

## ХИМИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНАЦИТА ИЗ ГРАНИТОИДОВ АДУЙСКОГО МАССИВА (СРЕДНИЙ УРАЛ)

© 2016 г. Д. А. Замятин, С. Л. Вотяков, Г. Б. Ферштатер, М. Д. Замятина

Адуйский гранитный массив – самый крупный в северо-западной палеоконтинентальной зоне Среднего Урала, знаменитый редкометалльными, самоцветными (в том числе изумрудными) и молибденовыми месторождениями. Вместе с примыкающим к нему с юга Каменским мигматит-плутоном и мелкими гранитными массивами, расположенными западнее в допалеозойском блоке, он образует Адуйский гранитный ареал, имеющий сложную историю формирования. Новые данные, полученные при изучении гранитоидов западного обрамления Адуйского массива, позволяют вернуться к рассмотрению истории его образования.

Возраст раннего этапа формирования цирконов из гранитов Адуйского массива, определенный по конкордантным датировкам, составляет  $291 \pm 8$  млн лет [4]. Однако генетическая природа цирконов не описывается в рамках единого процесса. Несомненно, что часть из них представляет материал субстрата адуйских гранитов с возрастом не менее 1450 млн лет. Участие этих цирконов в становлении гранитов сопровождалось их перекристаллизацией, перезапуском их радиологической системы на нулевой уровень. Лишь единичные кристаллы смогли сохранить реликты памяти о ранних этапах существования. Однако само наличие таких этапов четко фиксируется. С последующей историей Адуйского батолита, включающей в себя несколько магматических событий, связанно появление цирконов с возрастными, меньшими, чем 290 млн лет, максимумом 255–260 млн лет и соответствующих K-Ar и Rb-Sr датировок [5]. U-Pb возраст монацита из адуйских гранитов и адамеллитов гранодиорит-адамеллитового комплекса, определенный А. Гердесом в лаборатории Британской геологической службы (Лондон), составляет  $256 \pm 0.6$  млн лет [6], что соответствует возрасту молодых адуйских гранитов. Re-Os возраст молибденита из Шамейского Мо-порфирирового месторождения, расположенного в восточном эндоконтакте Адуйского массива, составляет  $272.7 \pm 4.5$  млн лет с первичным  $^{187}\text{Os} = 0.76 \pm 0.50$ , а молибденита из редкометалльных пегматитов –  $262 \pm 7.3$  млн лет с первичным  $^{187}\text{Os} = 0.4 \pm 0.12$  [12].

Минерал монацит широко используется для химического датирования, что обусловлено рядом факторов: он содержит высокие концентрации Th

(в меньшей степени U) и, как следствие, достаточные концентрации радиогенного Pb для определения их методом микрозондового анализа, содержания нерадиогенного Pb минимальны; монацит обладает широким диапазоном смесимости по Th, что позволяет использовать для его датирования изохронный подход [7, 21], а также выполнять биминеральное датирование с применением минералов-концентраторов U – уранинита, коффинита, циркона; он является радиационно стойким минералом, устойчивым к вторичным воздействиям даже после получения высокой дозы облучения; обладает высоким средним атомным номером по сравнению с таковыми породообразующих и других акцессорных минералов, благодаря чему легко диагностируется в обратно рассеянных электронах (BSE). В геологических объектах, подобных Адуйскому массиву, текстура монацита отражает сложную и длительную историю его формирования. Неоднородные датировки внутренних и внешних зон несут информацию о времени их формирования и химическом составе раствора-источника, а накопленные радиационные дефекты – о полученной радиационной дозе облучения и термической истории минерала. Актуальны химическое датирование гетерогенных зерен монацита, сопоставление результатов с ранее выполненными возрастными датировками этапов формирования Адуйского массива, а также оценки полученных радиационных доз методом рамановской спектроскопии и характеристика структурного состояния минерала.

**Цель работы** – химическое датирование и рамановская спектроскопия микронеоднородных гетерохронных зерен монацита Адуйского Массива (Средний Урал) с выявлением внутренних зон и сопоставлением их с этапами формирования массива на основании данных о химическом составе и разупорядочении структуры.

**Объект исследования:** геологическая позиция и U-Pb возраст циркона Крутихинского массива. Крутихинский массив залегает среди мезопротерозойских гнейсов в подошве Адуйского массива. Он сложен биотит-роговообманковыми кварцевыми диоритами, испытывавшими позднепалеозойскую мигматизацию и представляющими собой протолит продуктов анатексиса (мигматизации) – мелкозернистых биотитовых гранитов и секущих

их пегматоидных гранитов. Концентрация расплава, материнского для гранитов выше зоны мигматизации, и привела к формированию большей части Адуйского массива.

В лаборатории IBERSIMS (университет г. Гранада, Испания) на анализаторе SRIMP-II профессорами П. Монтеро и Ф. Беа были изучены цирконы из трех образцов гранитоидов Крутихинского массива: кварцевого диорита, представляющего протолит, мелкозернистого гранита – анатектический расплав, и пегматоидного гранита – продукта магматической эволюции анатектического расплава. Предварительная обработка полученных данных свидетельствует о возрастной гетерогенности цирконов: в кварцевом диорите выявлены две популяции циркона с возрастом 307.4 млн лет (6 зерен) и 283.2 млн лет (2). Такие же популяции циркона в мелкозернистом граните 38: 307.8 млн лет (5) и 286 млн лет. В пегматоидном граните 62 установлены три популяции, две из которых 304.3 млн лет (5) и 281.6 млн лет (8) соответствуют популяциям в кварцевом диорите и мелкозернистом граните, а третья – 251.3 млн лет (2 зерна) – отвечает времени формирования наиболее молодых гранитов Адуйского массива. Несомненно, что цирконовые датировки отражают этапы мигматизации и обособления гранитного расплава.

Синплутоническая дайка, в которой были обнаружены монациты, сложена биотит-роговообманковым кварцевым диоритом. Она пересекает диориты и мелкозернистые граниты Крутихинского массива, вскрытого карьером вблизи одноименного поселка, сама местами мигматизирована и пересекается жилами пегматоидных разностей [3]. Геологическая позиция изученных монацитов, таким образом, ясна: их образование в кварцевом диорите дайки связано с процессом ее мигматизации. Порода сложена биотитом, плагиоклазом An<sub>17-18</sub>, кварцем и апатитом. Биотит и плагиоклаз имеют такой же состав, как в гранитах, которые прорваны дайкой и сами прорывают ее. Эти минералогические особенности однозначно свидетельствуют о том, что минеральный состав дайки уравновешен в ходе мигматизации. Зерна апатита имеют размер до 200 мкм. По составу изученные зерна соответствуют фторапатиту: содержание F – 4.17%, SO<sub>3</sub> – 0.44%. Монацит ассоциирован с апатитом. Зерна размером 50–150 мкм не имеют оформленных граней; в поперечном срезе цвет до желтовато-бурого и светло-серого. Датирование выполнялось по четырем зернам монацита из шлифа КАМ61а.

**Методы исследования.** Зерна монацита исследовались в полированных шлифах на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX 100 (ЭЗМА); поиск и идентификация минералов проводились по BSE-изображениям и энергодисперсионным спектрам; элементное картирование зерен – на основе измерения интенсивности пика и фона. Методический подход к определению концентрации основ-

ных и примесных элементов, в том числе U, Th, Pb, изложенный в [2], был пересмотрен и доработан. Количественный анализ состава минералов включал в себя измерение характеристической интенсивности, выбор положения фона с двух сторон от пика, PAP-коррекцию содержания при анализе в точке, учет наложения линий (Th M<sub>γ</sub> на U M<sub>β</sub>; Y L<sub>γ2</sub> на Pb M<sub>α</sub>; Th M<sub>ε</sub> на Pb M<sub>α</sub>; Pr L<sub>β2</sub> и Nd L<sub>β</sub> на Eu L<sub>α</sub>; Ce L<sub>β</sub> на Nd L<sub>α</sub>; Ho L<sub>α</sub> на Gd L<sub>β</sub>; U M<sub>α2</sub> на Lu M<sub>α</sub>), выбор времени измерения интенсивности (на пике и фоне) и оценку погрешности определения элемента. Использовались стандартные образцы: UO<sub>2</sub> (для калибровки U), ThO<sub>2</sub> (Th), PbS (Pb), BaSO<sub>4</sub> (S), LuPO<sub>4</sub> (P), волластонит (Ca), циркон M1 (Si), алюмосиликатные стекла REE1-REE4 с P3Э (Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Пределы обнаружения Th, U и Pb составили 129, 237 и 95 г/т; погрешность определения 0.078–0.201, 0.023–0.057, 0.0072–0.0110 мас. % соответственно. Расчет химического ториевого и уранового возраста минералов проводился в рамках трех подходов [1] с использованием программы Isoplot [11]. В первом возраст вычислялся по единичным определениям содержаний U, Th и Pb в отдельной точке зерна минерала при условии, что содержание нерадиогенного свинца пренебрежимо мало, следуя [13]. Во втором – построением ThO<sub>2</sub>\*–PbO-изохроны, следуя [21], где Th\* – модифицированное содержание, равное (Th + U<sup>экв</sup>), где U<sup>экв</sup> – содержание урана, пересчитанное в эквивалентное содержание тория, способное “произвести” то же количество Pb за время жизни минерала при равенстве U/Pb и Th/Pb возрастов. В третьем – построением Th/Pb–U/Pb-изохрон в соответствии с [7]. Полученная монацитом в результате автооблучения радиационная доза рассчитана в соответствии с [8] по концентрациям U, Th и времени накопления дефектов, определенному по результатам химического датирования.

Спектры рамановского (комбинационного) рассеяния исследованы на конфокальном микроспектрометре Horiba LabRAM HR800 Evolution со спектрографом высокого разрешения (фокусное расстояние 800 мм) с использованием дифракционной решетки с плотностью штрихов 1800 шт/мм, He-Ne лазера с длиной волны 633 нм, оптического микроскопа Olympus VX-FM с короткофокусным ×100 объективом, моторизованного столика для картирования монацитов. В использованной конфигурации спектральное разрешение принимает значение 0.8 см<sup>-1</sup>, а пространственное разрешение 2–5 мкм. Вклад химической составляющей в уширение линии валентных колебаний ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) рассчитан с использованием измеренных на ЭЗМА концентраций Th, U, Ca, Pb по эмпирической формуле из [18]. Радиационный вклад в уширение линии ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) определялся как разница между измеренной шириной линии и химическом вкладом. Спектры фотолуминесценции ре-

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) во внутренних и внешних зонах четырех зерен монацита, значения возраста  $T$ , его погрешности  $\Delta T$  (млн лет), параметр  $\beta$ , полученная доза облучения  $D_\alpha$  ( $\alpha$ -расп/г  $\cdot 10^{18}$ ), оценка вклада химической составляющих в ширину линии симметричных валентных колебаний  $\nu_1(\text{PO}_4)$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Зона	1-11			4-12			5-13			6-14	
	Внутр.	Внутр.	Внеш.	Внутр.	Внутр.	Внеш.	Внутр.	Внутр.	Внеш.	Внутр.	Внеш.
Точка	3	34	4	10	9	5	34	37	4	14	1
SiO <sub>2</sub>	0.33	0.40	0.24	0.37	0.26	0.49	0.39	0.46	0.54	0.34	0.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.74	29.91	30.08	30.19	30.32	30.28	30.47	30.20	30.16	29.77	30.41
SO <sub>2</sub>	0.22	0.20	0.23	0.18	0.17	0.18	0.17	0.17	0.20	0.18	0.16
CaO	0.80	0.82	1.32	0.75	1.13	1.85	1.19	0.94	1.83	1.00	1.84
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.32	1.42	1.39	1.32	3.05	1.37	0.89	2.91	0.87	2.49
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.89	15.74	15.20	15.02	15.21	12.23	15.25	15.74	12.17	15.64	12.97
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.60	33.13	30.36	31.26	30.86	26.07	30.98	31.98	26.60	32.35	26.90
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.02	3.09	2.78	2.93	2.87	2.59	2.82	2.94	2.45	2.98	2.47
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.35	10.63	9.38	10.44	9.68	9.33	9.89	10.35	9.33	10.36	9.18
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.07	1.02	1.11	1.47	1.35	1.74	1.31	1.32	1.83	1.37	1.69
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.27	0.18	0.21	0.26	0.22	0.24	0.29	0.21	0.26	0.22
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	Н.о.	0.51	0.88	0.72	1.05	0.91	0.45	1.29	0.69	1.41
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.10
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.о.	Н.о.	0.22	0.30	0.34	0.69	0.34	0.21	0.66	0.20	0.58
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.о.	0.32	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.25	Н.о.	Н.о.	0.19	Н.о.	Н.о.
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.15	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.13
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
PbO	0.06	0.04	0.10	0.05	0.07	0.13	0.06	0.06	0.14	0.06	0.13
ThO <sub>2</sub>	3.84	3.80	5.05	3.69	4.64	8.50	4.70	3.77	8.76	4.10	8.06
UO <sub>2</sub>	0.38	0.36	1.23	0.39	0.80	1.34	0.85	0.57	1.13	0.56	1.37
Сумма	99.21	100.06	99.41	99.50	100.01	100.12	100.94	100.35	100.38	100.73	100.48
$T^*$ , млн лет	263.52	187.96	264.84	219.41	232.78	244.51	193.63	270.51	263.18	236.94	251.59
$\Delta T$ , млн лет	41.83	47.73	23.90	37.37	28.12	16.77	37.91	43.24	17.43	40.79	17.62
$\beta$	1.010	1.126	0.997	1.064	1.045	1.012	1.159	1.262	1.011	1.133	1.014
$D_\alpha$ , ( $\alpha/\text{г}$ ) $\cdot 10^{18}$	12.63	12.38	23.07	12.31	18.30	32.38	18.81	14.13	31.10	14.79	31.56
Ширина $\nu_1(\text{PO}_4)^{**}$ хим. вкл., $\text{см}^{-1}$	5.88	5.87	6.94	5.77	6.51	8.33	6.57	6.03	8.32	6.18	8.22

Примечание. Н.о. – содержание элемента ниже предела обнаружения.

\* Датирование выполнено по [13].

\*\* Химический вклад в уширение линии определяется по содержанию элементов Th, U, Pb, Ca в соответствии с [18].

гистрировались с использованием дифракционной решетки с плотностью штрихов 600 шт/мм и возбуждением лазером 514 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Химический состав монацитов

Монациты 1-11, 4-12, 5-13 и 6-14 характеризуются отчетливой неоднородностью по химическому составу (табл. 1): содержание Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> варьирует от 26.02 до 32.61; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 12.18 до 15.89; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 9.00 до 10.52; Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 2.40 до 3.03; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 1.07 до 1.86; ThO<sub>2</sub> – от 3.33 до 8.76; UO<sub>2</sub> – от 0.38 до 1.54; PbO – от 0.05 до 0.14; SiO<sub>2</sub> – от 0.19 до 0.57; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 0.30 до 3.05; CaO – от 0.80 до 2.01 мас. % (данные по 88 точкам); средний атом-

ный номер принимает значения от 38.92 до 40.71. Из полученных данных ясно, что монацит имеет преимущественно Ce-состав. Зерно монацита 1-11 по сравнению с остальными тремя характеризуется узким диапазоном концентраций Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30.02–32.6 мас. %), ThO<sub>2</sub> (3.33–5.44 мас. %), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3–1.80 мас. %) и обладает более выраженным Ce-составом. На картах распределения концентраций элементов изученных зерен монацита проявляется зональность по химическому составу и отчетливо выделяются внешняя и внутренняя зоны (рис. 1); при этом внутренняя зона может быть представлена тремя фрагментами и более. Внешнюю, более объемную, зону можно характеризовать как насыщенную элементами Y, Ca, Si, Th, U, Pb относительно внутренней зоны с повышенным содержанием Ce, La, Nd и составляющую меньший объем кристалла



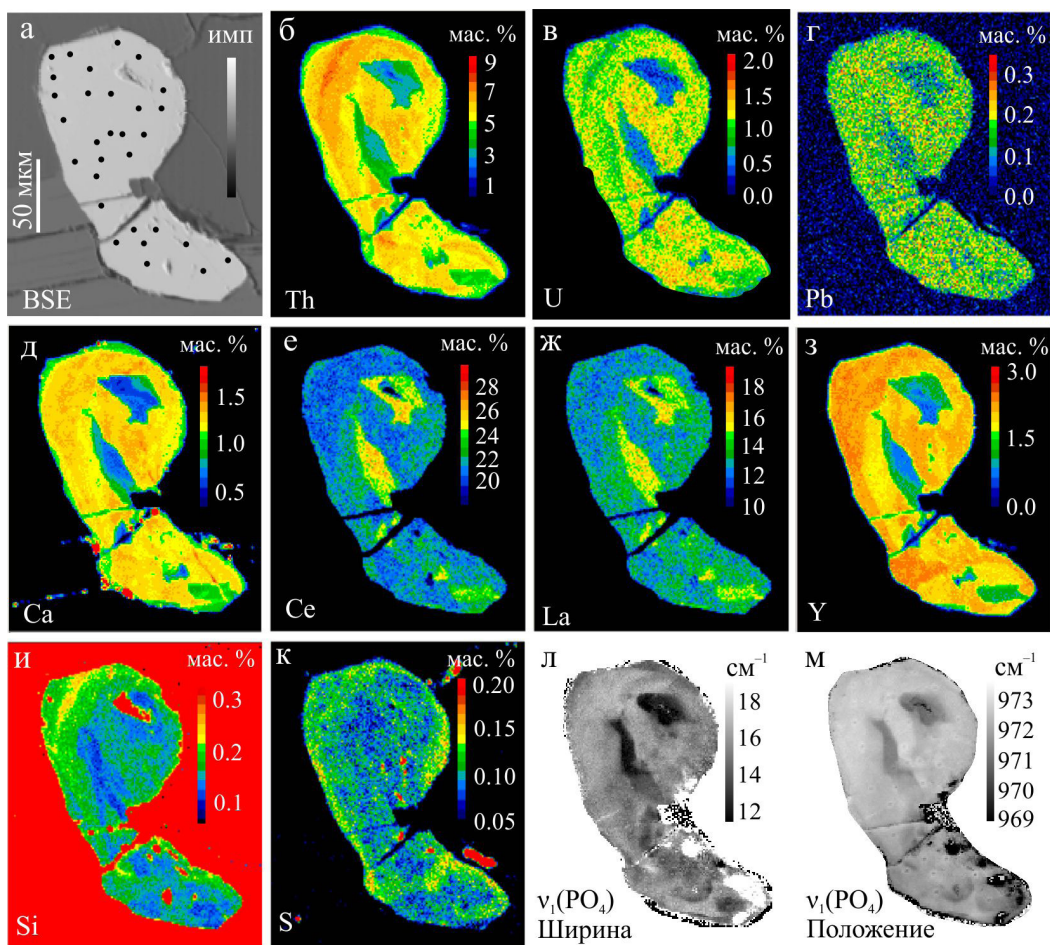


Рис. 1. Картирование зерна монацита 5-13.

BSE-интенсивность (а), концентрация элементов Th (б), U (в), Pb (г), Ca (д), Ce (е), La (ж), Y (з), Si (и), S (к), положение (л) и ширины (м) линий симметричных валентных колебаний  $\nu_1(\text{PO}_4)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

(см. табл. 1). Известно, что для катионов Th и U реализуются два основных типа гетеровалентных замещений в структуре монацита [14, 22]: хаттонитовый ( $\text{LREE}^{3+} + \text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Th}^{4+}(\text{U}^{4+}) + \text{Si}^{4+}$ ) и брабантитовый (чералитовый) ( $2\text{LREE}^{3+} \leftrightarrow \text{Th}^{4+}(\text{U}^{4+}) + \text{Ca}^{2+}$ ). В последнем случае компенсация избыточного заряда может осуществляться также катионами  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . В исследованных монацитах реализуются обе схемы изоморфизма с преобладанием чералитового типа.

### Химическое датирование

В работе [21] предлагается использовать параметр нестехиометричности  $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$  для характеристики условий зарядовой компенсации примесей Th и U; авторы рассматривают его как показатель замкнутости-незамкнутости U-Th-Pb системы монацита: при  $0.095 < \beta < 1.05$  система предполагается замкнутой, вне этого интервала – нарушенной. В исследованных нами зернах монацита синплутонической дайки Крутихин-

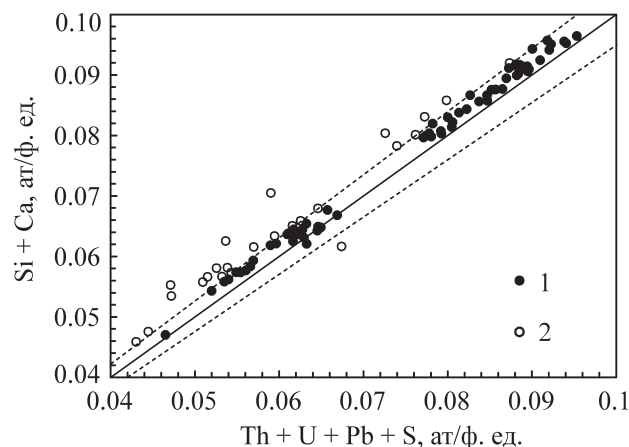
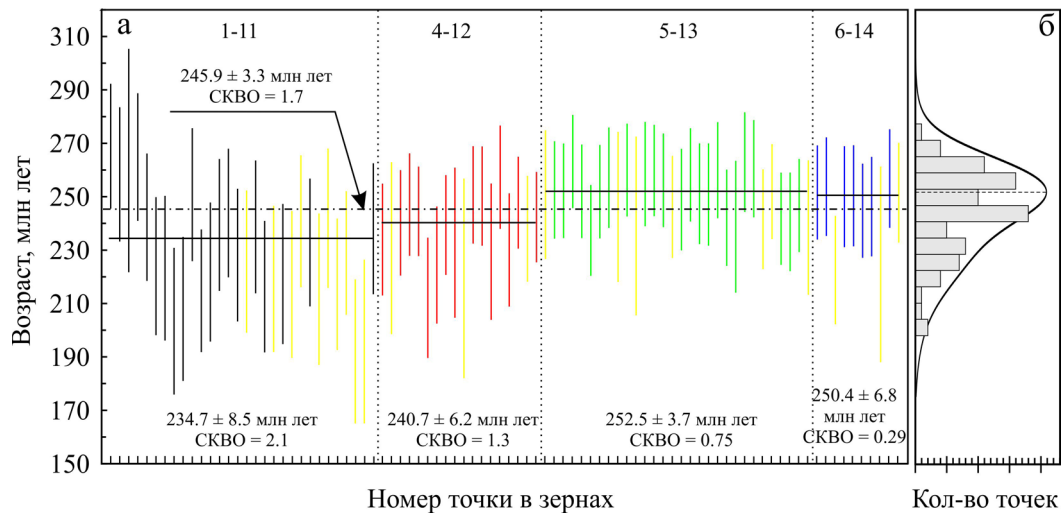


Рис. 2. Соотношение концентраций (Si + Ca) и (Th + U + Pb + S) в зернах монацита.

Сплошная линия соответствует условию равенства содержаний примесей ( $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb}) = 1$ ) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типов изоморфизма; штриховые линии отвечают условиям  $\beta = 0.95$  и  $1.05$ ; 1 – точки, для которых  $0.95 < \beta < 1.05$ ; 2 – точки с  $\beta < 0.95$ ,  $\beta > 1.05$ .



**Рис. 3.** Вариации значений U-Th-Pb возраста в четырех зернах монацита.

а – гистограмма распределения значений в пробах 1-11 (черный), 4-12 (красный), 5-13 (зеленый), 6-14 (синий); желтым выделены определения возраста для точек со значением  $\beta < 0.95$  (или  $> 1.05$ ): сплошная линия – средневзвешенные величины каждого зерна для 30, 18, 30, 10 точечных определений; штрих-пунктирная линия – средневзвешенное для всех зерен; возраста определены по точкам со значением  $0.95 < \beta < 1.05$ . б – гистограмма распределения точек по возрастам в четырех зернах монацита с максимумом в 252 млн лет.

ского массива рассчитан параметр  $\beta$ , и он принимает значения в диапазоне 0.914–1.193; значения  $\beta$  лежат в интервале  $0.095 < \beta < 1.05$  в 64 точках из 88 (рис. 2), что может свидетельствовать о закрытости его U-Th-Pb системы.

Из единичного определения содержания U, Th и Pb в отдельных точках четырех зерен монацита 1-11, 4-12, 5-13 и 6-14 (см. табл. 1, рис. 1а) нами выполнены оценки возраста; установлено, что он варьирует в сравнительно широком диапазоне от 192 до 269 млн лет при достаточно высокой погрешности единичного определения (от  $\pm 17$  до  $\pm 42$  млн лет). На рис. 3а представлены вариации значений U-Th-Pb возраста и их средневзвешенные величины, полученные по [13] для 30, 18, 30 и 10 точечных определений в четырех зернах монацита. В каждом зерне 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 средневзвешенные величины возраста составили близкие, но не во всех случаях перекрывающиеся значения, а именно  $231 \pm 7$ ,  $240 \pm 5$ ,  $251 \pm 3$ ,  $247 \pm 6$  млн лет соответственно. Использование точек со значением  $\beta$  в интервале от 0.095 до 1.05 отсекает точки с пониженными возрастaми и дает по зернам значения  $235 \pm 9$ ,  $241 \pm 6$ ,  $253 \pm 4$ ,  $250 \pm 7$  млн лет соответственно (см. рис. 3а). Разброс точечных датировок по зерну характеризуется среднеквадратичным отклонением (СКВО) и принимает наибольшую величину в зерне 1-11 (СКВО = 2.1) со значением возраста  $235 \pm 9$  млн лет, и наименьшее – в зернах 6-14 (0.21) и 5-13 (0.75) с возрастом  $250 \pm 7$  и  $253 \pm 7$  млн лет соответственно. Отметим, что последние величины совпадают с ранее выполненным датированием

третьей самой молодой популяции цирконов пегматоидного гранита Адуйского массива – 251 млн лет (см. ранее). Статистическая обработка результатов единичных определений возраста с построением гистограммы распределения позволяет выделить лишь один явный экстремум со средневзвешенным U-Th-Pb возрастом по всей выборке  $246 \pm 3$  млн лет (СКВО = 1.7) и положением максимума в 252 млн лет (рис. 3б), при этом полностью нельзя отрицать наличие еще нескольких локальных экстремумов для разных зерен минерала – нескольких возрастных кластеров.

Все четыре изученных зерна монацита достаточно неоднородны по содержанию  $\text{ThO}_2$  (в меньшей степени  $\text{UO}_2$ ) и  $\text{PbO}$ , что позволяет провести изохронные построения для каждого из них. В большинстве точек зерен 5-13 и 6-14 величина  $\text{ThO}_2^*$  принимает значение больше 10 мас. %, и, напротив, все точки зерна 1-11 – меньше 10 мас. %, значения для 4-12 равномерно распределены по всему полю принимаемых значений  $\text{ThO}_2^*$  – от 5 до 13 мас. % (рис. 4). Установлено, что на  $\text{ThO}_2^*$ -PbO диаграммах каждого монацита экспериментальные точки ложатся на линии регрессии, которые пересекают ось ординат ниже начала координат в точках, превышающих погрешность определения Pb более чем в 2 раза. Проведенные по линиям регрессии датировки свидетельствуют о том, что для четырех монацитов  $\text{Th}^*$ -Pb возраст и его погрешности значимо различаются:  $T = 335 \pm 63$  для пробы 1-11,  $T = 267 \pm 19$  для 4-12,  $T = 268 \pm 20$  для 5-13 и  $T = 280 \pm 31$  млн лет для 6-14. Основываясь на предположении близости времени образования

четырёх монацитов, полученные оценки нельзя считать корректными. Следуя работе [21], использован прием введения виртуальной точки с нулевыми значениями  $\text{ThO}_2^* = \text{PbO} = 0$ , благодаря чему понизилась погрешность определения возраста до значения  $\pm(3-5)$  млн лет при значениях  $T = 229, 239, 250$  и  $245$  млн лет для зерен монацита из проб 1-11, 4-12, 5-13 и 6-14 соответственно. Приведенные значения удовлетворительно согласуются с таковыми, полученными при точечных определениях,  $- 231 \pm 7, 240 \pm 5, 251 \pm 3, 247 \pm 6$  млн лет.

Кроме того, локализация четырех монацитов в одной породе (шлифе) позволяет рассмотреть поведение их общей U-Th-Pb системы. На  $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$  диаграмме экспериментальные точки четырех монацитов удовлетворительно (со значением СКВО = 1.3) ложатся на общую линию регрессии, которая пересекает ось ординат ниже начала координат в точке, превышающей погрешность определения Pb более чем в 2 раза (см. рис. 4). Линии регрессии соответствует  $\text{Th}^*/\text{Pb}$  возраст  $289 \pm 11$  млн лет. Построение линии регрессии, пересекающей начало координат (в виртуальной точке), предсказывает возраст  $242 \pm 3$  млн лет, согласующийся с расчетом в подходе по гистограмме [13] –  $246 \pm 3$  млн лет. Точки также удовлетворительно ложатся на линию регрессии со значением СКВО = 2.1. Прореживание данных на основании химического состава, точечного датирования или исключения одного из зерен существенно не меняют результаты датирования методом  $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ -изохрон, но увеличивают погрешность. Это означает, что линия регрессии стабильна относительно разных статистических выборок.

В минерале монаците при высоких значениях и вариации концентрации тория наблюдается малая дисперсия содержания урана (см. табл. 1) и достаточно большие погрешности отношений  $\text{Th}/\text{Pb}$  и  $\text{U}/\text{Pb}$ , что определяет локализацию точек на  $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$  диаграмме в узкой области с большой погрешностью построения линии регрессии. Последнее ставит под сомнение эффективность применения  $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$  диаграмм для возрастных построений в монацитах. Для исследованных нами зерен монацита Крутихинского массива определены координаты средневзвешенной точки, которые составляют  $\text{U}/\text{Pb}_{\text{cp}} = 12.17$  и  $\text{Th}/\text{Pb}_{\text{cp}} = 60.29$  (рис. 5), что дает средневзвешенное значение возраста  $T = 238 \pm 4$  млн лет, которое качественно не противоречит приведенным результатам.

Построение возрастных карт показало, что внешние и внутренние зоны гомогенны по возрасту и не демонстрируют выделения каких-либо подзон. Внутренним зонам монацита характерны пониженные концентрации U, Th, Pb относительно внешних, что проявляется на возрастных картах и при точечном датировании (см. табл. 1) более широким диапазоном разброса значений. При

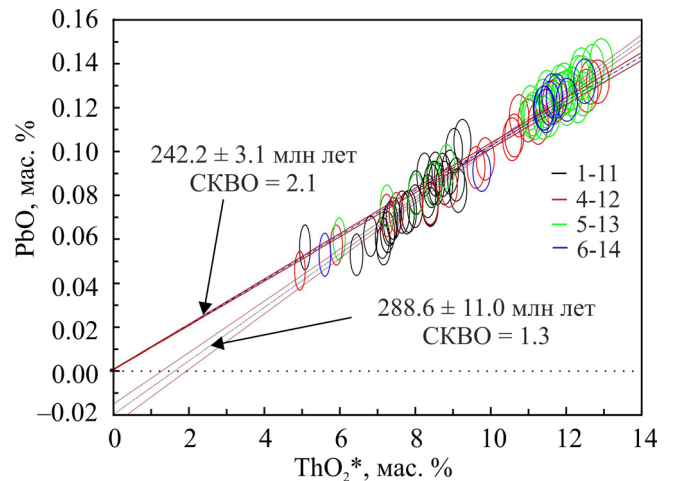


Рис. 4.  $\text{PbO}-\text{ThO}_2^*$ -данные для четырех зерен монацита.

Эллипсы – значения ошибки  $2\sigma$ , представлены черным, красным, зеленым, синим цветами для 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 соответственно; штрих-пунктир – линии регрессии с двумя гиперболами, фиксирующими ошибки; значение  $\text{Th}^*/\text{Pb}$ -возраста для линии регрессии с виртуальной точкой в нуле и без нее –  $242.2 \pm 3.1$  и  $288.6 \pm 11.0$  млн лет соответственно.

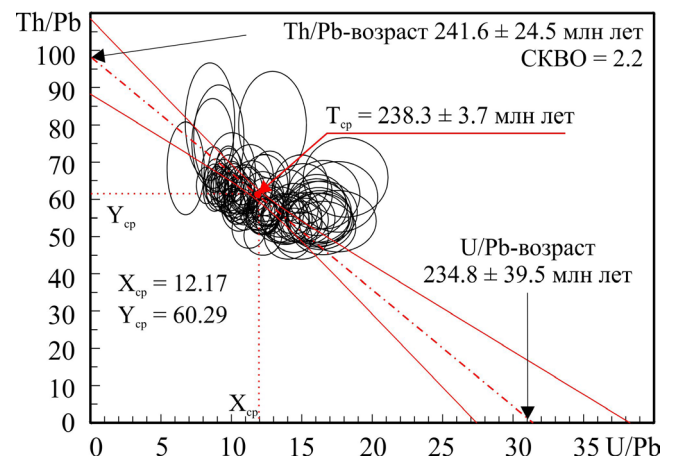


Рис. 5.  $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$ -данные для четырех зерен монацита.

Эллипсы – значения ошибки  $2\sigma$ , штрих-пунктир – линии регрессии с двумя гиперболами, фиксирующими ошибки; средневзвешенное значение возраста  $T_{\text{cp}} = 238 \pm 4$  млн лет определено по координатам средневзвешенной точки на линии регрессии  $X_{\text{cp}} = 12.17$  и  $Y_{\text{cp}} = 60.29$ .

этом средние значения возраста во внутренних и внешних зонах принимают близкие значения, возможно, несколько повышенные во внутренней (размер внутренней зоны довольно мал, что не позволяет набрать достаточную статистику для достоверного сравнения возрастов внутренней и внешней зон). Наличие прямолинейных границ между внутренней и внешней зонами с отрица-



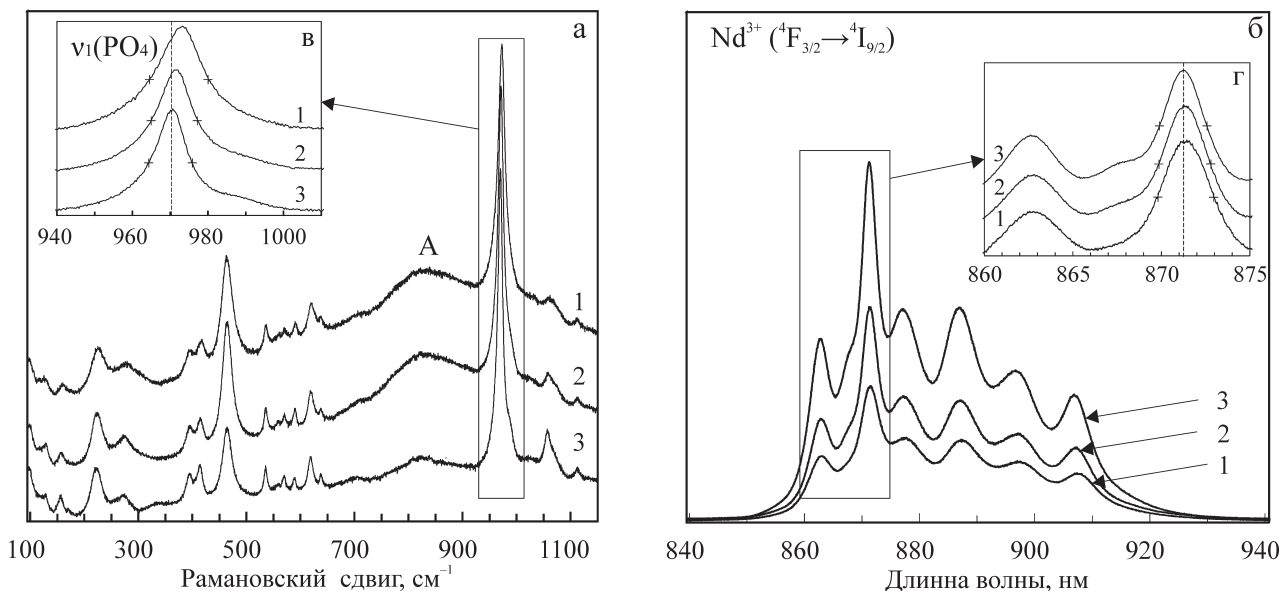
тельными и положительными углами между ними позволяет предполагать отсутствие процессов растворения этих внутренних участков в период формирования монацитов и кристаллизацию внутренней и внешней зон из раствора существенно различного состава.

Основываясь на приведенных данных, предполагаем, что внешние области сформировались на заключительных этапах мигматизации, тогда как внутренние могли образоваться на несколько более ранних этапах и подвергнутся внешним воздействиям на заключительном. Четыре зерна монацитов характеризуются несколько отличными химическим составом и возрастными характеристиками, что позволяет предполагать различные локальные условия формирования и эволюции монацитов, в частности их преобразование в гидротермальную стадию. Полученные результаты показывают, что в исследованных зернах монацита использование параметра  $\beta$  для отбраковки точечных возрастных определений позволяет несколько сократить разброс возрастов до 234.7–252.7 млн лет (без отбраковки 230.6–251.4 млн лет). Но его использование полностью не решает проблему небольшого сдвига возрастов в четырех зернах и не позволяет считать  $\beta$  абсолютным критерием замкнутости U-Th-Pb системы. Более надежным будет использование критерия по параметру  $\beta$  в сочетании с оценкой разброса значений СКВО по зерну. Основываясь на этих двух критериях возраста  $252 \pm 4$  и  $250 \pm 7$  млн лет зерен 5–13 и 6–14 при СКВО 0.21 и 0.75 соответственно, можно считать наиболее достоверными датировками. В ряду зерен 5-13, 6-14, 4-12, 1-11

(см. рис. 3) наблюдаются уменьшение измеренного возраста 251, 247, 240, 231 млн лет (без отбраковки по  $\beta$ ) и увеличение статистического разброса точек на гистограмме (СКВО принимает значения 0.69, 1.08, 1.14, 2.2). В выявленной последовательности предполагаются понижение измеряемого возраста и увеличение статистического разброса как проявления степени влияния вторичных преобразований на возрастную систему.

### Структурное состояние

Структурное разупорядочение монацита определяется двумя факторами: (1) радиационным, который происходит за счет распада материнских изотопов U, Th [8] и накопления радиационных дефектов, и (2) химическим, который возникает вследствие изо- и гетеровалентных замещений в катионной подрешетке ионами различного радиуса [2, 20]. Определение соотношения этих двух вкладов в нарушение периодичности является не простой, но актуальной и перспективной задачей для получения данных о термической истории минерала монацита. Исследованию разупорядочения монацитов с использованием рамановской спектроскопии посвящены работы [2, 15, 17–19], где показано, что вклад химического и радиационного факторов в разупорядочение структуры природных монацитов соизмерим, в отличие от цирконов, где роль изоморфизма в уширении рамановских линий пренебрежимо мала по сравнению с накоплением радиационных дефектов. Наиболее интенсивной линией является линия в положении  $970 \text{ см}^{-1}$ , соот-



**Рис. 6.** Рамановские (а) и фотолуминесцентные  $\text{Nd}^{3+}$  (б) спектры в монацитах 1-11 и 5-13.

1 – во внешней зоне зерна 5-13, 2 – во внутренней зоне зерна 5-13, 3 – спектр во внутренней зоне зерна 1-11. На врезках в, г представлены увеличенные фрагменты спектров, демонстрирующие вариацию положений и ширины линий. Двумя крестиками обозначена ширина линий на половине высоты.

ветствующая симметричным валентным колебаниям  $\text{PO}_4$ -тетраэдров  $\nu_1(\text{PO}_4)$ . Увеличение ширины линии (ширина на половине высоты) обусловлено искажением ближнего порядка, а именно длин связей Р–О фосфор-кислородного-тетраэдров, находящихся вблизи дефекта. Рост плотности дефектов приводит к увеличению ширины.

Во внутренних и внешних зонах четырех монацитов 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 регистрировались рамановские спектры (рис. 6а). Они характеризуются двумя диапазонами колебаний: меньше  $650 \text{ см}^{-1}$  и выше  $900 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, на рамановских спектрах фиксируется нетипичная для структуры монацита широкая линия А (см. рис. 6а) с максимумом  $850 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой минимальна в монаците 1-11 и максимальна в 5-13. В спектрах монацитов отчетливо выделяются 18 линий из 22 известных [20]. На рис. 6а, в приведены спектры с наиболее узкими, широкими и промежуточными линиями из всех зарегистрированных. На врезке (см. рис. 6в) показаны различия положения и ширины интенсивной линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$ . Значения измеренной ширины линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в зависимости от полученной радиационной дозы во внутренних и внешних зонах четырех монацитов представлены на рис. 7 (обозначены кругами). Внутренние зоны монацитов характеризуются более узкими линиями со значением ширины линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$   $9.1\text{--}10.9 \text{ см}^{-1}$  (светло-серое поле на рис. 7), а внешние – широкими линиями со значением  $10.7\text{--}14.4 \text{ см}^{-1}$  (темно-серое поле на рис. 7). Ширина линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  имеет достаточно большую величину. В цирконах такой порядок значений ширины самой интенсивной линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  соответствует начальной и средней степеням радиационного повреждения структуры циркона. При этом полученная монацитами радиационная доза находится в диапазоне от  $13.9$  до  $30.4 \cdot 10^{18} \text{ а-расп/г}$ , что превышает в 2–5 раз дозу, необходимую для полной метамиктизации структуры циркона ( $5\text{--}6 \cdot 10^{18} \text{ а-расп/г}$ ). Эта особенность монацитов объясняется более низкими по сравнению с наблюдаемыми у циркона температурами, при которых происходит термическое восстановление радиационных дефектов в монаците [16, 18].

Полученная радиационная доза коррелирует с шириной линии в монацитах с неявным характером зависимости, которую мы аппроксимировали прямой линией. Связь химического вклада в уширение линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  с полученной дозой носит почти линейный характер (треугольники на рис. 6а), поскольку оба параметра рассчитаны с использованием концентраций Th, U, а отклонение от линии происходит из-за вариации содержаний Са и Рb. Значение радиационной составляющей (квадраты на рис. 6а) вычислено по разнице между измеренной шириной линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  и рассчитанным химическим вкладом. Монациту 1-11 свойственны минимальные полученные радиационные

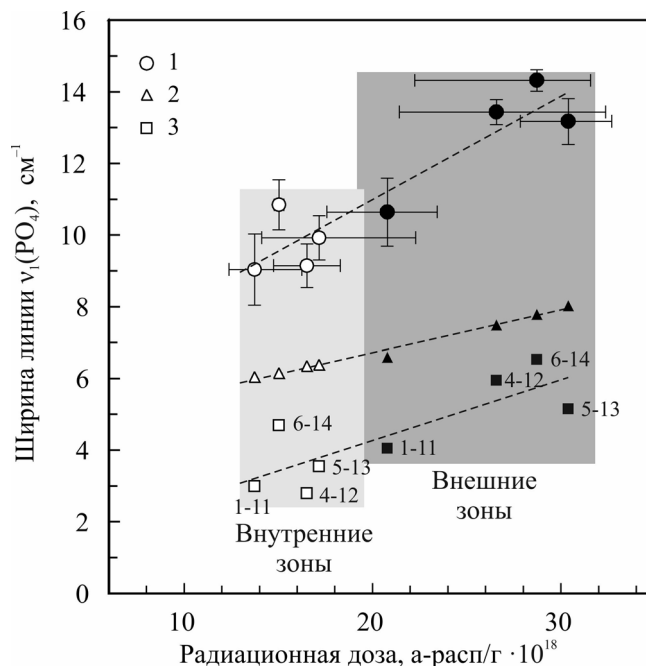


Рис. 7. Сопоставление ширины рамановской линии валентных колебаний  $\nu_1(\text{PO}_4)$  с полученной радиационной дозой монацитами 1-11, 4-12, 5-13, 6-14.

1 – измеренная ширина линии во внутренней и внешней зонах кристаллов, 2 – расчетные значения химического вклада в уширение линии, 3 – радиационная составляющая уширения линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$ . Фигуры, заполненные белым цветом, относятся к внутренним зонам (светло-серое поле), черным цветом (темно-серое поле) – к внешним.

доза и степень повреждения структуры, монациту 5-13 – максимальные, зернам 4-12, 6-14 – промежуточные. Во внешних зонах зерен 5-13 и 6-14 вклад радиационной составляющей достигает  $\frac{3}{4}$  значения химического вклада в уширение  $\nu_1(\text{PO}_4)$ ; во внутренней зоне зерна 1-11 величины радиационной и химической составляющей примерно равны. Предполагается, что в момент кристаллизации ( $D_a = 0$ ) значение ширины линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в большей степени определялось химическим вкладом и составляло от 6 до  $7.8 \text{ см}^{-1}$ . Картирование по ширине и положению линии симметричных валентных колебаний  $\nu_1(\text{PO}_4)$  показывает, что во внешних зонах линия широкая и сдвинута в область высоких частот относительно внутренних. Ruschel с соавторами [18] показали, что положение линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  связано практически обратно пропорционально со средним ионным радиусом в синтетических монацитах с минимальной радиационной дозой. Высокочастотный сдвиг во внешней области объясняется понижением среднего ионного радиуса монацита  $\text{APO}_4$  с увеличением концентрации  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в позиции А. Низкочастотный сдвиг  $\nu_1(\text{PO}_4)$ , наблюдающийся при накоплении радиа-



ционных дефектов [15], в исследованных монацитах менее значим.

Во внутренних и внешних зонах четырех монацитов 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 регистрировались фотолюминесцентные спектры в диапазоне 514–1200 нм. Во всех зернах в видимой области фиксируется широкая линия “оранжевой” люминесценции с максимумом (550–650 нм), интенсивность которой связывается с концентрацией атомных точечных дефектов [16]. В монаците 1-11 интенсивность “оранжевой” люминесценции ниже, чем в 5-13. В ближней инфракрасной области (840–940 нм) наблюдается хорошо известная [9] достаточно интенсивная линия  $\text{Nd}^{3+}$ , возникающая при переходе  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (рис. 6б). В спектрах фиксируются все 8 Штарковских подлиний, характерных для структуры монацита [10]. Они несколько уширены относительно спектра синтетического  $\text{CePO}_4$  [16]. Уширение фотолюминесцентных линий определяется увеличением беспорядка в ближайшем окружении примесного центра люминесценции. В монацитах с меньшей степенью разупорядочения структуры 1-11 наблюдаются более интенсивные и узкие линии спектра люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$ , чем в монацитах 5-13 (см. рис. 6б), что согласуется с выводами цитированных работ. В исследованных монацитах вариация ширины и положений фотолюминесцентных линий менее существенна, чем рамановских (см. рис. 6в, г).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были исследованы зерна монацитов с внутренними и внешними зонами существенно различного химического состава. Показано, что внутренние зоны характеризуются более низкой концентрацией примесных элементов и меньшей степенью радиационного и химического разупорядочения, чем внешние. Предполагается, что внутренние и внешние зоны образовались при разных условиях и из раствора существенно различного состава. Возрастные данные свидетельствуют о том, что в них сохранилась информация об этапности процессов мигматизации и обособления гранитного расплава. Геохимическая неоднородность монацита отражает преобразования этого минерала в ходе мигматизации и анатексиса, фиксируя время и условия кристаллизации определенных зон. Возраст монацита около 290 млн лет отвечает последнему этапу мигматизации и обособлению гранитного расплава. Более молодой возраст этого минерала отражает преобразования, связанные с последующей сложной историей Адуйского массива, включающей формирование гранитов с возрастом 255–260 млн лет и разнообразную гидротермальную активность, с которой ассоциирована разнообразная минерализация.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования УрО РАН “Геоаналитик” при финан-

совой поддержке гранта РНФ № 16-17-10283 (соглашение от 24 мая 2016 года).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В. Химическое электронно-зондовое датирование минералов-концентраторов радиоактивных элементов: методические аспекты // Литосфера. 2010. Т. 49, № 4. С. 94–115.
2. Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования / Ред. Н.П. Юшкина. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 336 с.
3. Замятина М.Д. Породообразующие минералы Крутинского гранитоидного массива // Ежегодник-2015. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 163. 2016. С. 92–94.
4. Краснобаев А.А., Феритатер Г.Б., Беа Ф., Монтеро П. Полигенные цирконы Адуйского батолита (Средний Урал) // Докл. РАН. 2006. Т. 410, № 2. С. 244–249.
5. Феритатер Г.Б. Палеозойский интрузивный магматизм Среднего и Южного Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2013. 365 с.
6. Феритатер Г.Б., Гердес А., Смирнов В.Н. Возраст и история формирования Адуйского гранитного массива // Ежегодник-2001. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 146–150.
7. Cocherie A., Albarede F. An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite // Geoch. Cosmoch. Acta. 2001. V. 65, No. 24. P. 4509–4522.
8. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. Radiation effects in zircon // In Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds J.M. Hancher, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 387–425.
9. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. New York: Springer-Verlag, 2005. 356 p.
10. Lenz C., Talla D., Ruschel K., Škoda R., Götze J., Nasdala L. Factors affecting the  $\text{Nd}^{3+}$  (REE $^{3+}$ ) luminescence of minerals // Mineralogy and Petrology. 2013. V. 107, Iss. 3. P. 415–428.
11. Ludwig K.R. Users manual for ISOPLOT/EX, version 2. A geochronological toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center: Spec. Pub. No. 1a. 1999. 120 p.
12. Mao J., Du A., Seltman R., Yu J. Re-Os ages for the Shameika porphyry Mo deposit and the Lipovy Log rare metal pegmatite, central Urals, Russia // Mineralium deposita. 2003. V. 38. P. 251–257.
13. Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet Ch., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol. 1996. V. 131. P. 37–53.
14. Montel J. M., Devidal J. L., Avignand D. X-ray diffraction study of brabantite–monazite solid solutions // Chemical Geology. 2002. V. 191, Iss. 1. P. 89–104.
15. Nasdala L., Grötzschel R., Probst S., Bleisteiner B. Irradiation damage in monazite-(Ce): An example to establish the limits of raman confocality and depth resolution // Canadian Mineralogist. 2010. V. 48, Iss. 2.

- P. 351–359.
16. *Nasdala L., Grambole D., Ruschel K.* Review of effects of radiation damage on the luminescence emission of minerals, and the example of He-irradiated  $\text{CePO}_4$  // *Mineralogy and Petrology*. 2013. V. 107, Iss. 3. P. 441–454.
  17. *Podor R.* Raman spectra of the actinide-bearing monazites // *European Journal of Mineralogy*. 1995. V. 7, Iss. 6. P. 1353–1360.
  18. *Ruschel K., Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Töb-bens D.M., Škoda R., Finger F., Möller A.* A Raman spectroscopic study on the structural disorder of monazite-(Ce) // *Mineralogy and Petrology*. 2012. V. 105, Iss. 1–2. P. 41–55.
  19. *Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Nasdala L., Gott-schalk M., Montel J.M., Heinrich W.* An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2002. V. 29, Iss. 4. P. 240–253.
  20. *Silva E.N., Ayala A.P., Guedes I., Paschoal C.W.A., Moreira R.L., Loong C.K., Boatner L.A.* Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates // *Optical Materials*. 2006. V. 29, Iss. 2–3. P. 224–230.
  21. *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.
  22. *Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J.* Microprobe Monazite Geochronology: Understanding Geologic Processes by Integrating Composition and Chronology // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2007. V. 35, Iss. 1. P. 137–175.