

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОНАЦИТОВ НА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ САМЕСА SX 100

В. В. Хиллер

В последние годы в связи с развитием техники микронзондового анализа и созданием программ численного обсчета аналитических данных получил новый импульс в своем развитии метод химического датирования **U-Th-Pb содержащих минералов** – монацита, уранинита, ксенотима, титаниита и др., известный в литературе как метод **СНМЕ (chemical Th-U-total Pb isochron method)**. Возрастающая популярность метода, на что указывает рост числа соответствующих публикаций, обусловлена, в первую очередь, его простотой, доступностью, возможностью реализации подхода на широко распространенных в настоящее время электронно-зондовых микроанализаторах и сканирующих электронных микроскопах с волновой (энергодисперсионной) приставкой, низкой стоимостью единичного анализа, несоизмеримой со стоимостью прецизионного изотопного датирования, основанного на использовании либо ионных микронзондов (типа SHRIMP I и II), либо термо-ионизационных масс-спектрометров высокого разрешения (Triton, Neptune, Sector 54 и др.) со сложной технологией подготовки проб к анализу.

Теоретическое обоснование методики СНМЕ приведено в работах [7, 8, 11–13]; при этом в публикациях отмечалась удовлетворительная сходимость результатов химического датирования с изотопными данными [5, 6, 12]. Заметим, что авторами цитированных работ метод СНМЕ **не противопоставляется** методам изотопной геохронологии, а рассматривается как дополняющий или первичный, предварительный способ оценки возраста. В основе метода лежат три основных положения: первое, весь свинец в минерале имеет радиогенную природу; второе, за 100 млн. лет концентрация свинца достигает уровня, при котором его можно определять на электронно-зондовом микроанализаторе; третье, U-Th-Pb-система в минерале “закрыта”, т.е. можно пренебречь диффузионными процессами (потерями). Химическое датирование основано на уравнении распада материнских изотопов и радиационного накопления радиогенного свинца:

$$\begin{aligned} \text{Pb}_{\text{общ}} &= \text{Pb}_0 + {}^{208}\text{Pb} + {}^{207}\text{Pb} + {}^{206}\text{Pb} = \\ &= \text{Pb}_0 + {}^{232}\text{Th}\{\exp(\lambda_{232} \times t) - 1\} + {}^{235}\text{U}\{\exp(\lambda_{235} \times t) - 1\} + \\ &\quad + {}^{238}\text{U}\{\exp(\lambda_{238} \times t) - 1\}, \end{aligned}$$

где Pb, U, Th содержание элементов в ppm;  $\text{Pb}_0$  – начальное содержание свинца при образовании монацита всегда низкое, оно часто [8, 10] приравнивается к нулю;  $\lambda_{232}, \lambda_{235}, \lambda_{238}$  – константы радиоактивного распада  ${}^{232}\text{Th}$ ,  ${}^{235}\text{U}$ ,  ${}^{238}\text{U}$ , соответственно. Учитывая, что  ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U} = 137.88$ , уравнение преобразуется в

$$\begin{aligned} \text{Pb}_{\text{общ}} &= \text{Th}\{\exp(\lambda_{232} \times t) - 1\} + \text{U}\{\exp(\lambda_{235} \times t) + \\ &\quad + 137.88 \times \exp(\lambda_{238} \times t)\}/138.88 - 1]; \end{aligned}$$

решение последнего относительно  $t$  с использованием специализированных программных продуктов – возраст минерала, определенный для некоторой точки зерна. В последующем, если это необходимо, проводится возрастное картирование минерала – выполняется анализ распределения значений возрастов по площади зерна, рассматривается форма распределения. Из числа U-Th-Pb-содержащих минералов наиболее часто для химического изохронного датирования используется монацит, безводный фосфат редкоземельных элементов [REE]  $\text{PO}_4$ , где REE = Ce, La, Nd, Sm и др. В качестве аксессуарного минерала он встречается практически во всех кислых и щелочных магматических породах; отмечается в метаморфических, метасоматических и осадочных породах как переотложенный минерал. Монацит характеризуется высокой изоморфной емкостью, как в позиции лантаноидов, так и в позиции фосфора: для него типичны разнообразные примеси – до 20–25 элементов (REE, Th,

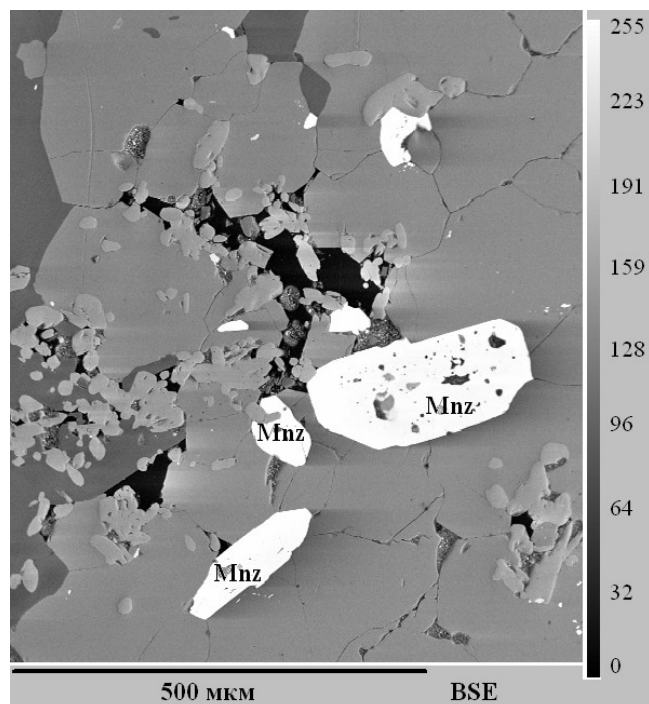


Рис. 1. Зёрна монацитов в апатите (изображение в отражённых электронах), полированный шлиф.

**Таблица 1.** Условия выполнения микронзондового анализа монацита

Элемент	Стандартные образцы	Аналитическая линия	Кристалл-анализатор	Время анализа, с	Предел обнаружения, ppm	Стандартное отклонение, %
P	LaPO <sub>4</sub>	K <sub>a</sub>	PET	20	118	0.17
S	SrSO <sub>4</sub>	K <sub>a</sub>	PET	20	130	0.01–0.02
Ca	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>a</sub>	PET	20	106	0.01–0.02
Fe	Пироп O-145	K <sub>a</sub>	LIF	20	382	0.03
Y	YPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	PET	200	118	0.02
La	LaPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	10	1340	0.40–0.42
Ce	CePO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	863	0.44–0.48
Pr	PrPO <sub>4</sub>	L <sub>β</sub>	LIF	20	1467	0.18
Nd	NdPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	808	0.22–0.24
Sm	SmPO <sub>4</sub>	L <sub>β</sub>	LIF	20	1740	0.16
Eu	EuPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	750	0.08
Gd	GdPO <sub>4</sub>	L <sub>β</sub>	LIF	20	3950	0.34–0.36
Tb	TbPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	840	0.07
Dy	DyPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	960	0.08
Ho	HoPO <sub>4</sub>	L <sub>β</sub>	LIF	20	1856	0.15–0.16
Er	ErPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	920	0.08
Tm	TmPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	948	0.08
Yb	YbPO <sub>4</sub>	L <sub>a</sub>	LIF	20	1026	0.08
Pb	Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	M <sub>a</sub>	LPET	100	162	0.01
Th	Th (металл)	M <sub>a</sub>	PET	300	508	0.07–0.46
U	UO <sub>2</sub>	M <sub>β</sub>	LPET	300	235	0.02

U, Y, Zr, Ca, Si, S и др.); иногда в монацитах отмечается высокое содержание ThO<sub>2</sub> (до 32%) и UO<sub>2</sub> (до 7%), и вследствие этого – повышенное содержание радиогенного свинца. Ранее нами установлено [3], что данные по химическому датированию монацита имеют достоверный характер только при полном элементном анализе минерала. Однако эта аналитическая процедура в микронзондовой методике является достаточно сложной, поскольку необходимо определять содержание большого числа элементов, проводить учет эффектов селективного поглощения и возбуждения рентгеновского излучения, межэлементного влияния, анализировать сложные зависимости интенсивностей линий от содержания элементов, определяемых в зерне. Из-за большого числа анализируемых элементов время проведения анализа увеличивается до 10 минут на точку, что может приводить к интенсивному выгоранию минерала под электронным пучком. Задача разработки методики количественного химического анализа монацитов остается актуальной и сегодня.

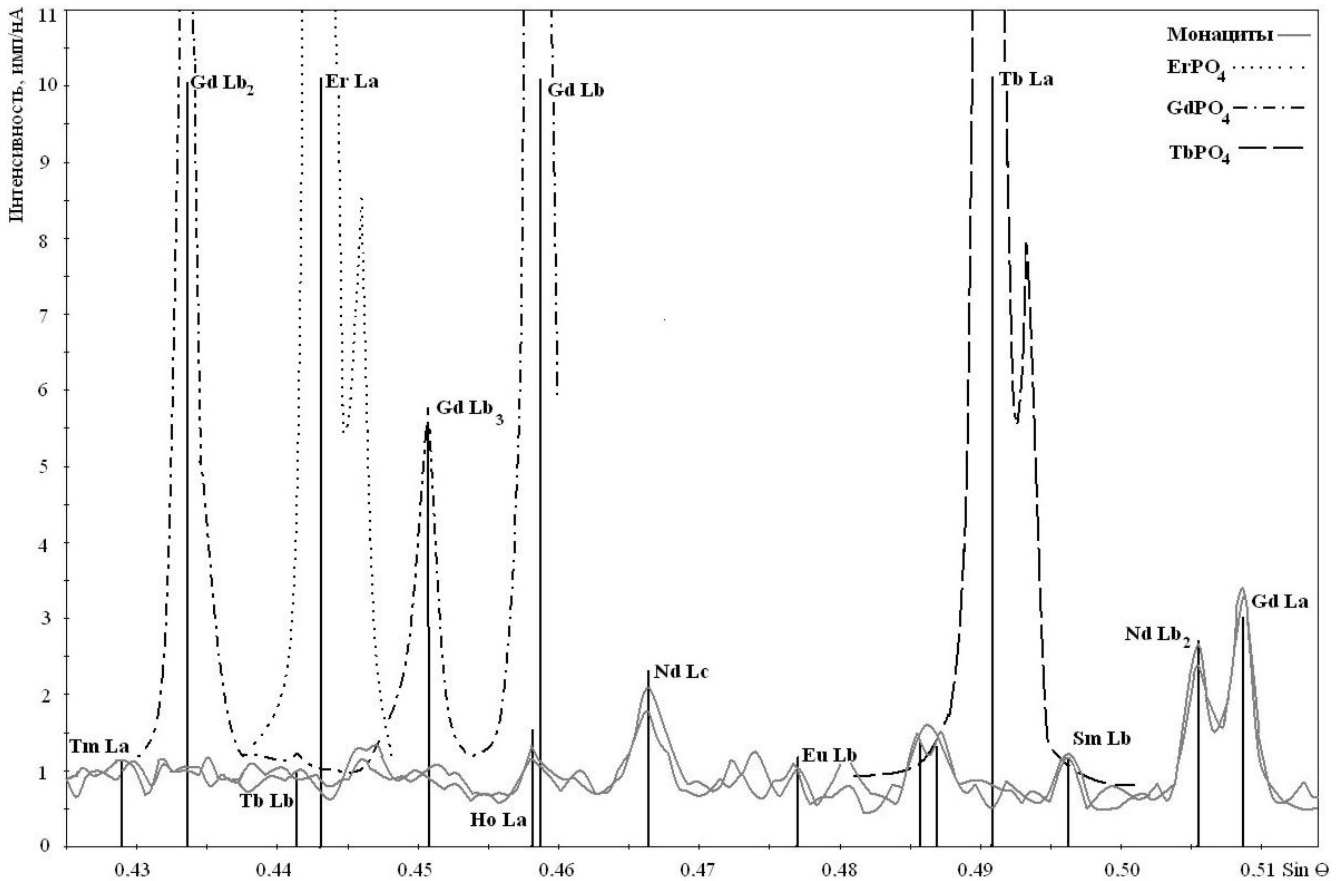
**Цель работы** – разработка прописи аналитической методики количественного химического анализа монацитов на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 как основы для корректного химического изохронного датирования минерала.

**Объекты исследования.** Методика отработывалась на образцах монацитов из апогранитных метасоматитов Шабровского месторождения талькмагнезитового камня, в которых этот минерал распространен достаточно широко; изучены пробы из карбонатной породы (обр. Ш-1006, ан. 1–3) и слюдита (обр. Ш-51/1, ан. 4–7). На рис. 1 представлены зёрна монацитов в апатите (изображение в отра-

жённых электронах, микроанализатор SX 100) в полированном шлифе. В качестве стандартных образцов использовался металлический Th, а также синтетические фосфаты редкоземельных элементов, SrSO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, UO<sub>2</sub> и пироп O-145 (последние предоставлены Романенко И.М., Мухановой А.А., Институт экспериментальной минералогии РАН).

## МЕТОДИКА АНАЛИЗА

**Условия измерения.** Анализ выполнялся на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 фирмы Cameca с энергодисперсионным XFlash Detector 4010 (фирма Bruker) и пятью волновыми спектрометрами (Sp1-5). Давление в камере образцов составляло  $6 \times 10^{-4}$  Па, в области электронной пушки –  $2.3 \times 10^{-6}$  Па, в волновых спектрометрах – 9 Па. С целью достижения высокого пространственного разрешения анализа в монаците, распределение элементов в котором достаточно неоднородное, использовалось ускоряющее напряжение 15 кВ. Заметим, что с увеличением энергии падающих электронов объём генерации рентгеновских лучей в образце быстро увеличивается [12], а локальность анализа снижается, хотя при этом интенсивность рентгеновского излучения и соответственно отношение сигнал/фон увеличиваются. Ток поглощённых электронов на цилиндре Фарадея – 200 нА. Угол отбора рентгеновского излучения волновыми спектрометрами – 40°; диаметр пучка электронов, сфокусированных на образце, – 2 мкм. При определении значения положения фона ( $\sin \Theta$ ) с двух сторон от аналитического пика использовались данные с сайта

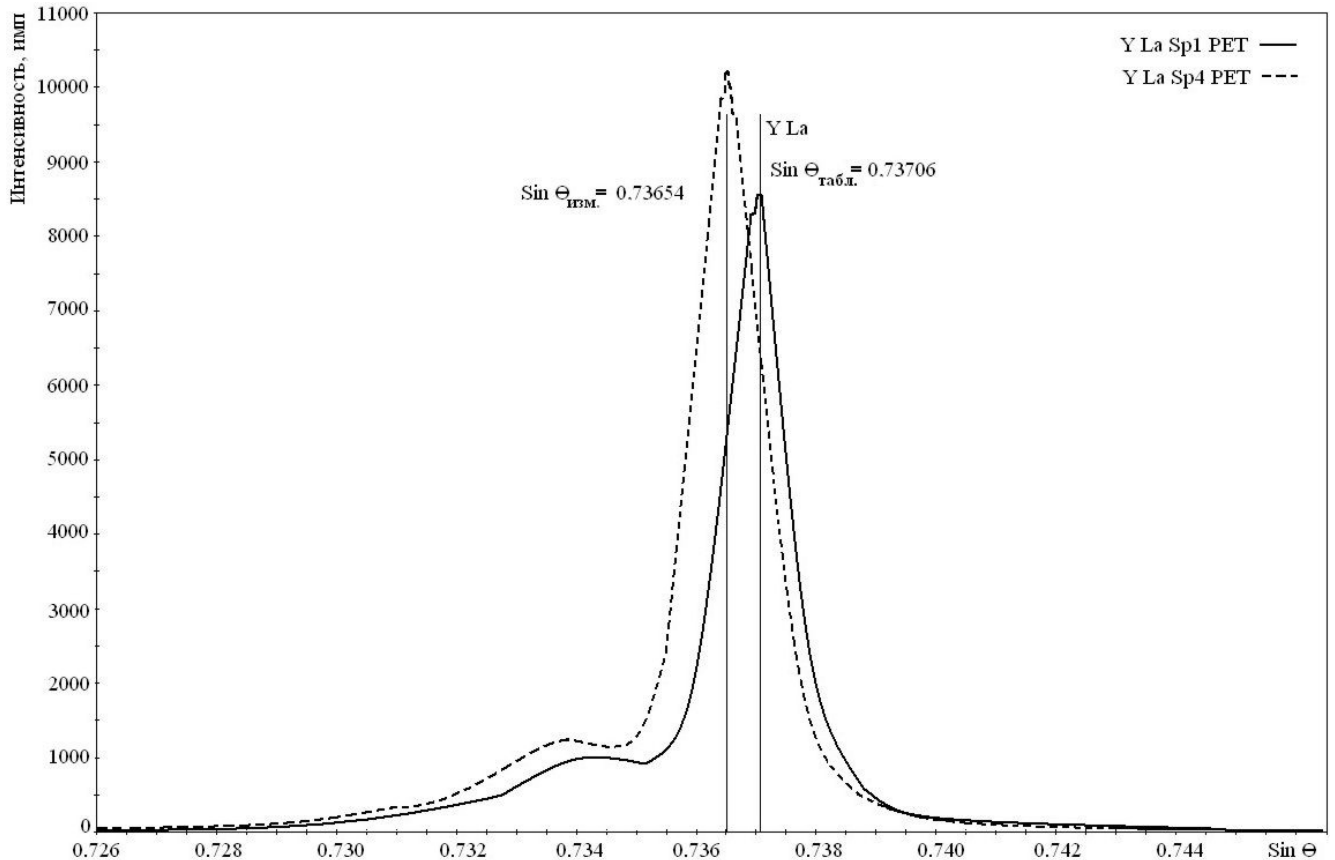


**Рис. 2.** Рентгеновские спектры стандартных образцов синтетических фосфатов редкоземельных элементов  $GdPO_4$ ,  $TbPO_4$ ,  $ErPO_4$  и двух монацитов, измеренные на кристалл-анализаторе LIF.

фирмы Cameca [14]. Для анализа Th, U, Pb в монаците M-линии являлись предпочтительнее L-линий, т.к. энергия возбуждения для L-оболочек тория и урана превышает 15 кэВ. Для постановки методики химического датирования монацитов необходимо определять содержание урана, тория, свинца, а также иттрия (для учёта перекрывания линий Pb  $M\alpha$  и Y  $L\gamma_{2,3}$ ) и других редкоземельных элементов (для учёта многочисленных наложений линий и матричных коррекций). Для ускорения проведения анализа определение перечисленных элементов проводилось на разных спектрометрах: итрий – на спектрометре Sp1 с кристалл-анализатором PET, уран – на Sp2 с увеличенным кристаллом LPET, свинец – на Sp3 с LPET, торий – на Sp4 с PET и лантаноиды – на Sp5 с кристалл-анализатором LIF. Однако из-за низких концентраций урана, тория и свинца измерения интенсивностей соответствующих пиков проводились за времена до 300 с, а интенсивностей фона с каждой стороны от пика – до 150 с. В табл. 1 приведены условия проведения анализа: использованные стандартные образцы, аналитические линии, кристалл-анализаторы, время измерения интенсивности на пике каждого элемента, пределы обнаружения и стандартное среднеквадратичное отклонение результатов анализа.

**Рентгеновские спектры.** На рис. 2 представлен общий вид рентгеновских спектров стандартных образцов синтетических фосфатов  $GdPO_4$ ,  $TbPO_4$  и  $ErPO_4$ , измеренных на кристалл-анализаторе LIF; хорошо видны многочисленные наложения аналитических линий в спектрах, что при формальном подходе к обработке данных приводит к существенному (!) завышению содержания Eu (до 9.55 вместо 0 мас. %), Gd (до 17.01 вместо 0%), Tm (до 6.72 вместо 0%) в эталонных образцах  $PrPO_4$ ,  $TbPO_4$  и  $SmPO_4$ , соответственно. Стоит задача внесение поправки в расчет содержания вышеуказанных лантаноидов (оценка положения фона, учет межэлементных влияний), что позволит корректно выполнять анализы.

На рис. 3 и 4 представлены участки рентгеновских спектров двух стандартных образцов  $YPO_4$  и металлического Th в области  $L_{\alpha}$ -линии иттрия и  $M_{\alpha}$ -линии тория, полученные при использовании однотипных кристалл-анализаторов PET, но установленных на двух разных спектрометрах – Sp1 и Sp4. Видно, что наблюдается расхождение между измеренными и табличными (запрограммированными в микроанализаторе) значениями максимумов как  $L_{\alpha}$ -линии иттрия, так и  $M_{\alpha}$ -линии тория, т.е. однотипные кристалл-анализаторы в каждом спектро-



**Рис. 3.** Участок рентгеновских спектров стандартного образца  $YPO_4$  в области  $L_{\alpha}$ -линии иттрия, измеренные на кристалл-анализаторах PET, установленных на двух спектрометрах Sp1 и Sp4.

метре обладают достаточно индивидуальными характеристиками, реализованными при их монтаже. Последнее необходимо учитывать при выполнении аналитических исследований и отработке методики анализа минералов. Представляется, что чисто формально использовать условия измерений максимумов линий, предлагаемые фирмой-изготовителем, некорректно; необходимо провести дополнительную калибровку кристалл-анализаторов, включающую запись спектров для каждого из определяемых элементов на разных спектрометрах, тщательный анализ положения аналитических линий и фона, выбор оптимального кристалл-анализатора (и соответствующего спектрометра), исходя из его индивидуальных характеристик – смещения определяемой линии от табличного значения, ее интенсивности, зарегистрированной детектором на данном кристалл-анализаторе и др.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА МОНАЦИТА ШАБРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.

Первая попытка изучить химизм шабровских монацитов с использованием энергодисперсионной приставки Inca200 (Oxford Instruments) на микрозонде JXA-733 предпринята в работе [2]; заме-

тим, что предел обнаружения элементов на энергодисперсионной приставке составляет 0.15–0.30 мас. %, вследствие чего полученные авторами данные по составу минерала требовали корректировки. На рис. 2 представлен общий вид рентгеновских спектров двух монацитов из апогранитных метасоматитов, измеренные на кристалл-анализаторе LIF. В табл. 2 представлены данные микрозондового анализа, выполненного на волновых спектрометрах, по химическому составу монацитов из карбонатной породы и из слюдита Шабровского месторождения.

Видно, что содержание церия резко преобладает над другими лантаноидами ( $Se_2O_3 = 27\text{--}31$  мас. %): образцы можно отнести к цериевой разновидности. Установлено, что составы шабровских монацитов из разных пород сходны, но при этом отмечаются значимые вариации содержания тория: в монаците из карбонатных пород содержание  $ThO_2$  не превышает 1.6 мас. %, а в фосфате из слюдитов оно существенно выше (3.4–8.2 мас. %), что типично для монацитов гранитоидов и карбонатитов [1, 4, 9]. Установленные вариации составов шабровских монацитов, по-видимому, отражают вариации составов субстрата пород, по которым развивались метасоматические процессы.



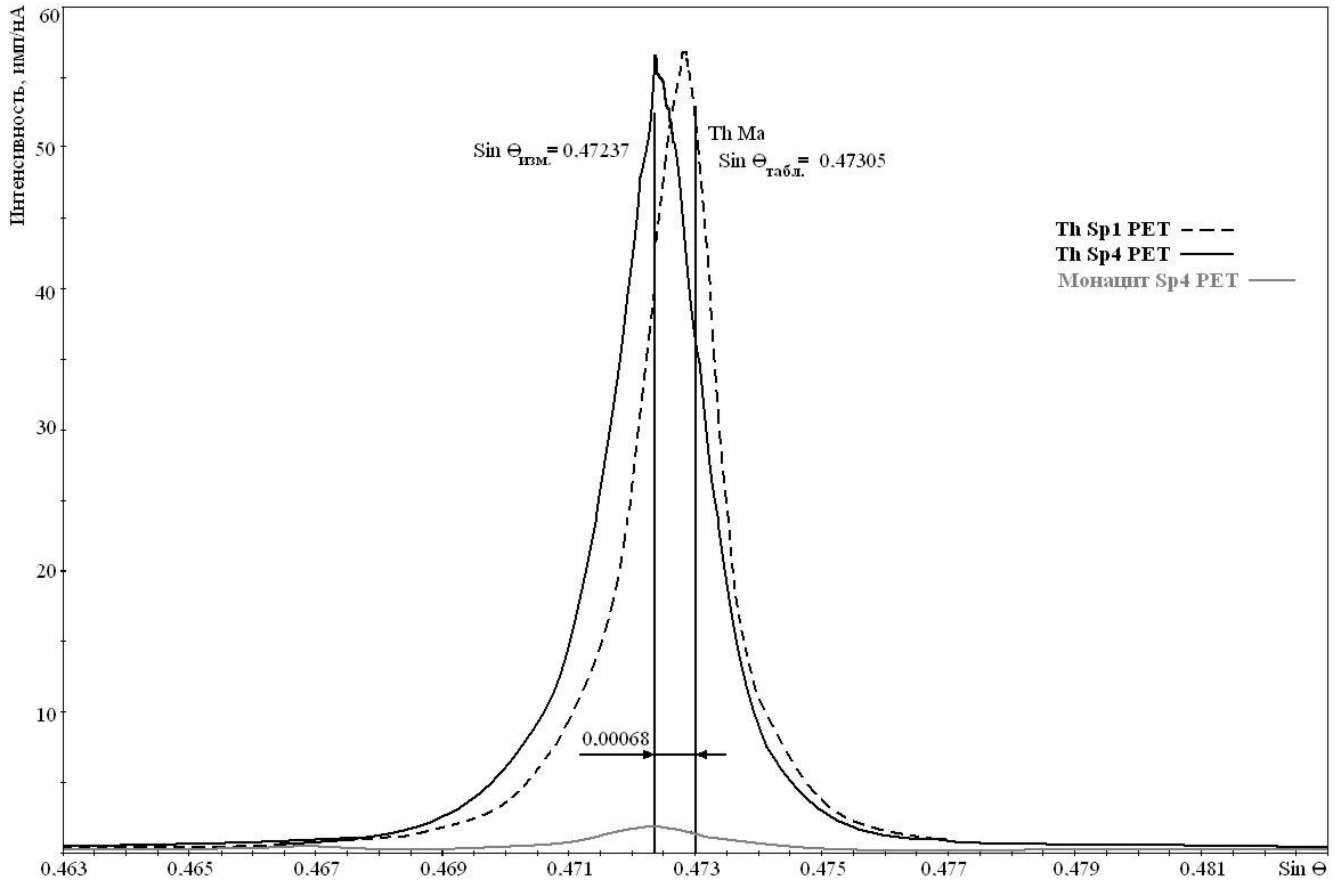


Рис. 4. Участок рентгеновских спектров стандартного образца металлического тория в области  $M_a$ -линии тория, измеренные на кристалл-анализаторах PET, установленных на двух спектрометрах Sp1 и Sp4.

Таблица 2. Химический состав (в мас. %) монацитов из Шабровского месторождения

Оксид	1	2	3	4	5	6	7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.74	29.74	30.25	28.32	29.42	29.15	29.23
SO <sub>3</sub>	0.73	0.70	0.21	0.06	0.14	0.20	0.19
CaO	0.98	1.20	0.59	0.93	0.72	0.74	0.85
FeO	—	—	—	0.04	—	0.05	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.15	1.12	0.96	0.83	0.89	0.56	0.86
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.14	14.38	14.35	14.93	14.55	15.57	14.12
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.36	30.69	30.57	27.53	29.35	30.66	29.64
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.53	3.41	3.51	3.21	3.30	3.37	3.30
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.85	14.20	14.66	12.82	13.27	12.84	13.13
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86	0.75	0.89	0.86	0.92	0.77	0.85
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.17	1.10	1.20	1.00	1.03	0.95	1.00
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25	1.13	1.60	0.91	1.27	1.07	1.14
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	—	—	—	0.05	—	0.05
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.10	0.18	—	—	—	—
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	—	0.03	—	0.03	0.02	0.09
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.01	0.11	—	0.01	—	0.03
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.19	0.22	0.22	0.20	0.15	0.18
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.02	0.02	—	0.03	—
PbO	—	—	0.02	0.08	0.04	—	0.07
ThO <sub>2</sub>	0.90	1.07	1.02	8.20	4.51	3.35	5.30
UO <sub>2</sub>	0.05	0.14	0.06	0.10	0.07	—	—
Сумма	100.33	99.94	100.45	100.05	99.77	99.48	100.13

Примечание: 1–3 – монацит из карбонатной породы, 4–7 – из слюдиты.

Разработанная методика анализа монацитов позволяет снизить погрешность в определении их химического состава, а также создает основу для проведения работ по корректному химическому датированию минерала.

Авторы искренне признательны Романенко И.М. и Мухановой А.А. (Институт экспериментальной минералогии РАН) за предоставленную шашку со стандартными образцами фосфатов редкоземельных элементов.

Работа выполнена в рамках программы РАН № 14 “Научные основы рационального природопользования” и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-05-00513).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вахрушева Н.В., Шагалов Е.С., Ерохин Ю.В., Сустанов С.Г. Монацит-(Ce) из гранитных пегматитов жилы Южная (Адуйское пегматитовое поле) // Вестник Уральского отделения Минералогического Общества РАН. Екатеринбург: УГГА, 2003. № 3. С. 5–9.
- Ерохин Ю.В., Прибавкин С.В., Шагалов Е.С. Монацит-(Ce) из Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня (Средний Урал) // Уральская минералогическая школа-2004: мат-лы Всеросс. науч. конф. Екатеринбург: УГГУ, 2004. С. 80–81.

3. Хиллер В.В., Ерохин Ю.В. Разработка методики анализа монацитов на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 (Самеса) // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Мат-лы Всеросс. молодёжной науч. конф. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 288–290.
4. Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts // *Journal of Petrology*. 1996. V. 37. № 3. P. 521–552.
5. Dahl P.S., Hamilton M.A., Jercinovic M.J., Terry M.P., Williams M.L., Frey R. Comparative isotopic and chemical geochronometry of monazite, with implications for U-Th-Pb dating by electron microprobe: An example from metamorphic rocks of the eastern Wyoming Craton (U.S.A.) // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 619–638.
6. Goncalves P., Williams M.L., Jercinovic M.J. Electron microprobe age mapping // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 578–585.
7. Jercinovic M.J., Williams M.L. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 526–546.
8. Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet Ch., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // *Chemical Geology*. 1996. V. 131. P. 37–53.
9. Nage G., Draganits E., Demeny A., Panto G., Arkai P. Genesis and transformation of monazite and rhabdophanite during medium grade metamorphism: examples from the Sopron Hills, Eastern Alps // *Chemical Geology*. 2002. № 191. P. 25–46.
10. Parrish R.R. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems // *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1990. V. 27. P. 1431–1450.
11. Suzuki K., Adachi M., Tanaka T. Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study // *Sedimentary Geology*. 1991. V. 75. P. 141–147.
12. Suzuki K., Kato T. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // *Gondwana Research*. 2008. V. 14. P. 569–586.
13. Williams M.L., Jercinovic M.J., Terry M.P. Age mapping and dating of monazite on the electron microprobe: Deconvoluting multistage tectonic histories // *Geology*. V. 27. 1999. P. 1023–1026.
14. <http://www.geo.umass.edu/probe/Monazite%20techniques-analysis%20frames.html>.