), вік також розраховано за використання моделей, які не вимагають введення поправки на звичайний свинець — графік в координатах <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb та метод нормалізованих (узгоджених) різниць [4, 11].

Лінію регресії, що апроксимує розміщення фігуративних точок на графіку в коордиатах  ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  —  ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ , описано рівнянням y = 0,123x + 14,149, коефіцієнт кореляції  $R^2 = 1$ . Нахил ізохрони відповідає віку 2000 млн рр. Вік, розрахований в програмі *ISOPLOT* [19] з урахуванням похибок вимірювання ізотопних співвідношень за нахилом лінії регресії, складає = 1999 ± 37 млн рр.

Вік, розрахований у програмі *Excel* за верхнім перетином конкордії лінією регресії (y = 0.058596x - 0.000004,  $R^2 = 1$ ) у координатах графіка  $\Delta (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})/\Delta (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) - \Delta (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})/\Delta (^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb})$ , становить 2011 млн pp.

Отже, розходження у розрахованих за допомогою різних методів, значеннями віку становить орієнтовно 20 млн pp. (2022,6± ±7,8 млн pp.; 2011 млн pp. та 1999±37 млн pp.) і є такими, що в межах похибки збігаються і можуть бути прийняті як час закриття урансвинцевої ізотопної системи титаніту.

Таблиця 1. Вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю
в титанітах із гранодіориту, Острівський кар'єр, пр. RT-1-4
Table 1. Uranium, lead content and isotopic composition of lead
in titanites from granodiorites, Ostrivsky quarry, sample RT-1-4

م	Вміст, ррт		Ізотопні співвідношення					Вік, млн рр.			D	%	err	Rho
Фракція мінералу	U	Pb	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{\frac{206\text{Pb}_r}{238\text{U}}}{238\text{U}}$	$\frac{{}^{207}\mathrm{Pb}_r}{{}^{235}\mathrm{U}}$	$\frac{{}^{206}\mathrm{Pb}_r}{{}^{238}\mathrm{U}}$	$\frac{\frac{^{207}\mathrm{Pb}_r}{^{235}\mathrm{U}}}$	$\frac{\frac{207}{Pb_r}}{\frac{206}{Pb}}$	D, %	$\frac{{}^{206}Pb}{{}^{238}U}$	$\frac{{}^{207}Pb}{{}^{235}U}$	6/8-7/5
1 2814	213,90	97,074	622,2	6,8695	5,8827	0,39081	6,70209	2127	2073	2019,9	-5,3	1,11	1,15	0,972737
2 2815	123,99	49,169	523,5	6,6596	8,0952	0,35129	6,05269	1941	1983	2028,3	4,3	1,32	1,35	0,981919
3 2816	173,57	71,699	684,1	6,9575	8,0567	0,37033	6,35534	2031	2026	2021,2	-0,5	1,28	1,32	0,975431
4 2817	130,75	43,529	667,4	6,9286	9,3651	0,30233	5,19326	1703	1852	2022,9	15,8	1,13	1,29	0,907325
5 2818	130,95	42,518	779,2	7,0817	11,129	0,30096	5,15808	1696	1846	2018,9	16,0	1,14	1,18	0,976029

П р и м і т к а. Поправку на звичайний свинець уведено за Стейсі та Крамерсом на вік 2020 млн рр. 1 2814 — 3 2816 — мультизернові наважки коричневих кристалів немагнітної фракції; 4 2817 — 5 2818 — мультизернові наважки уламків коричневих кристалів II електромагнітної фракції. Тут і далі <sup>*n*</sup>Pb<sub>*r*</sub> — радіогенний ізотоп (де *n* — 206, 207, 208 відповідно). *D* — дискордантність.

N o t e. The Ordinary Lead Correction was introduced by Stacey and Cramers at the age of 2020 million years. 1 2814 – 3 2816 – multigrain samples of brown crystals of non-magnetic fraction; 4 2817 – 5 2818 – multigrain fragments of fragments of brown crystals of the II electromagnetic fraction. Here and further, "Pb<sub>r</sub> is a radiogenic (where *n* is 206, 207, 208, respectively) isotope. D – discordance.



*Рис. 1.* Острівський кар'єр, східний борт, виходи порфіроподібного граніту (пр. *RT*-1-1), серед плагіогранітоїдів та амфіболітів

*Fig. 1.* Ostrivsky quarry, backboard, porphyry-like granite outcrops (RT-1-1 test), among plagiogranitoids and amphibolites

**Граніт порфіроподібний (пр.** *RT***-1-1)**, східний борт Острівського кар'єру. Становить дискордантне тіло з різкими контактами серед плагіогранітоїдів (рис. 1).

Мінеральний склад (об'ємн. %): калієвий польовий шпат — 28—33, плагіоклаз — 34—38, кварц — 28—32, біотит — ~6. Із акцесорних мінералів виявлено апатит, циркон, титаніт, магнетит. Структура основної маси гранітна, текстура порфіроподібна.

**Титаніт** спостерігається здебільшого в уламках кристалів коричневого до світло-коричневого кольору, прозорих у тонких сколах. Водночас у зламі центральні частини є світлішими (до світло-коричневих), а зовнішні темнішими (до коричневих).

Вік визначено за мультизерновими наважками розмірних фракцій уламків коричневих кристалів. Розмірні фракції отримали за допомогою методу скочування похилою площиною. Результати аналітичних досліджень уран-свинцевої ізотопної системи зазначених наважок титаніту наведено в табл. 2.

Вік титаніту за верхнім перетином конкордії лінією регресії, розрахованою за даними, наведеними в табл. 2, становить 2057,8± ±2,2 млн pp. і  $31\pm40$  млн pp., за нижнім — СКЗВ = 31,1. Навіть за відносно невелику похибку віку титаніту, отриману за верхнім перетином, враховуючи досить великий уміст звичайного свинцю (відношення <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb варіює в межах 256,9—268,4), вік також розраховано з використанням моделей, які не вимагають введення поправки на звичайний свинець — графік в координатах <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb та метод нормалізованих (узгоджених) різниць [4, 11].

Лінія регресії, що апроксимує розміщення фігуративних точок на графіку в координатах <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, описується рівнянням y = 0,1224x + 14,403, коефіцієнт кореляції  $R^2 = 0,9919$ . Нахил ізохрони відповідає віку 1992 млн рр. Вік, розрахова-

Таблиця 2. Уміст урану, свинцю та ізотопний
склад свинцю в титанітах із граніту, Острівський кар'єр, пр. RT-1-1
Table 2. Uranium, lead content and isotopic
composition of lead in granite titanites, Ostrivsky quarry, sample RT-1-1

6/8-7/5
0,9237
0,9814
0,9851
0,9766
0,9703

П р и м і т к а. Поправку на звичайний свинець уведено за Стейсі та Крамерсом на вік 2060 млн рр. 1 2832 — 5 2836 — мультизернові наважки розмірних фракцій уламків коричневих кристалів. Розмірні фракції отримано за допомогою методу скочування похилою площиною.

N o t e. The Ordinary Lead Correction was introduced by Stacey and Kramers at the age of 2,060 million years.  $1\,2832 - 5\,2836 -$  multigrain samples of dimensional fractions of brown crystal fragments. Dimensional fractions were obtained by rolling on an inclined plane.

ний у програмі *ISOPLOT* [19] з урахуванням похибок вимірювання ізотопних відношень, за нахилом лінії регресії, становить 1975±140 млн pp.

Вік, розрахований в програмі *Excel* за верхнім перетином конкордії лінією регресії (y = 0.0534 x - 0.0000008,  $R^2 = 0.9953$ ) у координатах графіка  $\Delta (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) / \Delta (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) - \Delta (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) / \Delta (^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb})$ , становить 2175 млн pp.

Як видно із двох останніх розрахунків, отримано числові значення віку, що відмінні на 200 млн рр., окрім того похибка становить 140 млн рр., що обумовлено досить невеликою варіацією вмісту ізотопа <sup>204</sup>Pb (відношення <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb перебуває в досить вузьких межах 256,9—268,4), а звідси незначною розтяжкою фігуративних точок відповідних ізотопних відношень на обох графіках.

У даному випадку (для титаніту пр. RT-1-1) доречнішим буде датування за допомогою класичного уран-свинцевого ізотопного методу. Тому, на думку авторів, у даному випадку за вік титаніту варто прийняти значення 2057,8±2,2 млн pp., розраховане в координатах графіка Аренса-Везерілла. Тим паче, що ця дата добре узгоджується з урансвинцевим ізотопним віком монациту із граніту, розкритого цим же кар'єром — 2063,5 ± ±1,2 млн pp. [3]. Як буде видно з подальшого викладення матеріалу, навіть додаткові визначення ізотопного складу свинцю в п'яти мультизернових наважках титанітів не набагато зменшили похибку визначення віку на <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb координатах графіку В <sup>206</sup>Рb/<sup>204</sup>Рb (див. табл. 6).

**Ольшаницький кар'єр**, розташований на лівому березі р. Рось, ~1 км на північний захід автомобільного моста (дорога с. Бушево — с. Ольшаниця).

Кар'єром розкриті в основному порфіроподібні граніти, у підлеглій кількості поширені дрібно-середньозернисті рівномірнозернисті біотитові граніти (Ольшаницький масив). Обидва типи гранітів подекуди розсікаються жилами (перші метри) пегматоїдних гранітів. У південній стіні кар'єру серед порфіроподібних гранітів наявні ксеноліти плагіогранітів (рис. 2).

Раніше нами зроблено невдалу спробу продатувати граніти цього кар'єру за допомогою



Рис. 3. Ольшаницький кар'єр, південний борт, фрагмент тіла плагіограніту (пр. *RT*-5-1), розсічений жильними тілами гранітів: *а* — загальний вигляд, *b* — ділянка відбору пр. *RT*-5-1

*Fig.* 3. Olshanytsia quarry, south side, fragment of plagiogranite body (sample RT-5-1) dissected by gra-ite vein bodies: a — general view, b — sampling area RT-5-1



*Рис. 2.* Ольшаницький кар'єр, південний борт. Ксеноліти плагіограніту в порфіроподібному граніті *Fig. 2.* Olshanytsia quarry, south side. Xenoliths of plagiogranite in porphyry-like granite

уран-свинцевого ізотопного методу за цирконом [6]. Як виявилося, ймовірно, через наявність у деяких кристалах циркону реліктів (ядер) древніших цирконів, отримані результати не можна інтерпретувати в рамках моделі Аренса-Везерілла, оскільки ізотопні системи різних фракцій циркону мають складнішу, ніж двостадійна, історію розвитку. Вік, за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb варіює в досить широких межах 2112—2036 млн рр.

Уран-свинцевий ізотопний вік циркону із біотитового великозернистого великопорфіробластичного граніту цього ж кар'єру — 1990±6 млн рр. [6].

Плагіограніт (пр. *RT*-5-1), південний борт Ольшаницького кар'єру (рис. 3). Плагіограніт — сіра дрібно-середньозерниста, практично масивна порода з гіпідіоморфнозернистою структурою. Мінеральний склад (об'ємн. %): плагіоклаз — 50—55, кварц — 30—35, калієвий польовий шпат — 3—4, біотит — ~8, рогова обманка — 1—2. В акцесорних кількостях присутні апатит, титаніт, циркон, магнетит.

Титаніт спостерігається у вигляді уламків вишневих до темно-вишневих кристалів, що добре просвічуються в тонких сколах.

Вік визначали за трьома мультизерновими наважками розмірних фракцій уламків вишневих і темно-вишневих кристалів немагнітної фракції та трьома мультизерновими наважками розмірних фракцій уламків таких же кристалів І електромагнітної фракції. Розмірні фракції отримано за допомогою скочування похилою площиною. Результати аналітичних досліджень уран-свинцевої ізотопної системи наважок наведено в табл. 3.

Вік титаніту за верхнім перетином конкордії лінією регресії, розрахованою за даними з табл. 3, становить 2056,4±8,9 млн рр. i -75±190 млн рр., за нижнім — СКЗВ — 3,9. Незважаючи на відносно невелику похибку віку титаніту, отриману за верхнім перетином, враховуючи досить великий уміст звичайного свинцю (відношення <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb варіює в межах 141,1-240,9) ми виконали перевірку впливу кількості звичайного свинцю на вік, розрахований за ізотопним відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb. Унаслідок виявлено позитивну кореляцію ( $R^2 = 0,732$ ) між поширеністю ізотопа <sup>204</sup>Pb, нормованою на загальний уміст свинцю та урану (<sup>204</sup>Pb × Pb/U) та числовими значеннями віку, розрахованими за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, що може свідчити про аномальний ізотопний склад звичайного свинцю. Тому вік розрахували з використанням моделей, які не вимагають уведення поправки на звичайний свинець — графік в координатах <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb та метод нормалізованих (узгоджених) різниць [4, 11].

Лінія регресії, що апроксимує розміщення фігуративних точок на графіку в координа-

Таблиця 3. Уміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в титанітах із тоналіту, Ольшаницький кар'єр, пр. *RT*-5-1 *Table 3.* Uranium, lead content and isotopic composition of lead in titanites from tonalite, Olshanytskyi quarry, sample RT-5-1

بە	Вміст, ррт		Ізотопні співвідношення						Вік, млн рр.			%	err	Rho
Фракція мінералу	U	Pb	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{\frac{206}{Pb}}{\frac{207}{Pb}}$	$\frac{\frac{206}{Pb}}{\frac{208}{Pb}}$	$\frac{\frac{206}{Pb_r}}{\frac{238}{U}}$	$\frac{{}^{207}\mathrm{Pb}_r}{{}^{235}\mathrm{U}}$	$\frac{\frac{206\text{Pb}_r}{238}\text{U}}$	$\frac{\frac{207}{Pb_r}}{\frac{235}{U}}$	$\frac{{}^{207}\mathrm{Pb}_r}{{}^{206}\mathrm{Pb}}$	D, %	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	6/8-7/5
1 2820	170,09	117,72	151,8	4,6596	1,1504	0,34557	6,0880	1913	1989	2067,5	-7,5	1,18	1,57	0,81677
2 2821	153,11	110,01	151,2	4,6564	1,1315	0,35614	6,2634	1964	2013	2064,5	-4,9	1,12	1,24	0,926521
3 2822	179,20	138,00	141,1	4,5202	1,0922	0,37176	6,5506	2038	2053	2067,9	-1,5	1,14	1,23	0,939966
4 2823	174,82	114,25	186,4	5,0566	1,2443	0,34692	6,0748	1920	1987	2056,9	-6,7	1,12	1,15	0,977864
5 2824	162,72	106,75	240,9	5,5084	1,3415	0,36914	6,4541	2025	2040	2054,2	-1,4	1,17	1,19	0,984021
6 2825	163,02	96,096	171,6	4,8936	1,2567	0,310782	5,4643	1745	1895	2064,1	-15,5	1,19	1,23	0,974696

П р и м і т к а. Поправку на звичайний свинець уведено за Стейсі та Крамерсом на вік 2060 млн рр. 1 2820 — 3 2822 — мультизернові наважки розмірних фракцій уламків вишневих і темно-вишневих кристалів немагнітної фракції; 4 2823 — 6 2825 — мультизернові наважки розмірних фракцій уламків вишневих і темно-вишневих і темно-вишневих і темно-вишневих і темно-вишневих кристалів І електромагнітної фракції.

N o t e The Ordinary Lead Correction was introduced by Stacey and Kramers at the age of 2,060 million years. 1 2820 - 3 2822 - multigrain samples of dimensional fractions of fragments of cherry and dark cherry crystals of non-magnetic fraction; 4 2823 - 6 2825 - multigrain samples of dimensional fractions of fragments of cherry and dark cherry and dark cherry crystals of the first electromagnetic fraction.

тах  ${}^{207}$ Pb/ ${}^{204}$ Pb —  ${}^{206}$ Pb/ ${}^{204}$ Pb, описується рівнянням y = 0,1253x + 13,535, коефіцієнт кореляції  $R^2 = 1$  (розраховано в програмі *Excel*). Нахил ізохрони відповідає віку 2033 млн рр. Вік, розрахований у програмі *ISOPLOT* [19] з урахуванням похибок вимірювання ізотопних відношень за нахилом лінії регресії, становить 2034 ± 16 млн рр.

Вік, розрахований у програмі *Excel* за верхнім перетином конкордії лінією регресією (y = 0.058008x - 0.0000005,  $R^2 = 1$ ) у координатах графіка  $\Delta ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})/\Delta ({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}) - \Delta ({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})/\Delta ({}^{235}\text{U}/{}^{204}\text{Pb})$ , становить 2029 млн pp.

Отже, розходження у розрахованих різними методами значеннями віку становить понад 30 млн рр. ( $2056,4\pm8,9$ ; 2033;  $2034\pm17$  та 2029 млн рр.). Незважаючи на значимо меншу похибку визначення віку, розраховану в координатах графіка Аренса-Везерілла, на наш погляд, за вік титаніту варто прийняти 2034 ± 17 млн рр.

**Граніт порфіроподібний (пр.** *RT***-5-2)**, Ольшаницький кар'єр, південний борт (рис. 4). Граніт — рожево-сіра порода з порфіроподібною текстурою.

Мінеральний склад (об'ємн. %): калієвий польовий шпат — 30—34, плагіоклаз — 32—35, кварц — 30—35, біотит — менше 5. Із ак-



Рис. 4. Ольшаницький кар'єр, південний борт, виходи порфіроподібного граніту, орієнтовно 10 м східніше фрагмента (рис. 3). Ділянка відбору пр. *RT*-5-2

*Fig.* 4. Olshanytsia quarry, south side, porphyry-like granite outcrops, approximately 10 m east from fragment (Fig. 3). Sampling area RT-5-2

цесорних мінералів встановлено апатит, циркон, титаніт, магнетит. Структура основної маси гіпідіоморфнозерниста, текстура порфіроподібна.

Титаніт спостерігається у вигляді уламків коричневих та темно-коричневих кристалів. В уламках деяких кристалів центральні частини дещо світліші до світло-коричневих.

Вік визначено за трьома мультизерновими наважками розмірних фракцій коричневих і

Таблиця 4. Уміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в титанітах із порфіроподібного граніту, Ольшаницькийкар'єр, пр. *RT*-5-2 *Table 4.* The content of uranium, lead and the isotopic composition of lead in titanites from porphyritic granite, Olshanytskyquarry, sample *RT*-5-2

Фракція	Вміст	r, ppm		Ізотопн	іні співвідношення				Вік, млн рр.				%	err	Rho
міне- ралу	U	РЬ	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{{}^{206}\text{Pb}_r}{{}^{238}\text{U}}$	$\frac{\frac{207}{Pb_r}}{\frac{235}{U}}$	$\frac{{}^{206}\mathrm{Pb}_r}{{}^{238}\mathrm{U}}$	<sup>207</sup> Pb <sub>r</sub> <sup>235</sup> U	$\frac{{}^{207}\mathrm{Pb}_r}{{}^{206}\mathrm{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	D, %	$\frac{\frac{206\text{Pb}_r}{238}\text{U}}$	$\frac{\frac{207}{Pb_r}}{\frac{235}{U}}$	6/8-7/5
1 2826	83,761	48,257	183,9	5,0607	1,8299	0,35115	6,0918	1940	1989	2040,4	±4,6	-4,9	1,18	1,22	0,97715
2 2827	97,169	69,841	121,9	4,2355	1,3504	0,36829	6,5010	2021	2046	2071,0	±4,4	-2,4	1,26	1,29	0,98132
3 2828	122,82	94,425	108,6	4,0005	1,2206	0,36961	6,5610	2028	2054	2080,9	±4,6	-2,6	1,17	1,21	0,97639
4 2829	137,61	67,617	292,0	5,8534	2,2663	0,33501	5,8050	1863	1947	2038,3	±1,6	-8,6	1,36	1,37	0,99794
5 2830	124,68	72,814	182,2	5,0208	1,7127	0,34765	6,0783	1923	1987	2054,1	±1,9	-6,4	1,18	1,19	0,99570
6 2831	161,00	286,80	53,8	2,6314	0,68185	0,51934	9,8592	2696	2422	2198,3	±6,5	22,7	1,13	1,2	0,95122

П р и м і т к а. Поправку на звичайний свинець уведено за Стейсі та Крамерсом на вік 2090 млн рр. 1 2826 — 3 2828 — мультизернові наважки розмірних фракцій коричневих і темно-коричневих кристалів немагнітної фракції; 4 2829 — 6 2831 — мультизернові наважки розмірних фракцій переважно темно-коричневих кристалів II електромагнітної фракції.

N o t e. The Ordinary Lead Correction was introduced by Stacey and Kramers at the age of 2,090 million years. 1 2826 — 3 2828 — multigrain samples of dimensional fractions of brown and dark brown crystals of non-magnetic fraction; 4 2829 — 6 2831 — multigrain samples of dimensional fractions, mainly dark brown crystals of the second electromagnetic fraction.

темно-коричневих кристалів не магнітної фракції та за трьома мультизерновими наважками розмірних фракцій переважно темно-коричневих кристалів II електромагнітної фракції. Розмірні фракції отримано скочуванням похилою площиною. Результати аналітичних досліджень уран-свинцевої ізотопної системи наважок наведено в табл. 4.

Вік титаніту із граніту за верхнім перетином конкордії лінією регресії, розрахованою за даними, наведеними в табл. 4, становить 2093 ± 13 млн pp. і 744 ± 112 млн pp., за нижнім — СКЗВ — 6,2. Характерно, що і для титанітів граніту проявляється позитивна кореляція ( $R^2 = 0.9473$ ) між нормованою на загальний уміст свинцю та урану поширеністю ізотопа <sup>204</sup>Pb (<sup>204</sup>Pb × Pb/U) та числовими значеннями віку, розрахованими за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb. Окрім того, титаніти ще більшою мірою збагачені звичайним свинцем (відношення <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb варіює в межах 53,8—292,0), що, зважаючи на можливий аномальний його ізотопний склад, обумовлює для розрахунку віку необхідність застосування моделей, які не вимагають уведення поправки на звичайний свинець — графік в координатах <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb та метод нормалізованих (узгоджених) різниць [4, 11].

Лінію регресії, що апроксимує розміщення фігуративних точок на графіку в координатах <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, описано рівнянням y = 0,1236x + 13,732, коефіцієнт кореляції  $R^2 = 1$  (програма *Excel*). Нахил ізохрони відповідає віку 2009 млн рр. Вік, розраховано в програмі *ISOPLOT* [19] з урахуванням

Таблиця 5. Зведені результати розрахунків за допомогою різних методів ізотопного віку титанітів із кристалічних порід Українського щита, млн pp. *Table 5.* Summary of results of calculations by different methods of isotopic age (million years) of titanites from crystalline rocks of the Ukrainian Shield

Польовий номер проби	Порода	Кіль- кість ана- лізів	Модель Аренса- Везерілла [12, 22]	Середнє зважене, за <sup>207</sup> РЬ/ <sup>206</sup> РЬ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb — <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb Ezcel <sup>1</sup>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb — <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb Izoplot [19] <sup>2</sup>	Метод нормалі- зованих різниць [11] <sup>1</sup>	<sup>206</sup> Pb <sup>204</sup> Pb	Дже- рело
RT-1-1	Граніт порфіро- подібний	5 10	2057,8±2,2			$1975 \pm 140$ $2042 \pm 38$	2175	256,9—268,4 158,0—268,4	
RT-1-4	Гранодіо- рит	5	2022,6±7,8		2000	$1999 \pm 37$	2011	523,5—779,2	
RT-5-1	Плагіо- граніт	6 10	2056,4±8,9	—	2033	$2034 \pm 16$ $2021 \pm 11$	2029	141,1—240,9 120,9—240,9	
RT-5-2	Граніт порфіро- подібний	6 11	2093±13	_	2009	$2009 \pm 17$ $2015 \pm 8,8$	1998	53,8—292,2 53,8—292,2	
11/19	Тоналіт	6 7	2005,8±2,9	2004,9±1,5	2009	$2008 \pm 14$ $2003 \pm 12$		395,0—742,4 395,0—742,4	[10]
85c/82	Скарн	5	$2084 \pm 1122$	2042,8±3,7	2049	$2048 \pm 75$		825—1220	[5]
260	Скарн	5	1989,4±4,3	$1988 \pm 1,2$	1990	$1990 \pm 45$		556,5-829,9	[5]
C-164-2	Скарн	5	2050,7±4,8	2049,3±2,0	2056	$2068 \pm 800$		494,4—521,5	*
OC-2-b	Габро	4	$1982 \pm 11$	1982,9±7,8	1974	$1975 \pm 14$		134,5—379,8	[9]
OC-5-b	Гранодіо- рит	4	1972,4±3,9	1972,8±3,3	1950	$1939\pm97$		362,5—449,5	[9]
OC-6-b	Діорит	4	$1984\pm85$	$1985 \pm 15$	1980	$1974 \pm 33$	1985	159,6—304,8	[9]

П р и м і т к а. <sup>1</sup>За нахилом лінії регресії, без урахування похибок вимірювання ізотопних відношень. <sup>2</sup>За нахилом лінії регресії, з урахуванням похибок вимірювання ізотопних відношень. \* Колекція В.О. Сьомки, неопубліковані дані.

N o t e. <sup>1</sup> By the slope of the regression line, without taking into account the measurement errors of isotopic ratios. <sup>2</sup> By the slope of the regression line, taking into account the measurement errors of isotopic ratios. \*Collection of V.O. Syomka, unpublished data.

похибок вимірювання ізотопних відношень за нахилом лінії регресії (y = 0,12365x + 13,7647), складає  $2009 \pm 10$  млн pp.

Вік, розрахований в програмі *Excel* за верхнім перетином конкордії лінією регресією (y = 0,059039x + 0,000002,  $R^2 = 0,9999$ ), у координатах графіка  $\Delta (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) / \Delta (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) - \Delta (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) / \Delta (^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb})$ , становить 1998 млн pp.

Отже, і для титаніту із граніту (пр. *RT*-5-2) отримано ще більші розходження (понад 90 млн рр.) у розрахованих різними методами значеннями віку (2093 ± 13; 2009; 2009 ± 10 та 1998 млн рр.) (табл. 5). Враховуючи велику позитивну кореляцію ( $R^2 = 0,9473$ ) між нормованою на загальний вміст свинцю та урану поширеністю ізотопа <sup>204</sup>Pb (<sup>204</sup>Pb× × Pb/U) та числовими значеннями віку, розрахованими за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, за вік титаніту автори приймають вік 2009 ± ± 10 млн рр.

Постає запитання, наскільки є можливим удревнення віку через аномальний ізотопний склад домішкового свинцю, за яких умов і наскільки великим є можливе спотворення віку, розрахованого за відношенням <sup>207</sup>Pb/ <sup>206</sup>Pb. Для оцінки впливу на ізотопний вік (за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb) домішкового свинцю аномального ізотопного складу, ми змоделювали ряд можливих ситуацій. Водночас ми виходили з реально можливих співвідношень між кількістю радіогенного та домішкового свинцю в урановмісних мінералах.

Ситуація 1. У мінерал віком 2,06 млрд рр., у зоні гіпергенезу увійшов домішковий свинець \* з сучасними, за Стейсі та Крамерсом [20], ізотопними співвідношеннями: <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — 18,700, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — 15,628 і <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — 38,630, що загалом можливо для метаміктизованих кристалів циркону. Для визначення віку за ізотопним відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, поправку на звичайний свинець уведено на вік 2,0 млрд рр. <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — 15,159; <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — 15,192 між величиною спотворення віку за ізотопним відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb та кількістю домішкового свинцю в загальній кількості свинцю в ізотопній сис-



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

Fig. 5. Dependence between the share in the total mass of lead of impurity lead with anomalous isotopic composition and the amount of age distortion. Line 1 - 1impurity lead has an isotopic composition that Stacey and Kramers [20] corresponds to modern ordinary lead. Line 2 is anomalous lead corresponding to a 1:9 mixture of radiogenic lead in which  ${}^{207}Pb_{rad}/{}^{206}Pb_{rad} = 0.15$  and ordinary lead with isotopic composition, which according to [20] was 2.0 billion years old. Line 3 is anomalous lead corresponding to a mixture of 1:9 radiogenic lead in which  ${}^{207}Pb_{rad}/{}^{206}Pb_{rad} = 0.20$  and ordinary lead with isotopic composition, which according to [20] was 2.0 billion years old. Line 4 is anomalous lead corresponding to a 1:9 mixture of radiogenic lead in which  ${}^{207}Pb_{rad}/{}^{206}Pb_{rad} = 0.25$  and ordinary lead with isotopic composition, which according to [20] was 2.0 billion years old. Line 5 is an impurity lead with an isotopic composition that, according to [20], corresponds to ordinary lead, 2.5 billion years old

темі демонструє рис. 5, лінія 1. Як показали розрахунки, виникає заниження віку, яке за співвідношенням 1 : 1 домішковий свинець

<sup>\*</sup> Для не метаміктних мінералів (наприклад, монацит) реалістичнішим є забруднення свинцем із реактивів.

до радіогенного свинцю, вік якого становить 2059 млн pp., становить лише 4 млн pp.

Ситуація 2. Під час кристалізації мінералу 2059 млн рр. тому в його структуру чи у вигляді мінеральної домішки увійшов звичайний свинець з ізотопним складом, за Стейсі і Крамерсом [20], на вік 2,5 млрд рр.: <sup>206</sup>Pb/ <sup>204</sup>Pb — 14,088; <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — 14,870 i <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb — 33,780. Залежність між величиною спотворення віку за ізотопним відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb та кількістю домішкового свинцю загальною кількістю свинцю в ізотопній системі демонструє рис. 5, лінія 5. У цьому випадку завищення віку, розрахованого за відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, навіть, коли частка домішкового свинцю становить усього 20 %, понад 50 млн рр. або 235 млн рр. за співвідношення 1 : 1 (50 %).

**Ситуація 3.** У момент кристалізації мінералу 2059 млн рр. тому було захоплено домішковий свинець ( $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb = 20,745;  $^{207}$ Pb/ $^{204}$ Pb = 16,030;  $^{208}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 35,725), ізотопний склад якого відповідав суміші 1:9 радіогенного свинцю з ізотопним відношенням  $^{207}$ Pb<sub>rad</sub>/ $^{206}$ Pb<sub>rad</sub> = 0,15 ( $^{204}$ Pb = 0,000;  $^{206}$ Pb = = 76,000;  $^{207}$ Pb = 11,400;  $^{208}$ Pb = 12,600) та звичайного, з ізотопними співвідношеннями  $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 15,159;  $^{207}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 15,192;  $^{208}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 34,799, який за Стейсі та Крамерсом [20], відповідав віку 2,0 млрд рр.

Залежність між величиною спотворення віку за ізотопним відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb та кількістю домішкового свинцю загальною кількістю свинцю в ізотопній системі демонструє рис. 5, лінія 2. Розрахунки свідчать, що за частки аномального свинцю загальною масою свинцю 50 % (співвідношення домішковий свинець — радіогенний свинець 1 : 1), відбувається завищення віку на 30 млн рр.

Ситуація 4. У момент кристалізації мінералу 2059 млн рр. тому було захоплено домішковий свинець ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 20,745$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 16,309$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb - 35,446$ ), ізотопний склад якого відповідав суміші 1:9 радіогенного свинцю з ізотопним відношенням  $^{207}Pb_{rad}/^{206}Pb_{rad} = 0,2$  ( $^{204}Pb = 0,000$ ;  $^{206}Pb = 76,000$ ;  $^{207}Pb = 15,200$ ;  $^{208}Pb = 8,800$ ) та звичайного, з ізотопними співвідношеннями  $^{206}Pb/^{204}Pb - 15,159$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb - 15,192$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb - 34,799$ , який, за Стейсі та Крамерсом [20], відповідав віку 2,0 млрд рр.

Залежність між величиною спотворення віку за ізотопним відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb та кількістю домішкового свинцю загальною кількістю свинцю в ізотопній системі демонструє рис. 5, лінія 3. За розрахунками завищення віку (співвідношення домішковий свинець до радіогенного 1:1) становить 95 млн pp.

Ситуація 5. У момент кристалізації мінералу 2059 млн рр. тому було захоплено домішковий свинець ( $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb = 20,598;  $^{207}$ Pb/ $^{204}$ Pb = 16,55;  $^{208}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 35,350), ізотопний склад якого відповідав суміші 1:9 радіогенного свинцю з ізотопним відношенням  $^{207}$ Pb<sub>rad</sub>/ $^{206}$ Pb<sub>rad</sub> = 0,25 ( $^{204}$ Pb = 0,000;  $^{206}$ Pb = = 74,000;  $^{207}$ Pb = 18,500;  $^{208}$ Pb = 7,500) та звичайного, з ізотопними співвідношеннями  $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 15,159;  $^{207}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 15,192;  $^{208}$ Pb/ $^{204}$ Pb — 34,799, який за Стейсі та Крамерсом [20], відповідав віку 2,0 млрд рр.

Залежність між величиною спотворення віку за ізотопним відношенням <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb та кількістю домішкового свинцю загальною кількістю свинцю в ізотопній системі демонструє рис. 5, лінія 4. За розрахунками завищення віку (співвідношення домішковий свинець до радіогенного 1:1) становить 155 млн pp.

Отже, вплив домішкового свинцю на розраховані значення віку за ізотопним відношенням  $^{207}$ Pb/ $^{206}$ Pb за певних умов може становити десятків і навіть декількох сотень мільйонів років. Особливо актуальною ця проблема є для мінералів, споріднених до свинцю і в яких, незважаючи на порівняно високий уміст материнських ізотопів (U, Th) частка домішкового свинцю є значною. Тим актуальнішою є ця проблема під час інтерпретації результатів дослідження ізотопних систем мінералів з низьким вмістом урану. Очевидно, що до таких мінералів варто віднести титаніт, ортит, апатит.

Узагальнені результати перерахунків даних уран-свинцевого ізотопного датування титанітів із різних порід Українського щита, виконані за допомогою різних методів, наведено в табл. 5. Аналіз табл. 5 свідчить, що ізотопні системи титанітів із деяких порід не можна інтерпретувати в рамках моделі Аренса-Везерілла, оскільки домішковий свинець у них має аномальний ізотопний склад. Характерно, що ізотопні системи титанітів з меншим вмістом домішкового свинцю

Titanite fraction	$\frac{\frac{206}{204}Pb}{204}Pb$	σ	$\frac{\frac{207}{Pb}}{^{204}Pb}$	σ	Rho	Age					
					RT-5-1						
3 822 1 820 2 821 6 825 4 823 5 824	141.1 151.8 151.2 171.6 186.4 240.9	0.5 1.2 0.6 0.4 0.38 0.44	31,215 32,578 32,471 35,066 36,863 43,733	0.6 1.3 0.7 0.5 0.4 0.5	0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99	Model 1 Solution (±95 %-conf.) on 6 points Age = 2034 ± 16 Ma MSWD = 0.35	Model 1 Solution ( $\pm 95$ %-conf.) on 10 points Age = 2021 $\pm$ 11 Ma				
2848 2849 2850 2851	120.9 133.6 151.8 160.8	0.25 1.0 0.4 0.2	28,764 30,337 32,669 33,710	0.3 1.2 0.5 0.3	0.99 0.99 0.99 0.99		w. decay-consterrs: (±12 Ma) MSWD = 0.95				
	1	1			RT-5-2		1				
4 829 1 826 5 830 2 827 3 828 6 831	292.0 183.9 182.2 121.9 108.6 53.80	0.17 0.4 0.14 0.24 0.22 0.13	49.89 36.34 36.29 28.78 27.15 20.45	0.2 0.5 0.2 0.3 0.3 0.2	0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99	Model 2 Solution $(\pm 95 \%$ -conf.) on 6 points Age = 2009 ± 17 Ma MSWD = 6.3	Model 2 Solution ( $\pm 95$ %-conf.) on 11 points Age = 2015 $\pm 8.8$ Ma				
2853 2854 2855 2856 2857	90.50 102.8 222.4 207.4 272.5	0.08 0.08 0.7 0.21 0.8	24.876 26.396 41.284 39.412 47.554	0.1 0.1 0.8 0.3 0.9	0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99		w. decay-consterrs: (±11 Ma) MSWD = 7.6				
					11/19						
1 722 2 723 3 724 4 725 5 726 6 729 2840	453.9 742.4 735.3 395.0 714.3 675.9 626.6	0.4 2.0 1.7 0.5 2.4 0.8 0.5	69.097 104.72 104.02 61.920 101.36 96.600 90.325	0.6 2.2 1.9 0.7 2.7 1.1 0.6	0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99	Model 1 Solution (±95 %-conf.) on 6 points Age = 2008 ± 14 Ma MSWD = 0.20	Model 1 Solution $(\pm 95 \%$ -conf.) on 7 points Age = 2003 ± 12 Ma w. decay-consterrs: $(\pm 13 Ma)$ MSWD = 0.52				
					RT-1-1						
$ \begin{array}{r} 1 832 \\ 2 833 \\ 3 834 \\ 4 835 \\ 5 836 \\ \hline 2841 \\ 2842 \\ 2844 \\ 2845 \\ 2846 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} 258.06\\ 259.00\\ 256.90\\ 268.39\\ 264.00\\ \hline\\ 257.5\\ 158.0\\ 260.9\\ 256.3\\ 260.4\\ \end{array}$	$ \begin{array}{c} 1.1\\ 0.5\\ 0.44\\ 0.6\\ 0.8\\ 0.5\\ 2\\ 0.3\\ 1.1\\ 0.34\\ \end{array} $	46.004 46.081 45.816 47.202 46.799 45.825 33.264 46.312 45.737 46.133	$ \begin{array}{c} 1.1\\ 0.5\\ 0.44\\ 0.6\\ 0.8\\ 0.6\\ 0.3\\ 0.4\\ 1.2\\ 0.4\\ \end{array} $	0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99 0.99	Model 1 Solution (±95 %-conf.) on 5 points Age = 1975 ± 140 Ma MSWD = 1.15	Model 1 Solution (±95 %-conf.) on 10 points Age = 2042 ± 38 Ma MSWD = 1.8				

### Таблиця 6. Ізотопний склад свинцю в титанітах із кристалічних порід Українського щита Table 6. Isotopic composition of lead in titanites from crystalline rocks of the Ukrainian Shield

П р и м і т к а. Наважки титаніту, позначено як 1 2822 — із результатів уран-свинцевого ізотопного датування (табл. 1—4), та позначено як 2848 — визначено лише ізотопний оклад свинцю. Вік визначено за допомогою програми [19].

N o t e. Titanium samples marked as 1 2822 — taken from the results of uranium-lead isotope dating (Tables 1-4), and as 2848 — determined only the isotopic salary of lead. Age was determined using the program [19].



Рис. 6. Графік у координатах  ${}^{206}\text{Pb}_r/{}^{208}\text{Pb}_r$  — U (%) для титанітів із кристалічних порід Українського щита: Ряд 1 — діорит (пр. ОС-6-В) Осницький блок [9]; Ряд 2 — гранодіорит (пр. *RT*-1-4) Острівський кар'єр; Ряд 3 — плагіограніт (пр. *RT*-5-1) Ольшаницький кар'єр; Ряд 4 — граніт (пр. *RT*-5-2), там само; Ряд 5 — кварцовий діорит (пр. 11/19) [10]; Ряд 6 — вапнисті ендоскарни Корвінської ділянки (пр. 85с/82); Ряд 7 — магнезіальні скарни Кочерівської ділянки (пр. 260) [5]; Ряд 8 — скарн (пр. С-164/4-2) (колекція В. Сьомки, неопубліковані дані); Ряд 9 — гранодіорит (пр. 0С-5-*b*); Ряд 10 — габро (пр. ОС-2-*b*) [9]; Ряд 11 — граніт (пр. *RT*-1-1), Острівський кар'єр

*Fig.* 6. Graph in coordinates  $^{206}\text{Pb}_{1}/^{208}\text{Pb}_{r}$  — U (%) for titanites from crystalline rocks of the Ukrainian Shield: Row 1 — diorite (sample OC-6-B) Osnitsky block [9]; Row 2 — granodiorite (sample RT-1-4) Ostrivsky quarry; Row 3 — plagiogranite (sample RT-5-1) Olshanytsia quarry; Row 4 — granite (sample RT-5-2), ibid; Row 5 — quartz diorite (sample 11/19) [10]; Row 6 — calcareous endoscars of the Corvin area (sample 85c/82); Row 7 — magnesian skarns of the Kocheriv area (sample 260) [5]; Row 8 — skarn (sample C-164/4-2) (collection of V. Syomka, no published data); Row 9 granodiorite (sample OC-5-b); Row 10 — gabbro (sample OC-2-b) [9]; Row 11 — granite (sample RT-1-1), Ostrivsky quarry

(<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb > 300) краще відповідають моделі Аренса-Везерілла (табл. 5). Окрім того, є очевидним, що для деяких титанітів, наприклад, проби 11/19, ОС-2-b, ОС-6-b (табл. 5), не обов'язково визначати вміст урану та свинцю, а визначити лише ізотопний склад свинцю, а зекономлені ресурси використати для визначення ізотопного складу свинцю для більшої кількості наважок титаніту, що ми зробили для титанітів із деяких гранітоїдів (табл. 5). Водночас, як зауважено, у деяких випадках, наприклад титаніти пр. *RT*-1-1, через незначну варіацію вмісту <sup>204</sup>Pb навіть додаткові визначення ізотопного складу не набагато знизили похибку (див. табл. 5, 6). В останньому випадку доцільнішим є датування за допомогою класичного уран-свинцевого ізотопного методу.

Як можна побачити з табл. 5, застосування додавання ще декількох аналізів практично не змінює числове значення ізотопного віку, за винятком пр. RT-1-1 (з 1975±140 млн рр. на 2042±38 млн рр. (див. табл. 6), хоча за великим розрахунком у межах похибки вік відмінний незначно. Водночас суттєво, майже удвічі, зменшується похибка, наприклад, у пр. RT-5-2.

Отже, для титанітів із гранітоїдів, розкритих двома кар'єрами, розташованими на невеликій відстані (менше 15 км), отримано числові значення віку, що значимо є меншими за вік монацитів із граніту, відслоненого одним із цих кар'єрів (2063,5 ± 1,2 млн рр. [3]).

Це можна пояснити тим, що закриття U-Pb ізотопної системи титаніту оцінюється в 650—700 °С [13, 14], що значно нижче температури закриття ізотопної системи монациту. Окрім того, у деяких випадках зроблено припущення, що ця температура є ще нижчою ~500-600 °С, що пояснюється невідповідністю температури закриття ізотопної системи мінералу та умовами метаморфізму [15, 21]. Водночас значні розходження у віці титанітів із гранітів (гранодіорит — граніт та плагіограніт — граніт), поширених навіть у межах одного кар'єру, не дає змоги розглядати температуру як єдиний фактор, що впливає на умови закритості уран-свинцевої ізотопної системи титаніту, оскільки титаніти обох проб гранітоїдів, що відібрано в межах одного кар'єру, перебували за одних РТумов. Це наводить на думку, що ще одним із таких факторів може бути хімічний склад самого титаніту (насамперед вплив домішкових елементів), оскільки в породах різного складу (граніт і плагіограніт) у структуру цього мінералу могли увійти (ізоморфно чи у вигляді неструктурних домішок) різні елементи.

У всякому разі на рис. 6, який певною мірою є відображенням співвідношення урану до торію в титанітах, винесені фігуративні

Таблиця 7. Результати визначення ізотопного складу стронцію в апатитах гранітоїдів середньої течії р. Рось, Росинсько-Тікицький мегаблок Table 7. The results of determining the isotopic composition of strontium in the apatites of the granitoids of the middle reaches of the Ros' river, Ros'-Tikych megablock

Польовий номер проби	Порода	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	±σ	ε <sub>Sr</sub>
RT-1-1	Граніт порфіроподібний	0,70822	±0,00007	84,7
RT-1-4	Гранодіорит	0,70680	$\pm 0,00008$	64,5
RT-1-5	Плагіограніт	0,70769	±0,00009	77,2
<i>RT-1-6</i>	Граніт дрібно-середньозернистий	0,77940	±0,00020	1098,3
	неяснопорфіроподібний			
RT-5-1	Плагіограніт	0,70810	±0,00010	83,0
RT-5-2	Граніт порфіроподібний	0,71290	$\pm 0,00040$	151,4
RT-6-1	Граніт середньо-дрібнозернистий	0,71863	±0,00010	233,0

П р и м і т к а. <br/>  $\epsilon_{\rm Sr}$  — розраховано на вік 2060 млн рр.

N o t e.  $\epsilon_{Sr}$  — is designed for an age of 2060 million years.

точки титанітів із різних типів порід Українського щита. Із наведеного графіку добре видно, що титаніти із різних за складом порід утворюють виокремлені поля, що, напевно, зумовлено не лише їхнім генезисом, а для гранітоїдів насамперед складом родоначальної магми. Водночас найбільший розкид (як за вмістом урану, так і торію) мають титаніти гранодіориту (пр. *RT*-1-4) із Острівського кар'єру, що, можливо, зумовлено полігенною природою як силікатного розплаву (корова речовина з привнесеним мантійним флюїдом чи навпаки), на що певною мірою вказує ізотопний склад стронцію в апатитах (табл. 7). Вік титаніту із цього гранодіориту набагато менший, як за вік монациту (2063,5±1,2 млн pp.), так і за вік титаніту (2057,8±2,2 млн pp.) із граніту (пр. *RT*-1-1) із цього ж кар'єру.

Друге поле формують титаніти із скарнів (пр. 85с/82 та пр. 260). Вони характеризуються найвищим вмістом урану (понад 350 ррт) та проміжними значеннями відношення  $^{206}\text{Pb}_r/^{208}\text{Pb}_r$  (проміжним вмістом торію). Третє поле формують титаніти з найнижчим вмістом урану (нижче 200 ррт) та найменшими значеннями відношення  $^{206}\text{Pb}_r/^{208}\text{Pb}_r$ (менше 5). У це поле потрапили фігуративні точки титанітів як із гранітів, так із плагіогранітоїдів і навіть із скарну (пр. С-164/4-2).

Варто звернути увагу на результати визначення ізотопного складу (відношення <sup>87</sup>S<sub>r</sub>/ <sup>86</sup>S<sub>r</sub>) в апатитах досліджених гранітоїдів. Із отриманих результатів є очевидним, що усі гранітоїди є коровими (верхньої кори) утвореннями. Водночас викликає подив надзвичайно високе значення відношення <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в апатитах із порфіроподібного граніту (пр. *RT*-1-6) — 0,779, що можна насамперед пояснити "екстракцією" радіогенного ізотопа <sup>87</sup>Sr із калієвого мінералу (наприклад, із біотиту, за механізмом [7, 8]) із порід з досить високим Rb/Sr відношенням, за умови достатнього давнього їхнього віку для накопичення радіогенного ізотопа <sup>87</sup>Sr, або із древніх (напевно, архейських) порід, що є реальнішим. До того ж на відміну від решти описаних гранітоїдів порфіроподібний граніт (пр. RT-1-6) містить монацит. Ще один граніт (пр. *RT*-6-1) із кар'єру с. Бовкун також містить монацит, вік якого 2042,5 ± 8,6 млн рр., але стронцій в апатиті якого є хоча і дещо радіогеннішим (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,71863), порівняно з рештою гранітоїдів (див. табл. 7), але значно менше радіогенний, порівняно з гранітом із Острівського кар'єру (пр. RT-1-6), що однозначно свідчить про різні джерела вихідних гранітоїдних розплавів.

Висновки: 1. Титаніти із деяких гранітоїдів Росинсько-Тікицького мегаблоку містять звичайний свинець аномального ізотопного складу, що зумовлює помітне удревнення розрахованих за моделлю Аренса-Везерілла значень віку.

2. Для визначення ізотопного віку титанітів можна використати лише ізотопний склад свинцю, розрахувавши вік у координатах графіка <sup>207</sup>Pb/ <sup>204</sup>Pb—<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, за тангенсом кута нахилу лінії регресії. Може виникнути велика невизначеність у випадку малих варіацій вмісту ізотопа <sup>204</sup>Pb. 3. Час закриття уран-свинцевої ізотопної системи титаніту залежить не лише від температури, а й від його хімічного складу.

#### ЛІТЕРАТУРА

- 1. Бартницкий Е.Н., Бибикова Е.В., Верхогляд В.М., Легкова Г.В., Скобелев В.М., Терец Г.Я. Международный стандарт циркона для уран-свинцовых изотопных исследований. *Геохимия и рудообразование*. 1995. Вып. 21. С. 164—167.
- 2. Довбуш Т.І., Скобелєв В.М., Степанюк Л.М. Методичні рекомендації з уран-свинцевого, рубідійстронцієвого та самарій-неодимового ізотопного датування геологічних об'єктів при ГРР. *Методичні рекомендації*. Київ: УкрДГРІ, 2008. 77 с.
- 3. Довбуш Т.І., Степанюк Л.М., Зюльцле О.В., Яськевич Т.Б. Уран-свинцева за монацитом геохронологія гранітів, поширених в середній течії р. Рось (Росинсько-Тікицький мегаблок УЩ). Геохімія та рудоутворення. 2021. Вип. 42. С. 89—93. https://doi.org/10.15407/gof.2021.42.089
- 4. Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цьонь О.В., Кононенко Л.В. Справочник по изотопной геохимии. Москва: Энергоиздат, 1982. 240 с.
- 5. Сьомка В.О., Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б., Бондаренко С.М., Сьомка Л.В. Нові дані про речовинний склад і вік рудоносних скарнів Волинського мегаблоку Українського щита. *Мінерал. журн.* 2019. **41**, № 3. С. 35—46. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.03.035
- 6. Степанюк Л.М., Безвинний В.П., Орса В.І., Довбуш Т.І., Лісна І.М., Пономаренко О.М. Про вік двопольовошпатових гранітів Росинсько-Тікицького району Українського щита. *Минерал. журн.* 2000. **22**, № 4. С. 66—72.
- 7. Степанюк Л.М., Курило С.І., Котвіцька І.М. Ймовірні джерела родоначальних магм двопольовошпатових гранітів та умови магмогенерації (на прикладі Середньопридніпровського мегаблоку УЩ). *Мінерал. журн.* 2016. **38**, № 3. С. 81—90. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.081
- 8. Степанюк Л.М., Котвіцька І.М., Андреєв О.В., Курило С.І., Грінченко О.В. Зріла континентальна кора і джерело калію. *Мінерал. журн.* 2018. **40**, № 4. С. 79—88. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.04.079
- 9. Степанюк Л.М., Висоцький О.Б., Довбуш Т.І., Білан О.В., Коваленко Н.О. Геохронологія за цирконом і титанітом магматичних порід Осницького блоку (Український щит). *Мінерал. журн.* 2020. **42**, № 1. С. 66—75. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.066
- 10. Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Бельський В.М., Висоцький О.Б., Білан О.В., Котвіцька І.М. Геохронологія кристалічних порід Шумилівської ділянки долини р. Південний Буг (Гайсинський блок). *Мінерал. журн.* 2021. **43**, № 3. С. 62—72. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.03.062
- 11. Шуколюков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.А. Графические методы изотопной геологии. Москва: Недра, 1974. 208 с.
- 12. Ahrens I.R. Implication of the Rhodesia age pattern. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1955. **8**, Iss. 1–2. P. 1–15. https://doi.org/10.1016/0016-7037(55)90013-2
- 13. Cherniak D.J. Leaddiffusion in titanite and preliminary resultson the effects of radiation damageon Pb transport. *Chemical. Geology.* 1993. **110**, Iss. 1—3. P. 177—194. https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90253-F
- 14. Frost B.R., Chamberlain K.R., Schumacher J.C. Sphene (titanite): phase relations and roleas a geochronometer. *Chemical. Geology.* 2000. **172** (1–2). P. 131–148. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00240-0
- 15. Hanson G.N., Catanzaro E.J., Anderson D.H. U-Pb ages fortitanitein a contact metamorphic zone. *Earth Planetary Sci. Lett.* 1971. **12**, Iss. 2. P. 231–237. https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90082-3
- 16. Krogh T.E. A low-contamination method for hydrotermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. **37**, № 3. P. 485–494. https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90213-5
- 17. Ludwig K.R. Pb Dating for MS-DOS, version 1.06. U.S. Geol. Survey Open-File Rept. 1989. 542, № 88. P. 40.
- 18. Ludwig K.R. ISOPLOT for MS-DOS, version 2.0. U.S. Geol. Survey Open-File Rept. 1990. 557, № 88. P. 38.
- 19. Ludwig K.R. ISOPLOT for Windows, version 3.00. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. 2003. № 4. P. 70.
- 20. Stasey J.S., Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975. **26**, Iss. 2. P. 207–211. https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6
- Tucker R.D., Raheim A., Krogh T.E., Corfu F. Uranium-lead zircon and titanite ages from the northern portion of the Western Gneiss Region, south-central Norway. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1986. 81. P. 203—211. https://doi. org/10.1016/0012-821X(87)90156-7
- 22. Wetherill G.R. Discordant uranium-lead ages. Trans. Amer. Geophys. Union. 1956. 37, № 3. P. 320—326. https://doi.org/10.1029/TR037i003p00320

Надійшла 18.05.2022

#### REFERENCES

- 1. Bartnitsky, E.N., Bibikova, E.V., Verkhoglyad, V.M., Legkova, G.V., Skobelev, V.M. and Terets, G.Ya. (1995), *Geochem. and ore formation*, Vol. 21, Kyiv, pp. 164-167 [in Russian].
- 2. Dovbush, T.I., Skobelev, V.M. and Stepanyuk, L.M. (2008), *Methodical recommendations on uranium-lead*, *rubidium-strontium and samarium-neodymium isotopic dating of geological objects during exploration. Guidelines*, UkrDGRI, Kyiv, 77 p. [in Ukrainian].
- 3. Dovbush, T.I., Stepanyuk, L.M., Ziultsle, O.V. and Yaskevich, T.B. (2021), *Geochem. and ore formation*, Vol. 42, Kyiv, pp. 89-93 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/gof.2021.42.089
- 4. Sobotovich, E.V., Bartnitsky, E.N., Tsyon, O.V. and Kononenko, L.V. (1982), *Handbook of isotope geochemistry*, Energoizdat, Moscow, 240 p. [in Russian].
- Syomka, V.O., Stepanyuk, L.M., Dovbush, T.I., Vysotsky, O.B., Bondarenko, S.M. and Somka, L.V. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 3, Kyiv, pp. 35-46 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal. 41.03.035
- 6. Bezvynny, V.P., Stepanyuk, L.M., Orsa, V.I., Dovbush, T.I., Lisna, I.M. and Ponomarenko, O.M. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 22, No. 4, Kyiv, pp. 66-72 [in Ukrainian].
- Stepanyuk, L.M., Kurylo, S.I. and Kotvitska, I.M. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 3, Kyiv, pp. 81-90 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.081
- 8. Stepanyuk, L.M., Kotvitska, I.M., Andreev, O.V., Kurylo, S.I. and Grinchenko, O.V. (2018), *Mineral. Journ.* (*Ukraine*), Vol. 40, No. 4, Kyiv, pp. 79-88 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.04.079
- 9. Stepanyuk, L.M., Vysotsky, O.B., Dovbush, T.I., Bilan, O.V. and Kovalenko, N.O. (2020), *Mineral. Journ.* (*Ukraine*), Vol. 42, No. 1, Kyiv, pp. 66-75 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.066
- Stepanyuk, L.M., Dovbush, T.I., Belsky, V.M., Vysotsky, O.B., Bilan, O.V. and Kotvitska, I.M. (2021), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 3, Kyiv, pp. 62-72 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.03.062
- 11. Shukoliukov, Yu.A., Gorokhov, I.M. and Levchenkov, O.A. (1974), *Graphical methods of isotope geology*, Nedra, Moscow, 208 p. [in Russian].
- 12. Ahrens, I.R. (1955), Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 8, No. 1-2, pp. 1-15. https://doi.org/10.1016/0016-7037(55)90013-2
- Cherniak, D.J. (1993), Chemical. Geology, Vol. 110, Iss. 1-3, pp. 177-194. https://doi.org/10.1016/0009-2541-(93)90253-F
- Frost, B.R., Chamberlain, K.R. and Schumacher, J.C. (2000), *Chemical. Geol.*, Vol. 172 (1-2), pp. 131-148. https:// doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00240-0
- 15. Hanson, G.N., Catanzaro, E.J. and Anderson, D.H. (1971), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 12, Iss. 2, pp. 231-237. https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90082-3
- 16. Krogh, T.E. (1973), Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 37, No. 3, pp. 485-494. https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90213-5
- 17. Ludwig, K.R. (1989), U.S. Geol. Surv. Open-File Rept., Vol. 542, No. 88, p. 40.
- 18. Ludwig, K.R. (1990), U.S. Geol. Surv. Open-File Rept., Vol. 557, No. 88, p. 38.
- 19. Ludwig, K.R. (2003), ISOPLOT for Windows, version 3.00. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Spec. Publ., No. 4, p. 70.
- 20. Stasey, J.S. and Kramers, J.D. (1975), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 26, Iss. 2, pp. 207-211. https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6
- Tucker, R.D., Raheim, A., Krogh, T.E. and Corfu, F. (1986), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 81, pp. 203-211. https:// doi.org/10.1016/0012-821X(87)90156-7
- 22. Wetherill, G.R. (1956), Trans. Amer. Geophys. Union, Vol. 37, No. 3, pp. 320-326. https://doi.org/10.1029/ TR037i003p00320

Received 18.05.2022

L.M. Stepanyuk, DrSc (Geology), Corresp. Member of NAS of Ukraine, Prof., Deputy director E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; https://orcid.org/0000-0001-5591-5169 T.I. Dovbush, Researcher Fellow E-mail: tetyana.dovbush1@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3512-3313 O.B. Vysotsky, PhD (Geology), Research Fellow E-mail: alek.vysotsky@gmail.com; http://orcid.org/0000-0002-3542-4685 V.M. Belsky, PhD (Geology), Research Fellow E-mail: belskyi vm@ukr.net; https//orcid.org/0000-0001-7990-1386 O.V. Zyultsle, PhD (Geology), Research Fellow E-mail: olegzjults@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-6204-2009 T.B. Yaskevich, PhD (Geology), Research Fellow E-mail: iaskevych@ukr.net; https://orcid.org/0000-0003-0969-5494 I.M. Kotvitska, Research Fellow E-mail: irinakotvitska@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-25931-3953 M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine 34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142 URANIUM-LEAD GEOCHRONOLOGY BY TITANITE, ADVANTAGES AND LIMITATIONS

The uranium-lead isotope method is used to date titanites from granitoids of the Ros'-Tikych megablock of the Ukrainian Shield (middle reaches of the Ros' river, below Bila Tserkva). Their isotopic behavior is analyzed along with published results, of other titanites found in crystalline rocks of the Ukrainian Shield. Titanites of granitoids from the Ros'-Tikych megablock contain impurity lead and this leads to an abnormal isotopic composition. The overestimation in age values calculated by methods that do not require correction for ordinary lead (method normalized, agreed differences and the slope of the regression line on the graph in the coordinates <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb -<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb) is up to several tens of millions of years, compared to, calculated on the model of Ahrens-Wetherill. The influence of impurity lead of anomalous isotopic composition on the distortion of the calculated values of the isotopic age, in the ratio  $^{207}$ Pb/ $^{206}$ Pb is modeled. It was found that the entry into the isotope system, 2.0 billion years old, of ordinary lead with a modern isotopic composition, even with a ratio of impurity lead to radiogenic lead 1:1, will reduce the age by <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb by only 4 million years. Significantly greater distortions (overestimations) of the isotopic ages is will be caused by impurity lead, in the isotopic composition of which there is an ancient (for example, 500 million older than the age of crystallization of titanite) radiogenic lead. Thus, when the ratio share of impurity lead is 20%, the overestimation of age is more than 50 million years, and it reaches 235 million years forat a ratio of 1:1 (50%). The numerical values of the isotopic age will be even more inflated at the ratio of <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb in cases when impurity lead contains radiogenic lead of older age, even with a smaller share of it in the composition of impurity lead.

Keywords: Uranium-lead isotope age, granite, titanite, Ukrainian Shield.