Серия «Аналитика – наукам о Земле»

С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова, В.В. Хиллер

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКА РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В РЯДЕ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ ИХ ХИМИЧЕСКОГО МИКРОЗОНДОВОГО ДАТИРОВАНИЯ

ЕКАТЕРИНБУРГ
2011

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого

Серия «Аналитика – наукам о Земле»

Екатеринбург
2011

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
URAL BRANCH
The Institute of Geology and Geochemistry named after Academician A.N. Zavaritsky

«Analytics to Earth Sciences» Series

S.L. Votyakov, Yu.V. Shchapova, V.V. Khiller

CRYSTAL CHEMISTRY AND PHYSICS OF RADIATION AND THERMAL EFFECTS IN SOME U-Th-BEARING MINERALS AS A BASIS FOR THE CHEMICAL MICROPROBE AGE DATING

Responsible editor academician of RAS N.P. Ushkin

Ekaterinburg
2011

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого

Серия «Аналитика – наукам о Земле»

С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова, В.В. Хиллер

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКА РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В РЯДЕ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ ИХ ХИМИЧЕСКОГО МИКРОЗОНДОВОГО ДАТИРОВАНИЯ

Ответственный редактор академик РАН Н.П. Юшкин

Екатеринбург
2011

УДК 550.93+550.41

Рецензент: член-корреспондент РАН **В.Н. Анфилогов**

С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова, В.В. Хиллер. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования. / Под ред. Н.П. Юшкина. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2011. – 336 с.

Расширение исследований в области химического датирования минералов, интерпретации экспериментальных данных, а также прогнозирования процесса радиационной деструкции минералов сталкивается с необходимостью проведения фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований состава, кристаллохимии и физико-химических свойств минералов-геохронометров как функции их возраста и условий образования и преобразования. Минералы-геохронометры из уральских и сибирских объектов, детально проанализированные методами изотопной геохронологии, могут служить удобным модельным объектом для изучения закономерностей их изменения в процессе радиационного разрушения как основы для оценки их возраста. Сложность большинства реальных физико-химических процессов при радиационном разрушении минералов не позволяет решить описанные проблемы исключительно экспериментальным путем. Представляется перспективным привлечение к решению данного вопроса современных расчетных методов – моделирования атомной и электронной структуры минералов.

В настоящей работе описана методика микрозондового анализа, а также методы спектроскопии твердого тела (рамановская микроспектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная и эмиссионная спектроскопия, рентгенография, люминесцентная и радиоспектроскопия) в связи с их использованием для исследования состава и структуры U-Th-содержащих минералов. Изучены особенности кристаллохимии, изоморфизма ионов U и Th, физики радиационно-термических эффектов и разупорядочения структуре оксидных, фосфатных и силикатных минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири; проведено компьютерное моделирование их атомной и электронной структуры и процессов их радиационной деструкции; усовершенствована процедура химического датирования минералов (методика обсчета геохимических данных) на основе вычислительного эксперимента по моделированию временной эволюции их U-Th-Pb-системы; выполнено химическое микрозондовое датирование U-Th-содержащих минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири.

Монография предназначена для специалистов по материаловедению природного вещества, кристаллохимиков и геохронологов.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0727), проектов № 09-П-5-1003 и 09-П-5-1025 программ Президиума РАН №23 и 20 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов» и «Создание и совершенствование методов химического анализа», а также в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 09-М-35-2001 «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в минералах» и грантов РФФИ № 09-05-00513, 11-05-00035.

Further research in the field of chemical dating of minerals, interpretation of experimental data and predicting the process of radiation destruction of minerals, is faced with the need for fundamental experimental and theoretical studies of the composition, crystal chemistry and properties of minerals-geochronometers as their age function and formation-transformation conditions. Minerals from the Ural and Siberian objects, analyzed in detail by isotope geochronology methods, can serve as a convenient model object to study the regularities of their changes during radiation damage as a basic step to assess their age. The complexity of most real physical and chemical processes in radiation destruction of the minerals cannot solve the described problems by experiment only. It seems promising to address this issue using modern computational methods, e.g. simulation of the atomic and electronic structure of minerals.

This paper describes a method of microprobe analysis and methods of solid-state spectroscopy (i.e. Raman microspectroscopy, X-ray photoelectron and emission spectroscopy, X-ray difraction, and fluorescent and radiospectroscopy) in connection with their use to study the composition and structure of the U-Th-containing minerals. The features of the U- and Th-ion crystal chemistry and isomorphism, the physics of radiation-thermal effects and disordering in the structure of oxide, phosphate and silicate minerals from a number of geological objects of the Urals and Siberia have been studied. Computer simulations of their atomic and electronic structure and radiation destruction processes have been performed. The protocol of chemical dating of the minerals (i.e. geochemical data processing) has been improved using computer simulation of their U-Th-Pb-system evolution. Microprobe chemical dating of the U-Th-bearing minerals from a number of geological objects of the Urals and Siberia has been performed.

The book is intended for specialists in materials science of natural substances, crystal chemistry and geochronology.

The work was supported by the federal program «Research and Scientific-Pedagogical Personnel of Innovative Russia» (state contract № 02.740.11.0727), the projects № 09-П-5-1003 and 09-П-5-1025 of the programs of the Presidium of RAS № 23 and 20, «Scientific grounds of innovative energy saving environmentally sound technologies and assessment of natural and man-made resources» and «Creating and improving methods of chemical analysis», as well as the project 09-M-35-2001 of the Ural Branch of RAS, «Composition, structure and physics of radiation and thermal effects in minerals» and RFBR grants № 09-05-00513, 11-05-00035.

ISBN 978-5-94332-091-0

ISBN 978-5-94332-091-0
9 785943 320910

® ИГиГ УрО РАН, 2011 г.
® С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова, В.В. Хиллер

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение **9**

Глава 1. Объекты, образцы и методы исследования **21**
1.1. Геологические объекты исследования и образцы. **21**
1.2. Рентгенография и спектроскопия в исследованиях радиационного разупорядочения структуры U-Th-содержащих минералов **26**
1.3. Микрозондовый анализ U-Th-содержащих минералов. **39**

Глава 2. Состав, кристаллохимия и радиационное разупорядочение монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири **61**
2.1. Структура, изоморфизм и радиационные повреждения в монаците **61**
2.2. Состав, элементное картирование и кристаллохимические особенности монацита из ряда геологических объектов Урала и Сибири **64**
2.2.1. Монацит пегматитов Блюмовской копи 50, Ильменские горы, Южный Урал **65**
2.2.2. Монацит пегматитов копи 244, Ильменские горы, Южный Урал **67**
2.2.3. Монацит Ильмено-Вишневогорского комплекса, Южный Урал. **70**
2.2.4. Монацит гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал **72**
2.2.5. Монацит гранитоидов Джабыкского массива, Южный Урал **77**
2.2.6. Монацит Тараташского массива, Южный Урал. **79**
2.2.7. Монацит кислых гнейсов Заангарья, Енисейский кряж **81**
2.2.8. Монацит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал **83**
2.2.9. Монацит из гранитов фундамента Ямала, Верхне-Реченская площадь, скв. 1 . . . . **84**
2.2.10. Монацит гранитоидов фундамента Западной Сибири, Восточно-Шебурская площадь, скв. 28р **85**
2.2.11. Монацит метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива **86**
2.3. Радиационное разупорядочение структуры монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири по спектроскопическим данным **90**

Глава 3. Состав, кристаллохимия и радиационное разупорядочение уранинита, торианита, коффинита и торита из ряда геологических объектов Урала и Сибири **95**
3.1. Структура, изоморфизм и радиационные повреждения в уранините, коффините, торианите и торите **96**
3.2. Состав, элементное картирование и кристаллохимические особенности уранинита, торианита, коффинита и торита из ряда геологических объектов Урала и Сибири **104**
3.2.1. Уранинит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал **104**
3.2.2. Уранинит из гранитов фундамента Ямала, Верхне-Реченская площадь, скв. 1 . . . **105**
3.2.3. Уранинит и торит гранитоидов фундамента Западной Сибири, Окуневская площадь, скв. 10486 . . . . . **106**
3.2.4. Торианит Карабашского гипербазитового массива, Южный Урал **107**
3.2.5. Уранинит и коффинит гранитных пегматитов Липовского жильного поля, Средний Урал **108**
3.2.6. Уранинит к Пышминско-Ключевского месторождения, Средний Урал **109**

Глава 4. Кристаллохимия и радиационное разупорядочение цирконов из ряда геологических объектов Урала и Сибири **111**
4.1. Структура, изоморфизм и радиационные эффекты в цирконе **112**
4.2. Состав и кристаллохимические особенности циркона из ряда геологических объектов Урала и Сибири **120**
4.2.1. Циркон гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал **120**
4.2.2. Циркон Бердяушского гранитного массива, Южный Урал **123**
4.2.3. Циркон Вишневогорского щелочного массива, Южный Урал **124**
4.2.4. Циркон из контаминированных гранитных пегматитов Липовского жильного поля, Средний Урал **125**
4.3. Рентгенография цирконов **127**
4.3.1. Радиационное повреждение цирконов по рентгенографическим данным. **127**
4.3.2. Термическое восстановление радиационно-поврежденных цирконов **128**
4.4. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным РФЭ-спектроскопии. . . **131**
4.5. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным рамановской и рентгеновской эмиссионной спектроскопии **134**
4.5.1. Разупорядочение структуры циркона по данным рамановской спектроскопии: влияние природного автооблучения **135**
4.5.2. Разупорядочение структуры циркона по данным РЭ-спектроскопии: влияние природного автооблучения **138**
4.6. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным люминесценции при возбуждении синхротронным излучением. **141**
4.7. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным импульсной катодолюминесценции. . . . **149**
4.8. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным ЭПР **157**
4.9. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным инфракрасной спектроскопии **159**

Глава 5. Компьютерное моделирование атомной и электронной структуры U-Th-содержащих минералов, расчеты степени радиационного повреждения **163**
5.1. Компьютерное моделирование в исследованиях кристаллохимии и дефектообразования в U-Th-содержащих минералах **164**
5.1.1. Циркон **164**
5.1.2. Монацит **170**
5.2. Методы моделирования атомной и электронной структуры минералов и расчета степени их радиационного повреждения **171**
5.2.1. Полуэмпирический метод атомных потенциалов моделирования структуры кристаллов (программа GULP) **171**
5.2.2. Квантово-химический кластерный ab initio метод Xα-дискретного варьирования для моделирования электронной структуры и характеристик химической связи (программа DVM) **172**
5.2.3. Метод расчета радиационного повреждения материалов (программа SRIM) . . . **172**
5.3. Моделирование атомной и электронной структуры циркона: высококристаллический циркон, примесные и собственные дефекты, твердые растворы циркон-коффинит **177**
5.3.1. Атомная структура кристаллического циркона по данным полуэмпирического моделирования **177**
5.3.2. Атомная структура дефектов в цирконе, образованных примесями РЗЭ, Y, Hf, Th, U, Pu и P, по данным полуэмпирического моделирования **178**
5.3.3. Атомная структура собственных вакансионных дефектов **182**
5.3.4. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ **187**

5.3.5. Электронная структура бездефектного циркона, кварца, бадделеита и дефектов в цирконе **193**
5.3.5.1. Кристаллический циркон, кварц, бадделеит **193**
5.3.5.2. Электронная структура примесных атомов U и Pu в цирконе **197**
5.3.5.3. Электронная структура собственных вакансионных дефектов в цирконе . **202**
5.4. Моделирование атомной и электронной структуры монацита **203**
5.4.1. Атомная структура бездефектного кристаллического монацита по данным полуэмпирического моделирования **203**
5.4.2. Атомная структура примесных дефектов Th, U, Ca и Si в монаците $CePO_4$ . . . **204**
5.4.3. Атомная структура собственных вакансионных дефектов **207**
5.4.4. Электронная структура монацита $CePO_4$ **209**
5.5. Моделирование радиационного повреждения циркона и монацита методом Монте-Карло **211**
5.5.1. Радиационное повреждение циркона. **213**
5.5.2. Радиационное повреждение твердых растворов циркон-коффинит **216**
5.5.3. Радиационное повреждение монацита $CePO_4$ **217**
5.5.4. Оценка степени повреждения природных цирконов и монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири **219**

Глава 6. Моделирование эволюции U-Th-Pb-системы как основа для химического датирования U-Th-содержащих минералов. **221**
6.1. Решение «прямой» геохронологической задачи (моделирование эволюции U-Th-Pb-системы) **221**
6.2. Решение «обратной» геохронологической задачи (методы датирования модельной U-Th-Pb-системы). **223**
6.3. Датирование модельной конкордантной системы **228**
6.3.1. Анализ влияния состава модельной системы на ее датирование: моделирование высокоториевых и высокоурановых минералов **228**
6.3.2. Анализ влияния возраста модельной системы на ее датирование **230**
6.3.3. Анализ влияния погрешности определения элементов на датирование модельной системы **231**
6.3.4. Анализ влияния дисперсии содержания элементов и статистики выборки данных на датирование модельной системы **232**
6.4. Датирование модельной дисконкордантной системы **234**
6.4.1. Анализ влияния возрастной гетерогенности модельной системы на ее датирование. **234**
6.4.2. Анализ влияния добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного на датирование модельной системы **235**

Глава 7. Микрозондовое химическое датирование U-Th-содержащих минералов **243**
7.1. Химическое датирование минералов из различных мировых геологических объектов **244**
7.2. Химическое датирование минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири **252**

Заключение **266**

Литература. **269**

Приложение I. Вариации состава U-Th-содержащих минералов ряда геологических объектов Урала и Сибири, значения возраста модельной U-Th-Pb-системы. **293**

Приложение II. Оптические и BSE-изображения, карты распределения содержания элементов в U-Th-содержащих минералах **303**

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

РЭС – рентгеновская эмиссионная спектроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

BSE – обратно-рассеяные (отраженные) электроны

SE – вторичные электроны

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СО – стандартный образец

РЗЭ – редкоземельные элементы

РАЭ – радиоактивные элементы

HREE – тяжелые редкоземельные элементы (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Eb, Lu)

LREE – легкие редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)

Ppm – parts per million, млн$^{-1}$, г/т

Ат./ф.ед. – атомов на формульную единицу

СКО – среднеквадратическое отклонение

СКВО – среднеквадратическое взвешенное отклонение

ТФ – термодинамическая функция

АО – атомная орбиталь

МО ЛКАО – молекулярные орбитали

ЛКАО – линейная комбинация атомных орбиталей

e – заряд электрона

ДТА – дифференциальный термический анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

ИКС – инфракрасная спектроскопия

КРС – колебательная рамановская спектроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ
INTRODUCTION

Абсолютная геохронология, основанная на анализе процессов накопления дочерних изотопов при распаде нестабильных материнских (^{235}U, ^{238}U, ^{232}Th, ^{147}Sm и др.), – одна из основополагающих дисциплин в науках о Земле, интегрирующая в себе как минимум четыре самостоятельных научных направления. Во-первых, специализированную химическую пробоподготовку с хроматографическим концентрированием микроэлементов, во-вторых, современную инструментальную аналитическую физико-химию, основанную на использовании сложной аппаратуры для анализа следовых содержаний материнских и дочерних изотопов, в третьих, современное материаловедение минералов-геохронометров, включающее исследование на микро- и наноуровне их структуры, кристаллохимии и физики радиационных процессов, в четвертых, расчетные процедуры по датированию проб и геологическую интерпретацию возрастных данных. Развитие приборной и методической базы, в первую очередь ионного микрозондового анализа, техники масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией проб создало основу для новой дисциплины – «локальной» геохронологии. В последние годы отмечен настоящий всплеск прикладных работ в этом научном направлении по исследованию и датированию различных геологических объектов, но при этом активно развивается и вторая составляющая в локальной геохронологии – неизотопное химическое микрозондовое датирование U-Th-содержащих минералов. Заметим, что для минералов с высокими содержаниями U и Th (уранинита, торианита, торита и других), достаточно часто микрогетерогенных по возрасту, химическое датирование является практически единственным экспресс-методом оценки их возраста. Датировки этих минералов локальными изотопными методами (масс-спектрометрией с лазерной абляцией или ионным микрозондом) встречаются со значительными сложностями, требуют больших финансовых затрат и разработок специальных методик. Напротив, методы их локального химического неизотопного датирования достаточно низкозатратны и экспрессны, что очень важно при решении прикладных геологических задач, в частности, при датировании немых осадочных толщ, требующем просмотра большого количества зерен U-Th-содержащих минералов.

В последние годы, начиная с монографии (Фор, 1989), опубликована целая серия обобщающих работ, посвященных различным аспектам изотопного датирования, в том числе и в локальном варианте (см. например, Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003; Allegre, 2008; Dickin, 2005; Рассказов и др., 2005). Однако представляется, что в них недостаточно полно рассмотрены материаловедческие вопросы, связанные с особенностями разупорядочения структуры минералов-геохронометров, их кристаллохимии и физики радиационных процессов: физические аспекты исчерпываются практически лишь одной констатацией катодолюминесцентных свойств зерен минералов, преимущественно цирконов и выделением на этой основе их неоднородной внутренней структуры и возрастной гетерогенности. Последнему вопросу посвящены и многочисленные более ранние публикации (см. например, Краснобаев, 1986), в которых были представлены обширные выборки микрозондового элементного картирования цирконов различного генезиса. Существенно меньше внимания в научной литературе уделено вопросам обобщения данных по химическому микрозондовому датированию минералов: нам неизвестны монографические работы по данной тематике. Отметим лишь обобщающий сборник трудов Американского минералогического общества (Phosphates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003), где представлен обзор дан-

ных по минералогии, геохимии и химическому датированию фосфатов, а также специализированные выпуски номеров журнала American Mineralogist и Lithos (Amer. Miner. 2005. V. 90; Lithos. 2006. V. 88), полностью посвященные методическим вопросам и химическому датированию минералов из различных геологических объектов. Следует отметить при этом, что число статей, в особенности зарубежных, в которых рассматриваются прикладные вопросы и применение химической методики для датирования минералов из различных геологических объектов все возрастает: база данных по основным публикациям за 1990–2011 гг. содержит несколько сотен наименований и увеличивается с каждым годом (см. например, Montel et al., 1996; Rhede et al., 1996; Cocherie, Albarede, 2001; Dahl, 2005; Suzuki, Kato, 2008). В России как в области прикладных, так и фундаментальных исследований по химической геохронологии известны лишь отдельные публикации сотрудников Институтов экспериментальной минералогии и геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (Романенко и др., 2008; Конилов и др., 2004; Петров, 2007), Воронежского государственного университета (Савко и др., 2008; Пилюгин, Муханова, 2008; Кориш, Пилюгин, 2009; Савко и др., 2009) и Института геологии и геохимии УрО РАН (Вотяков, Хиллер, Щапова, 2010).

В связи с изложенным актуальным представляется обобщение исследований в области локального химического датирования U-Th-содержащих минералов с выделением трех основных задач и составляющих работы:

• анализ фундаментальных вопросов материаловедения природных оксидных, силикатных и фосфатных минералов-геохронометров, включающий экспериментальное и теоретическое исследование на микро- и наноуровне их кристаллохимии и физики радиационно-термических эффектов;

• развитие и совершенствование методов микрозондового анализа и процедуры химического датирования минералов;

• выполнение систематических прикладных работ по химическому микрозондовому датированию U-Th-содержащих минералов из различных геологических объектов Урала и Сибири.

Кратко остановимся на основных составляющих настоящей работы.

Материаловедение природных минералов-геохронометров. Известно, что U и Th образуют как собственные минеральные виды, так и входят в виде структурной примеси в некоторые силикаты, фосфаты и другие минеральные виды. Для U-Th-содержащих минералов типична достаточно сложная кристаллохимия, широко развитый изоморфизм, радиационное разрушение структуры, гетерогенность кристаллов по химическому составу и возрасту. Несмотря на широкий зарубежный опыт прикладного использования химического метода датирования U-Th-содержащих минералов и сегодня в его рамках остается нерешенным ряд вопросов, касающихся поиска критериев замкнутости U-Th-Pb-системы минералов, количественных физических и кристаллохимических показателей степени их вторичных преобразований и возрастной микрогетерогенности зерен. Среди специалистов в области изотопной геохронометрии (см. например, Рассказов и др., 2005) распространено мнение, что в высокообогащенных U и Th минералах обеспечивается значительная подвижность Pb, т.е. U-Th-Pb-система минерала является открытой, и то математическое сопровождение, которое используется при построении изохрон в методике химического датирования (Suzuki et al., 1991; Rhede et al., 1996; Cocherie, Albarede, 2001) является слабым оправданием выбора геохронометрической модели.

Исследования кристаллохимических и структурных особенностей минералов монацита, торита, торианита, уранинита, коффинита актуальны не только в связи с использованием этих данных при их химическом датировании, но и в связи с разработкой и прогнозированием долговременной стабильности отработанного ядерного топлива и вейст-форм для утилизации радионуклидов, синтезируемых на основе синтетических аналогов некоторых из этих фосфатных и силикатных минералов.

Таким образом можно говорить, что анализ замкнутости U-Th-Pb-системы минералов и исследование кристаллохимии этих элементов как основы для обоснования и геологической интерпретации датировок – актуальная научная задача. В этом направлении еще предстоит решить многие задачи, а сделаны лишь первые шаги, причем ранее внимание было в основном сосредоточено на изучении монацита; для него исследованы особенности изоморфизма катионов U и Th, показано существование двух

типов замещения (чералитового и хаттонитового), установлено, что искажение или полная «переустановка» U-Th-Pb-системы минерала под действием внешних воздействий (температуры, давления, химических реакций, радиационного повреждения), в принципе, могут быть диагностированы по особенностям состава, кристаллохимии и текстуры кристаллов (см. например, Seydoux-Guillaume et al., 2002; Spear, Pyle, 2002; Williams et al., 2006; Suzuki, Kato, 2008). Нарушения замкнутости U-Th-Pb-системы или ее полная переустановка, приводящие к дискордантности возраста монацита, могут происходить вследствие как диффузионных потерь радиогенного Pb, так и рекристаллизации минерала или его растворения-осаждения. Роль диффузии Pb обычно оценивается в рамках понятия «температуры закрытия» системы, определяемой как «температура изотопной системы в момент времени, соответствующий ее измеряемому возрасту» (Dodson, 1973) или как «температура, при которой диффузия уменьшается настолько, что ее вклад не может быть обнаружен при заданном разрешении аналитического метода» (Williams et al., 2006). Имеются экспериментальные данные (Cherniak et al., 2000, 2004; Gardes et al., 2006; McFarlane, Harrison, 2006; Cherniak, Pyle, 2008) для коэффициентов диффузии Pb, а также Th и РЗЭ; показано, что диффузионные изменения состава фиксируются только после продолжительной выдержки при температуре не ниже 800 °C, что свидетельствует о малой величине диффузионного вклада в нарушение замкнутости системы. Этот вывод согласуется с существованием резких, не измененных диффузией границ зон в монацитах (даже высокотемпературных), а также с сохранностью древних возрастов у метаморфических проб (Williams et al., 2006). При температурах, меньших температуры закрытия, нарушение замкнутости U-Th-Pb-системы возможно при рекристаллизации или при растворении-осаждении монацита, протекающих уже при 350-550 °C (Spear, Pyle, 2002). Экспериментально показано (Seydoux-Guillaume et al., 2002), что растворение-осаждение монацита во флюидах различного состава приводит к изменению содержания Pb на периферии кристаллов, при этом на его поверхности происходит рост новых фаз, обогащенных нерадиогенным Pb, в результате чего для таких проб характерны дискордантные датировки с завышением возраста. Таким образом, если первичный Pb сохраняется в решетке монацита при рекристаллизации или заново входит в нее, то датировки дают возраст рекристаллизационного события, занижающий реальный возраст. Напротив, если Pb удаляется из решетки и не входит в структуру рекристаллизованного монацита, то изотопная система полностью переустанавливается, и измеренный возраст данной области кристалла соответствует возрасту его преобразования.

Методические вопросы микрозондового анализа минералов-геохронометров и расчетных схем их химического датирования. Впервые метод химического датирования был применен для определения возраста радиоактивных минералов в 1911 г. (Holmes, 1911); в его основе – закон радиоактивного распада урана и тория с естественным накоплением радиогенного свинца $D(t) = P(0) \cdot (1 - \exp(-\lambda t))$, где λ – период полураспада, D(t) и P(t) – содержание дочернего и материнского изотопов. В последующем метод получил широкое распространение для датирования урановых месторождений, поскольку именно на этих объектах встречается достаточное количество кондиционного минерального вещества для проведения анализа. Первоначально расчет возраста горных пород и некоторых минералов (уранинитов и др.) проводился по данным их химического состава, полученным методами «мокрой» аналитической химии, и высокой точностью не отличался.

В работе (Shaub, 1938) выполнено исследование химического состава крупных кристаллов уранинита из гранитного пегматита, расположенного среди высокоградных метаморфических пород на руднике Ругглес (Нью-Гемпшир, США); получено значение возраста в 304 млн. лет, что вполне соответствовало общей геологической ситуации в данном районе. В статье (Shaub, 1940) описаны скопления мелких кристаллов уранинита в пегматите, расположенном среди сильно метаморфизованных осадочных пород на руднике Ричвилл (США); исследован химический состав минерала и рассчитан его возраст в 1094 млн. лет; для обоснования этой датировки рассмотрены и другие радиоактивные минералы из данного района; для них также получены докембрийские возраста. В работе (Howard et al., 1956) сообщалось о находке в кварц-фаялитовых сиенитах Нью-Гемшера (США) акцессорного чевкинита – сложного титано-силиката РЗЭ с высоким содержанием U, Th, Pb; для минерала проведен расчет химического возраста; получено

значение в 207 млн. лет, что достаточно близко к изотопному возрасту циркона из этих пород в 227 млн. лет; при расчетах использовались формулы из работы (Keevil, 1939). В публикации (Gottfried et al., 1956) проведено химическое датирование геммологических разностей циркона из докембрийских пегматитов о. Цейлон; получены датировки в широком интервале возрастов – от 610 до 520 млн. лет, со средним значением в 574 млн. лет; изотопными исследованиями этих цирконов были получены датировки в интервале 555–538 млн. лет. В работе (Snetsinger, Polkowsky, 1977) изучен акцессорный уранинит из гранитов Сьерры Марипоса Каунти (США); минерал встречен в лейстах биотита в ассоциации с апатитом; получен возраст в 160±10 млн. лет; изотопные данные по породе (амфиболу и биотиту) дали значения в 144–104 млн. лет.

Мощный импульс к развитию и совершенствованию метод испытал с появлением электронной микрозондовой техники; при этом открылась возможность датировать микрокристаллы акцессорных минералов-концентраторов Th и U; применение локальных аналитических методов дало рождение новой дисциплине – точечному химическому датированию. В статьях (Cameron-Shiman, 1978; Cuney et al., 1987; Bowles, 1990) микрозонд был впервые использован для датирования минералов уранинита и торита.

Теоретические основы изохронного химического микрозондового датирования (метода CHIME – chemical Th-U-total Pb isochron method) заложены в публикации (Suzuki et al., 1991) на примере изучения обломочных акцессорных монацитов из юрских песчаников Центральной Японии. Метод основан на микрозондовом измерении содержания Th, U и Pb в N точках зерна (зерен) минерала (здесь N=5–100); концентрации элементов связаны уравнением радиоактивного распада:

$$Pb = Pb_{нерад} + \frac{Th[\exp(^{232}\lambda t) - 1]208}{232} + \frac{0.9928U[\exp(^{238}\lambda t) - 1]206}{238.04} + \frac{0.0072U[\exp(^{235}\lambda t) - 1]207}{238.04},$$

где $Pb_{нерад}$ – содержание нерадиогенного Pb, $^{232}\lambda = 4.9475\cdot10^{-11}$, $^{235}\lambda = 9.8485\cdot10^{-10}$ и $^{238}\lambda = 1.55125\cdot10^{-10}$ лет$^{-1}$ – константы распада ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U, соответственно.

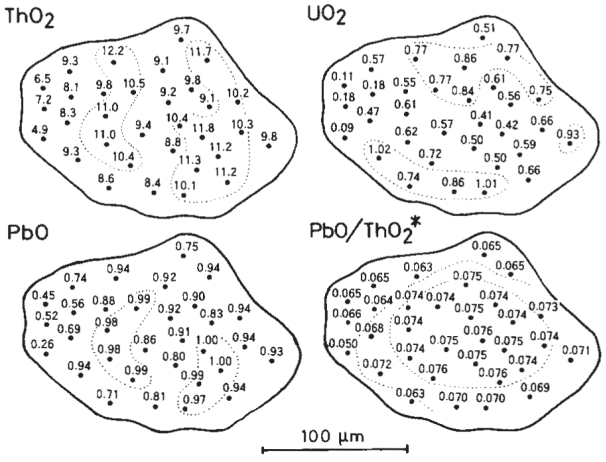

Рис. 1. Распределение содержаний ThO_2, UO_2, PbO и отношения PbO/ThO_2^* в зерне монацита из докембрийских гнейсов (конгломераты Камиасо, Мино Тиррано); цифры у аналитических точек – содержание оксидов (мас.%) и значение отношения PbO/ThO_2^*; форма изолиний в распределение значений PbO/ThO_2^* повторяет форму зерна (Suzuki et al., 1991)

Fig. 1. Distributions of ThO_2, UO_2 and PbO contents and PbO/ThO_2^* ratio in a single monazite grain from the Precambrian gneiss clast from the Kamiaso Conglomerate in the Mino Terrane (Suzuki et al., 1991)

Известно, что природный монацит обогащен Th и U (до 3–15 и 0.0n–5 мас.%, соответственно); вследствие чего радиогенный Pb накапливается в нем достаточно быстро и менее чем за 100 млн. лет, как отмечено в цитированной работе, достигает уровня, при котором может быть измерен на микрозонде с высокой точностью. В монаците содержание начального нерадиогенного Pb по сравнению с радиогенным предполагается минимальным, вследствие чего измеряемые значения изотопного U/Pb и Th/Pb-возраста в монаците – во многих практических случаях конкордантные. Это позволяет предполагать, что содержание Pb в монаците пропорционально содержаниям U, Th (рис. 1) и времени закрытия системы.

В работе (Suzuki et al., 1991) для удобства проведения процедуры химического датирования зерен минералов предложено заменить анализ трехмерных диаграмм ThO_2-UO_2-PbO с построением изохронных плоскостей на анализ двумерных изохрон на двух типах диаграмм: (ThO_2^* vs. PbO) для высокоториевых минералов или (UO_2^* vs. PbO) для высокоурановых при отношении $ThO_2/UO_2 >> 1$ или $<< 1$, соответственно. Здесь Th^* (для U^* – аналогично) – некоторое моди-

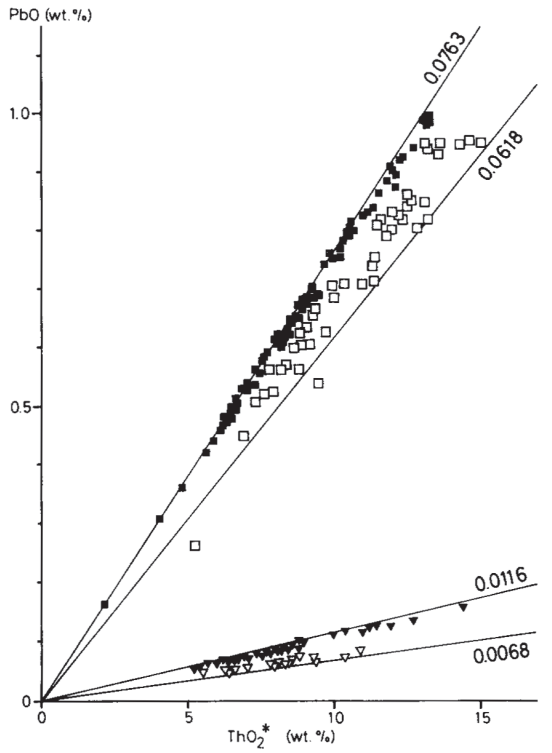

Рис. 2. ThO_2^*-PbO-данные для зерен монацита из гнейсов в конгломератах Камиасо (залитый и незалитый квадраты – центр и край зерна, соответственно) и из гранат-силиманитовых гнейсов Гида Террана (залитый и незалитый треугольники - центр и край зерен, соответственно); линии соответствуют отношению PbO/ThO_2^*= 0.0763, 0.0618, 0.0116 и 0.0068 и возрасту 1740, 1420, 274 и 161 млн. лет, соответственно (Suzuki et al., 1991)

Fig. 2. Plots of PbO against ThO_2^* (ThO_2 plus the equivalent of UO_2) of monazite grains from the 4–50 gneiss clast in the Kamiaso Conglomerate (solid squares: core; open squares: rim) and from the garnet-sillimanite gneiss in the Hida Terrane (solid triangles: core; open triangles: rim) (Suzuki et al., 1991)

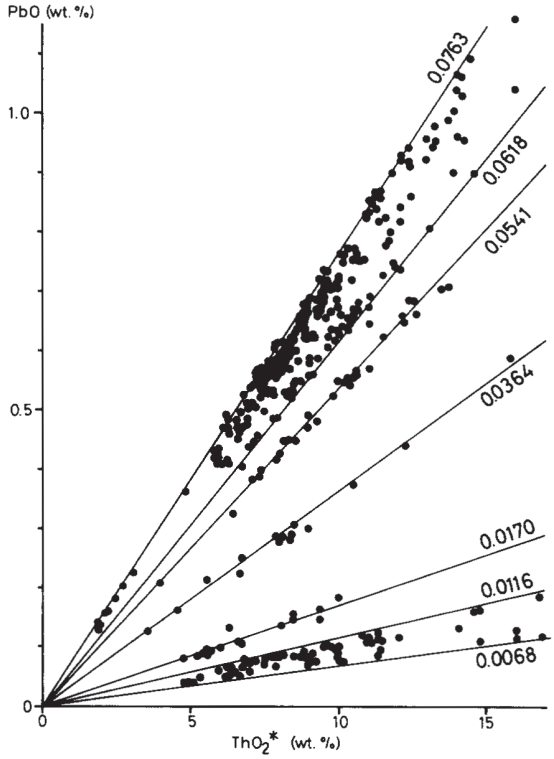

Рис. 3. ThO_2^*-PbO-данные для 368 зерен обломочных монацитов из юрских песчаников северного региона; линии соответствуют отношению PbO/ThO_2^*=0.0763, 0.0618, 0.0541, 0.0364, 0.0170, 0.0116 и 0.0068 и возрасту 1740, 1420, 1250, 850, 450, 274 и 161 млн. лет, соответственно (Suzuki et al., 1991)

Fig. 3. Plots of PbO against ThO_2^* of 368 detrital monazites in sandstone samples derived from the northern source region (Suzuki et al., 1991)

фицированное содержание, равное ($Th+U^{экв}$), где $U^{экв}$ – содержание U, пересчитанное в эквивалентное содержание Th, способное «произвести» то же количество Pb за время жизни системы при равенстве U/Pb и Th/Pb-возрастов:

$$ThO_2^* = ThO_2 + \frac{UO_2 W_{Th}}{W_U[\exp(^{232}\lambda t) - 1]} \times \left[\frac{\exp(^{232}\lambda t) + 138(^{238}\lambda t)}{139} - 1\right],$$

где отношение изотопов $^{238}U/^{235}U$ принято постоянным за время жизни минерала и равным 137.88, W_{Th}=264, W_U= 70 и W_{Pb}=224 – молекулярные веса оксидов U, Th, Pb, а t – возраст, полученный при решении уравнения:

$$\frac{PbO}{W_{Pb}} = \frac{ThO_2[\exp(^{232}\lambda t) - 1]}{W_{Th}} \times \frac{UO_2}{W_U}\left[\frac{\exp(^{235}\lambda t) + 138\exp(^{238}\lambda t)}{139} - 1\right].$$

По определению, угол наклона линии регрессии (изохроны), проходящей через аналитические точки на диаграмме (ThO_2^* – PbO) (рис. 2), дает значение Th^*/Pb-возраста минерала, при этом точка пересечения линии регрессии с осью PbO фиксирует значение содержания нерадиогенного Pb. Заметим однако, что в этом случае неявно полагается одинаковой концентрация нерадиогенного Pb во всех исследованных точках минерала; последнее достаточно маловероятно и оспаривается оппонентами. Физико-химический смысл Th^*/Pb-возраста также не однозначен и часто дискутируется в публикациях.

Для обломочных монацитов из юрских песчаников Центральной Японии в цитированной работе K.Suzuki с соавторами получены датировки

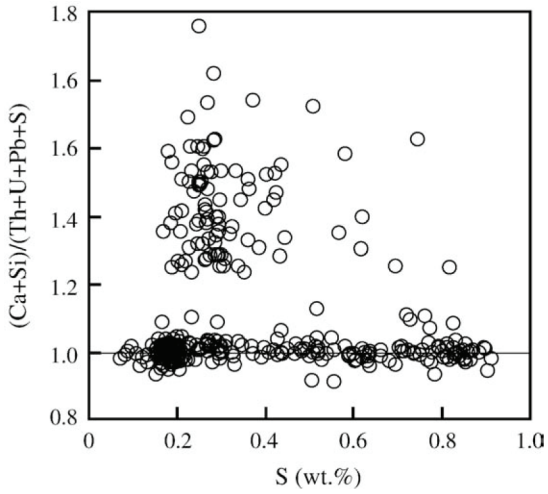

Рис. 4. Соотношение (Ca+Si)/(Th+U+Pb+S) и S для S-содержащего монацита из различных типов пород с возрастом порядка 1500 млн. лет (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 4. Plots of the (Ca+Si)/(Th+U+Pb+S) atomic ratio against the S concentration for S-bearing monazite as old as c. 1500 Ma from a variety of rocks (Suzuki, Kato, 2008)

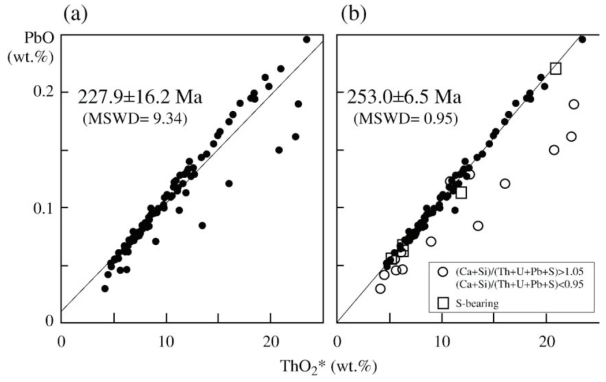

Рис. 5. PbO-ThO_2^*-данные для 85 аналитических точек в 14 зернах монацита из высокотемпературных метаморфических пород силлиманит-ортоклазовой зоны (область Чунгчон, Корейский полуостров): а – значительная дисперсия данных, изохронный возраст определен со значительной погрешностью; б – точки, для которых отношение (Ca+Si)/(Th+U+Pb+S)=0,95-1,05, исключены; погрешность в определении изохронного возраста значительно снижена (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 5. PbO vs. ThO_2^* (ThO_2 plus the equivalent of UO_2) plot of 85 analyses on 14 monazite grains (Suzuki, Kato, 2008)

от 1740 до 161 млн. лет (рис. 3). Элементный анализ выполнен на микрозонде JXA-5A при ускоряющем напряжении 15 кВ, диаметре пучка 5 мкм, силе тока 20–100 нА и времени набора импульсов 40–300 с; при измерении содержания Th, U и Pb использовались Th Mα-, U Mβ- и Pb Mα-линии с коррекцией спектральных наложений Th Mγ на U Mβ и Y Lγ на Pb Mα; предел обнаружения Pb при 2σ-доверительном интервале и его содержании выше 0.1 мас.% составлял 0.005%, а относительная ошибка определения – 5 %. По результатам датировки авторами сделан вывод, что основными источниками вещества для юрских осадков служили докембрийские гнейсы и более молодые гранитоиды и гнейсы пермского периода.

В дальнейшем сотрудники исследовательской группы под руководством профессора K. Suzuki представили компьютерную программу версии .2.8 и выше для расчета возраста Th-U-содержащих минералов в рамках методики CHIME (Kato et al., 1999; http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/); в последующих публикациях они широко использовали разработанную программу для датирования различных геологических объектов. В частности, в одной из последних статей (Suzuki, Kato, 2008) представлены данные по датированию акцессорных монацитов из апопелитовых мигматитов Индии и высокотемпературных метаморфических пород силлиманит-ортоклазовой зоны из области Чунгчон Корейского полуострова, из силлиманит-ортоклазовых мигматитов из метаморфического пояса Рюока (область Аояма, Япония) и цирконов из амфибол-биотитовых гранитов Мадагаскара. В статье детально описана методика проведения датировок, начиная с пробоподготовки, элементного картирования проб на микрозонде JCXA-733 (илл. 1–2, приложение II)*, изучения кристаллохимии минералов (рис. 4) и заканчивая расчетами возраста (илл. 2, рис. 5). Для монацитов из мигматитов Индии и Кореи получен возраст в интервале от 550 до 650 млн. лет и от 140 до 270 млн. лет соответственно (изохронный возраст – 253±6.5 млн. лет, рис. 5); для зональных монацитов из пояса Рюока получены датировки в 100 (центральная зона зерен) и 80 млн. лет (краевые части); датировки циркона из гранитов Мадагаскара достаточно противоречивы и лежат в интервале от 212 до 814 млн. лет.

В работах (Cocherie et al., 1998; Cocherie, Albarede; 2001) с целью исключения артефактов при датировании минералов с малой композиционной неоднородностью (малой дисперсией содержаний Th, U и Pb), предложено вводить на

*) Ссылки на цветные иллюстрации в монографии обозначены как «илл.», на черно-белые – «рис.». Цветные иллюстрации помещены в приложении II, черно-белые – по тексту после соответствующих ссылок.

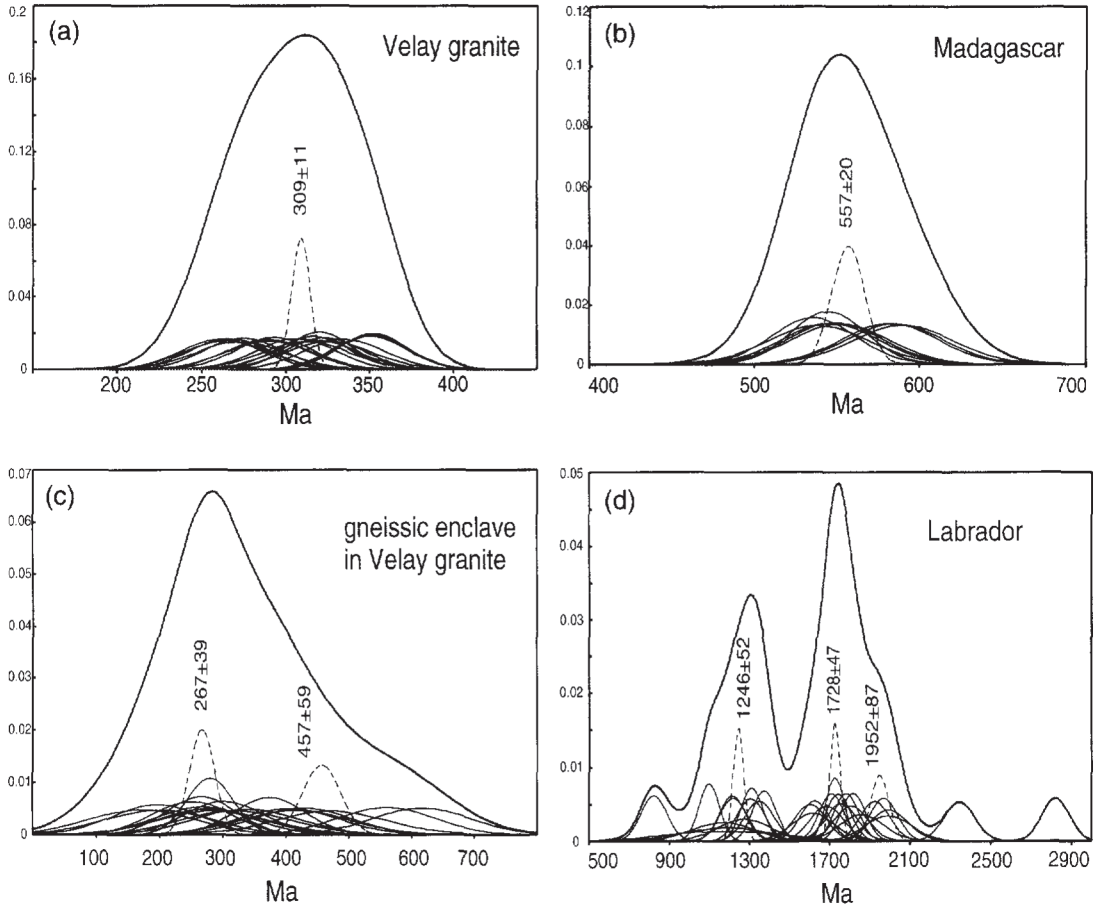

Рис. 6. Гистограммы распределения возрастов; тонкие куполообразные кривые - плотности вероятности для единичного определения возраста; широкая огибающая линия – сумма всех плотностей вероятности; штриховые линии - значения возраста после статистической обработки данных (Montel et al., 1996)

Fig. 6. Weighted-histogram representation of the data. Each small bell-shaped curve represents the probability density function for one measurement. The thick curve is the sum of all individual bell-shaped curves. The dashed curves represent the ages calculated by the statistical procedure (Montel et al., 1996)

диаграмме ThO_2^*-PbO «виртуальную» точку с координатами ±150 ppm для Pb и Th* (координаты последней определяются соответствуют абсолютной ошибке определения элементов Pb и Th). По мнения авторов работы, точка пересечения изохроны с осью PbO не несет информацию о содержании нерадиогенного Pb (величине потерь радиогенного Pb), поскольку добавка нерадиогенного Pb к точкам, соответствующим низким и высоким содержаниям Th (Pb), приводит к сдвигу точки пересечения изохроны с осью PbO в противоположные стороны. Маловероятным представляется постоянство содержания нерадиогенного Pb в каждой точке минерала. Введение на диаграмму ThO_2^*-PbO «виртуальной» точки при анализе минералов с малой дисперсией содержаний Th (Pb), когда все точки локализуются в ограниченной области диаграммы, приводит к более корректной датировке минерала.

Авторами работы (Montel et al., 1996) предложен оригинальный метод «точечных датировок» (или метод «возрастных гистограмм»), состоящий в расчете возраста из единичного анализа в точке минерала с последующей статистической обработкой N точечных результатов для зерна (зерен) минералов: построением гистограмм распределения точечных значений возраста, анализом формы гистограмм и вычислением средних и средне-взвешенных значений (рис. 6). В цитированной работе представлены данные систематических микрозондовых исследований монацитов различного генезиса, достоверно датированных изотопными методами в интервале от 0.2 до 3.1 млрд. лет; проведено сопоставление с их химическими точеч-

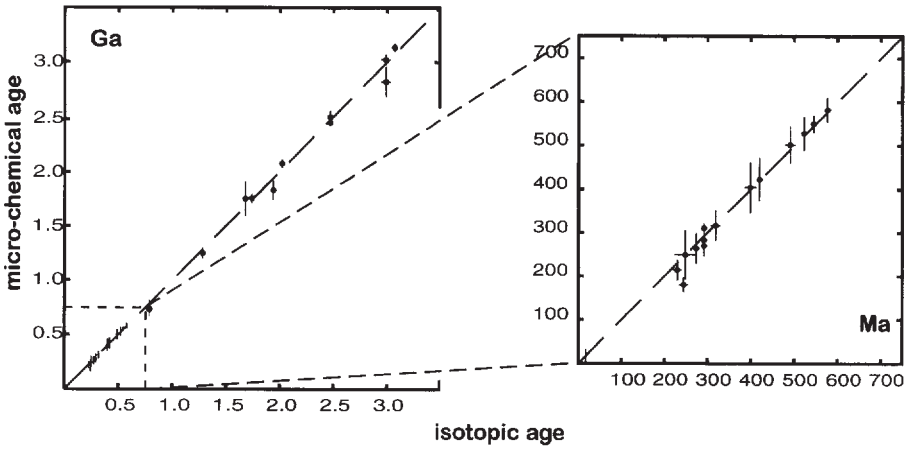

Рис. 7. Сопоставление химических микрозондовых и изотопных датировок монацитов (Montel et al., 1996)

Fig. 7. Comparison between ages obtained with the electron probe ('micro-chemical age') and by conventional isotopic methods ('isotopic age') (Montel et al., 1996)

ными датировками (рис. 7); рассмотрены пределы использования и потенциал предложенного метода возрастных гистограмм. Для монацита из кордиеритового гранита Велай (Франция) с возрастом 298±8 млн. лет (Rb-Sr данные) получена химическая датировка в 309±11 млн. лет; для фрагмента массивного монацита из линзы карбонатита (Manangoutry, Мадагаскар) с изотопной датировкой в 545±2 млн. лет получен химический возраст в 557±20 млн. лет; для бимодальных гетерогенных по возрасту монацитов из включений гнейсов в гранитах Велай получены датировки в 267±39 и 457±59 млн. лет, при этом интегрированный возраст близок к таковому по гранитам – 330±32 млн. лет. Для многомодальных монацитов из протерозойских пород Лабрадора (Канада) значения возраста лежат в интервале от 2800 до 824 млн. лет, причем основная часть данных сосредоточена в возрастном интервале 1728±47 млн. лет, что согласуется с ранее опубликованным изотопным U-Pb-возрастом монацита в 1739±2 млн. лет. В статье также приведены результаты датирования зонального монацита из гранулитов Южного Мадагаскара; получен возраст от 1.6 до 0.5 млрд. лет.

В последующих публикациях сотрудники исследовательской группы под руководством профессора Montel J. использовали разработанный метод построения возрастных гистограмм для датирования геологических объектов, в частности, в работе (Montel et al., 2000) проведено датирование акцессорного монацита из метаморфического ореола ультраосновного массива Бени-Бушера (Марокко), встречающегося в виде интерстициальных зерен и включений в гранате среди метаосадочных гранулитов; для популяции монацитов получено значение возраста в 284±27 млн. лет; на основании последнего авторами проанализирована модель формирования гранулитового комплекса в районе массива Бени-Бушера.

В работе (Cocherie et al., 1998) рассмотрен важный вопрос «кластеризации» выборки данных – выделения в ней разновозрастных составляющих: авторами предложено на первом этапе проводить анализ гистограммы распределения точечных определений Th-U-Pb-возраста с выделением на ней экстремумов, относящихся к разновозрастным подсистемам, а на втором этапе - независимый изохронный анализ выделенных совокупностей (разновозрастных подсистем или кластеров данных), их датировку с отсечением точек, лежащих вне 2σ-зон у изохрон. Авторами подчеркивалось большое значение картирования кристаллов и выделения на нем гомогенных зон; статистическая обработка возрастных данных должна проводиться согласованно с вычислением изохронных возрастов для гомогенных зон; без выделения таких зон у выборок точек с неким средним возрастом нет никакого геологического смысла.

Авторами работы (Rhede et al., 1996) для проведения процедуры химического датирования зерен минералов использован достаточно строгий методический подход, основанный на расчете значений U/Pb и Th/Pb-возраста минералов по плоскостям регрессии (изохронным плоскостям), полученным при аппроксимации N аналитических точек на

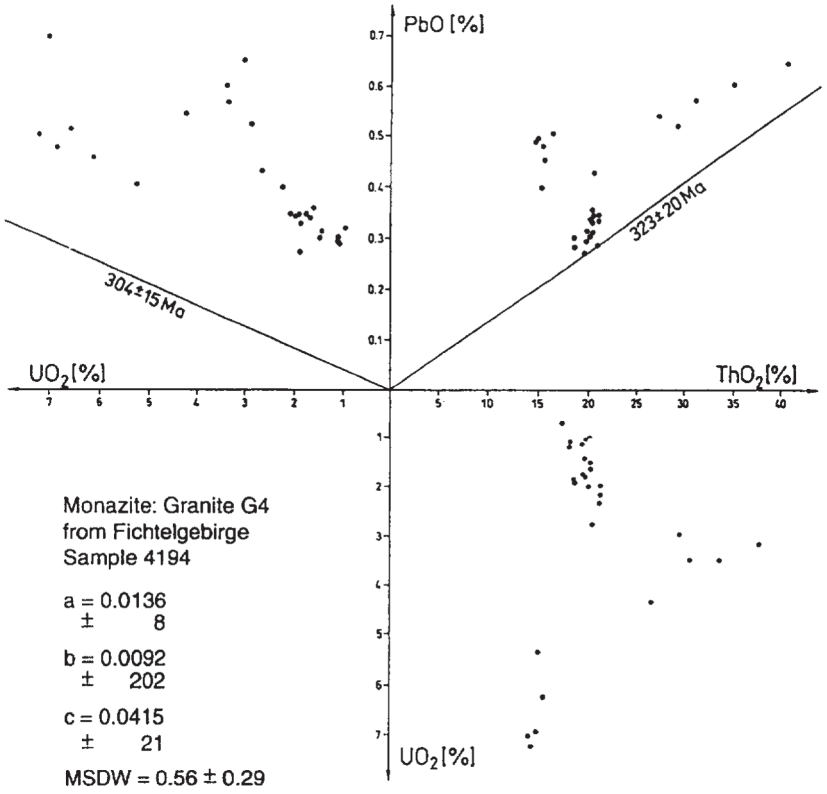

Рис. 8. Проекции состава монацита (образец 4194) из трехмерной системы координат на три ортогональные координатные плоскости (ThO_2 vs. PbO), (UO_2 vs. PbO) и (ThO_2 vs. UO_2); внизу слева – уравнение плоскости регрессии $PbO^к = a^*ThO_2{}^к + b + c^*UO_2{}^к$, где a, c и b – некоторые константы (Rhede et al., 1996)

Fig. 8. Projection of monazite data points (sample 4194) of the three-dimensional plane onto the three coordinate planes ThO_2–PbO, UO_2–PbO, and ThO_2–UO_2. The deviations of the data from the best-fit plane are shown in the lower right. See text for further explanations (Rhede et al., 1996)

трехмерных диаграммах ThO_2-UO_2-PbO (рис. 8). Авторами цитированной статьи метод применен для датирования акцессорных монацитов из герцинских гранитов (Германия); получены значения Th/Pb и U/Pb-возраста в 323±20 и 304±15 млн. лет, соответственно. В работе также сопоставлены результаты авторских химических датировок монацита из гранитов Фичтелгебирг с полученными в рамках двух других альтернативных расчетных подходов (Suzuki et al., 1991; Montel et al., 1996) (табл. 1), что позволило авторам сделать вывод о корректности их методики обсчета аналитических данных в трехмерном ThO_2-UO_2-PbO-пространстве. Однако подход, основанный на использовании авторских программных продуктов для аппроксимации данных и расчета параметров плоскости регрессии, не отличается высокой наглядностью представления результатов, вследствие чего в последующих публикациях он использовался достаточно редко.

Таблица 1. Сопоставление химических микрозондовых датировок (млн. лет) монацита из герцинских гранитов массива Фичтелгебирг (Германия), полученных различными расчетными методами

Образец	Возраст по (Rhede et al., 1996)			Возраст по (Montel et al., 1996)	Возраст по (Suzuki et al., 1991)
	U/Pb	Th/Pb	Среднее значение	Th/U/Pb	Th/U/Pb
4194 (n=27)	304 ± 15	323 ± 20	311 ± 12	303 ± 5	320 ± 13
9143 (n=24)	293 ± 69	338 ± 32	330 ± 29	295 ± 6	327 ± 12
4194+9143	304 ± 12	330 ± 10	319 ± 18	299 ± 4	319 ± 6

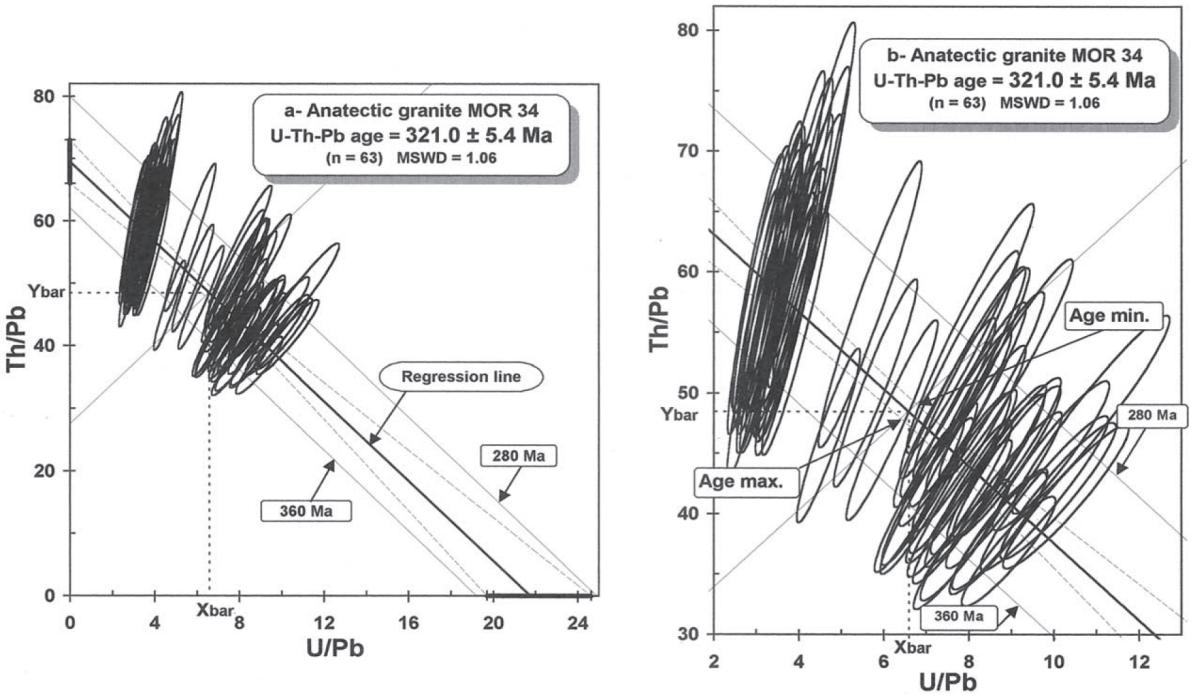

Рис. 9. Th/Pb-U/Pb-данные для монацита (MOR-34) из анатектического гранита (Франция); эллипс соответствует значению ошибки 2σ, штрих-пунктир - две симметричные гиперболы, фиксирующими ошибки; $X_{ср}$ и $Y_{ср}$ – координаты средневзвешенной точки на линии регрессии: а - оптимальная линия регрессии (широкая линия) имеет тот же наклон, что и две теоретические изохроны с возрастом 280 и 360 млн. лет (тонкие линии); пересечения линии регрессии с U/Pb и Th/Pb-осями дают U/Pb и Th/Pb-возраста: 319+40-32 и 322+17-15 млн. лет, соответственно; б – значение возраста, рассчитанное для средневзвешенных точек ($X_{ср}$, $Y_{ср}$), а его ошибка - по минимальному расстоянию до гипербол (Cocherie, Albarede, 2001)

Fig. 9. Th/Pb vs. U/Pb plot (ellipse errors are 2σ) for monazite (MOR-34) from an anatectic granite (Brittany, France). (a) The best regression line (heavy line) has the same slope as the two theoretical isochrons at 280 and 360 Ma (fine lines). (b) The age is calculated at the eighted mean point (X_{bar}, Y_{bar}) of the best-fit line (Cocherie, Albarede, 2001)

В работе (Cocherie, Albarede, 2001) предложен еще один оригинальный метод обработки микрозондовых данных с использованием упрощенной двумерной диаграммы (Th/Pb vs. U/Pb) (рис. 9–10), позволяющий снизить погрешности определения возраста простых моногенных (одновозрастных) монацитов. Заметим, что в предложенной авторами расчетной методике полагается, что содержание нерадиогенного Pb в минерале пренебрежимо мало. В работе рассмотрен ряд примеров использования методики для датирования монацитов - как простых моногенных, так и полигенных; для последних авторами предложена схема разделения двух и более событий, разделенных интервалом в 50–100 млн. лет. Проанализирован ряд примеров датирования разновозрастных монацитов из архейских и палеозойских кислых пород Франции и Африки; получены значения возраста в интервале от 300 до 2700 млн. лет.

Заметим, что для наглядности датирование из единичной статистической реализации системы можно представить на Th/Pb-U/Pb-диаграмме построением серии изохрон, проходящих через каждую единичную точку анализа с соответствующей ошибкой 2σ; при этом на координатных осях фиксируются значения конкордантных U/Pb и Th/Pb-возрастов и погрешности их определения. Очевидно, что на практике датирование минерала по единичным значениям содержаний ThO_2, UO_2 и PbO при малой статистике выборки не корректно, необходим статистический анализ достаточно значимой серии единичных определений возраста в N точках минерала.

В работе «Format and philosophy for collecting, compiling, and reporting microprobe monazite ages» (Williams et al., 2006) рассмотрены все основные методологические вопросы микрозондового датирования монацитов. По мнению авторов, датирование должно включать элементное картирование зерен с высоким разрешением (илл. 2) для выделения в пределах кристаллов гомогенных (в отдельных случаях даже очень

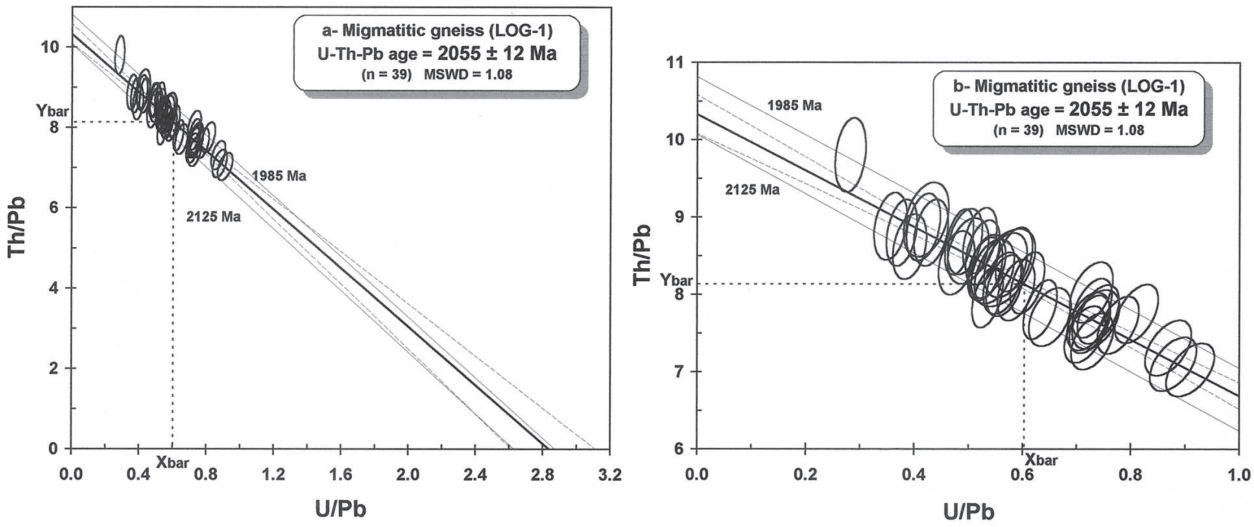

Рис. 10. Th/Pb-U/Pb-данные для монацита (проба LOG-1) из гнейсов (Ivory Coast): а - линия регрессии (широкая линия) лежит между двумя теоретическим изохронами (тонкие линии) с возрастом 1985 и 2125 млн. лет, значения U/Pb и Th/Pb-возраста составляют 2002 + 146 - 128 и 2073 + 49 – 47 млн. лет, соответственно; б – увеличенный участок линии регрессии со средневзвешенной точкой ($X_{ср}$, $Y_{ср}$) (Cocherie, Albarede, 2001)

Fig. 10. Th/Pb vs. U/Pb plot for monazite (LOG-1) from a migmatitic gneiss (Ivory Coast). (a) The best regression line (heavy line) has the same slope within the error on the calculated slope as the two theoretical isochrons at 1985 and 2125 Ma (fine lines). The U-Pb and Th-Pb ages are 2002 + 146 - 128 and 2073 + 49 – 47 Ma, respectively. (b) Detail of the data showing the position of the weighted mean point (X_{bar}, Y_{bar}) of the best-fit line where the age and error are calculated (Cocherie, Albarede, 2001)

малых – менее 5 μm) областей; проведение для каждой области N точечных анализов содержаний Th, U и Pb с последующим вычислением возраста и его погрешности (при этом количество аналитических точек N в каждой области определяется желаемой статистической точностью датировки; в гомогенных областях случайные 2σ ошибки менее 10 млн. лет могут быть получены при N=5–10); авторами рекомендуется в рамках каждой аналитической серии проводить анализ и датирование стандартного образца (илл. 3). В последующем датировки по нескольким зернам, как правило, объединяются и, наряду со структурными отношениями, могут быть использованы для придания химическому возрасту геологической интерпретации – его соотнесения с определеным геологическим процессом – деформацией или метаморфизмом, тем самым химические датировки могут быть востребованы в структурных и петрологических исследованиях. Работоспособность предложенной авторами методологии датирования продемонстрирована на примере исследования гетерогенного монацита из высокоградных гранулитов (Саскачеван, Канада); получена датировка в 1850±17 млн. лет.

Таким образом на сегодня реализованы четыре основных метода датирования: из Me^*-Pb-изохроны (здесь Me^*=Th^* и U^* – некоторые «модифицированные» содержания элементов) (Suzuki et al., 1991); из точечных анализов – возрастных гистограмм (Montel et al., 1996); из расчета значений U/Pb и Th/Pb-возраста с использованием представления аналитических данных в трехмерном ThO_2-UO_2-PbO-пространстве (Rhede et al., 1996) или на упрощенной двумерной Th/Pb-U/Pb-диаграмме без поправки на нерадиогенный Pb (Cocherie, Albarede, 2001). Ранее предпринимались попытки решить проблему несовпадения датировок при разных процедурах обсчета аналитических данных (см. например, Cocherie, Albarede, 2001) на основе анализа экспериментальных результатов для минералов из различных геологических объектов – магматических, метаморфических и других типов пород. Однако при этом решались лишь отдельные частные вопросы несогласованности датировок по некоторым конкретным пробам. Представляется, что этот подход, основанный на переборе случайных образцов минералов с неопределенной временной эволюцией их U-Th-Pb-системы, лишь в отдельных случаях датированных по изотопным данным, носит частный характер и малопродуктивен в силу того, что он не может исчерпать все возможные случаи привноса-потери Pb, смешения разновоз-

растных подсистем и др. Общее решение задачи остается открытым. Представляется перспективным использовать для ее решения анализ временной эволюции некой модельной статистической U-Th-Pb-системы.

Расширение исследований в области химического датирования минералов, интерпретации экспериментальных данных, а также прогнозирования процесса радиационной деструкции минералов сталкивается с необходимостью проведения фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований состава, кристаллохимии и физико-химических свойств минералов-геохронометров как функции их возраста и условий образования и преобразования. Минералы-геохронометры из уральских и сибирских объектов, детально проанализированные методами изотопной геохронологии, могут служить удобным модельным объектом для изучения закономерностей их изменения в процессе радиационного разрушения как основы для оценки их возраста. Сложность большинства реальных физико-химических процессов при радиационном разрушении минералов не позволяет решить описанные проблемы исключительно экспериментальным путем. Представляется перспективным привлечение к решению данного вопроса современных расчетных методов – моделирования атомной и электронной структуры минералов.

Цель настоящей работы – исследование состава, кристаллохимии и физики радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основы для их химического микрозондового датирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. развитие и совершенствование методики микрозондового анализа ряда U-Th-содержащих минералов;

2. анализ фундаментальных вопросов материаловедения природных минералов-геохронометров: изучение особенностей кристаллохимии, изоморфизма ионов U и Th и физики радиационно-термических эффектов в структуре оксидных, фосфатных и силикатных U-Th-содержащих минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири;

3. компьютерное моделирование атомной и электронной структуры U-Th-содержащих силикатов, фосфатов, оксидов и их радиационной деструкции;

4. развитие и совершенствование процедуры химического датирования минералов (методики обсчета геохимических данных) на основе вычислительного эксперимента по моделированию временной эволюции их U-Th-Pb-системы;

5. выполнение прикладных работ в области химического микрозондового датирования U-Th-содержащих минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири.

Все аналитические исследования проведены в аккредитованном центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик» и лаборатории физико-химических методов исследования минерального вещества Института геологии и геохимии УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.516761) с использованием современной приборной базы и оригинальных приемов пробоподготовки и обработки результатов.

Авторы выражают глубокую признательность всем коллегам-геологам В.А. Попову, В.И. Поповой, А.А. Краснобаеву, В.А. Губину, П.С. Козлову, Т.А. Осиповой, К.С. Иванову, К.А. Савко, Ю.В. Ерохину, В.В. Мурзину за пробы, предоставленные для исследования, и полезные обсуждения полученных результатов, а также коллегам кристаллохимикам, физикам и химикам-материаловедам В.С. Урусову, Н.Н. Еремину, А.В. Поротникову, Д.А. Замятину, Н.С. Виноградовой, С.П. Главатских, О.Л. Галаховой, А.Л. Ивановскому, М.В. Рыжкову, М.В. Кузнецову, Э.Г. Вовкотруб.

Авторы искренне признательны Макаренко М.Ю., директору фирмы «ЭЛЕМЕНТ», за финансовую поддержку данного издания.

Авторы выражают глубокую признательность Одинцовой А.Ю. за помощь в подготовке оригинал-макета монографии.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0727), проектов № 09-П-5-1003 и 09-П-5-1025 программ Президиума РАН №23 и 20 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов» и «Создание и совершенствование методов химического анализа», а также в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 09-М-35-2001 «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в минералах» и грантов РФФИ № 09-05-00513, 11-05-00035.

ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ, ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

CHAPTER 1. OBJECTS, SAMPLES AND INVESTIGATION METHODS

1.1. Геологические объекты исследования и образцы*

Начало системных изотопных геохронологических исследований на Урале относится к девяностым годам прошлого столетия; в центре внимания – разнообразные проблемы геологической эволюции Уральского складчатого пояса. В частности, датирование пород сложных по строению полихронных метаморфических комплексов высоких давлений остается одним из остродискуссионных вопросов, несмотря на длительную историю их изучения (Шацкий и др., 1997, 2000; Осипова и др., 2006; Андреичев и др., 2007). Работы (Краснобаев и др., 1998, 2005, 2006) посвящены роли докембрийских образований в геологической истории Урала и изучению геохронологии высокоградных метаморфитов на основе комплексной минералогической и изотопно-геохимической характеристики циркона; метаморфизм ранних этапов развития Урала рассмотрен в публикации (Виноградов и др., 2000). Геохронология осадочных пород и связанных с ними месторождений полезных ископаемых западного склона Урала проанализирована в работах (Кузнецов и др., 2003; Ронкин и др., 2006, 2007 а, б); геохронология магматических пород рассмотрена в работах (Ронкин и др., 2007 а, б; Краснобаев и др., 1981, 2007 а, б, 2008 а, б). Наибольшее количество изотопных данных о возрасте магматитов Тагильской вулканогенной зоны относится к породам Платиноносного пояса (Краснобаев и др., 2008 а, б; Попов, Беляцкий, 2006; Ефимов и др., 2008; Ферштатер и др., 2009; Малич и др., 2009), и лишь единичные работы касаются истории формирования собственно Тагильской островной дуги (Пучков и др., 2006; Петров и др., 2010). Большое число изотопных геохронологических данных получено для гранитоидных комплексов восточного склона Урала: Ar-Ar, Rb-Sr и Sm-Nd изохронные определения возраста пород гранитоидных массивов Магнитогорской вулканогенной зоны и Восточно-Уральского поднятия получены в работах (Montero et al., 2000; Gerdes et al., 2002; Попов и др., 2002; Попов и др., 2003 а, б; Смирнов и др., 2005; Bea et al., 2005; Шардакова и др., 2005; Осипова и др., 2008, 2010; Грабежев, Краснобаев, 2009); первые датировки Pb-Pb-методом Кобера цирконов из гранитоидных комплексов восточного склона Урала приведены в статьях (Montero et al., 2000; Gerdes et al., 2002; Bea et al., 2005). Комплексные исследования цирконов из гранитных пород и определение их возраста приведены в публикациях (Краснобаев и др., 2006 а, б, 2008 а, б, 2009 а, б). Эволюция и проблемы возраста ультраосновных пород Урала рассмотрены в работах (Краснобаев и др., 2009 а, б) на основе анализа содержащихся в них цирконов. Ar-Ar возраст лампрофировых пород восточного склона приведен в статье (Прибавкин и др., 2007).

Важнейшей проблемой геохронологических исследований на Урале остается неоднозначность и недостаточная надежность датировки пород по данным изучения какой-либо одной изотопной системы. Сложны для интерпретации случаи значимых расхождений возрастов по данным для разных изотопных систем (например, Rb-Sr и U-Pb в цирконе), либо одной системы в разных минералах (U-Pb в цирконе и монаците, Ar-Ar для слюд, амфиболов и полевых шпатов). Отдельным вопросом остается интерпретация данных изучения U-Pb-системы в полихронном цирконе, выявление генераций цирконов, синхронных тому или иному этапу эволюции горной породы, как для метаморфи-

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Осиповой Т.А.

ческих, так и для магматических пород Урала. Все это вызывает необходимость интенсификации геохронологических исследований Уральского складчатого пояса – датирования новых объектов, повышения достоверности датировок и определенности интерпретации полученных данных. Это требует проведения измерений для разных изотопных систем в одних и тех же объектах, дополнительного изучения геохимических и изотопно-геохимических параметров минералов-геохронометров. Особенное значение в этой связи приобретают локальные методы анализа и измерения U-Pb-системы классическим методом в микронавесках и в единичных зернах. Дополнительным аргументом, который позволил бы повысить надежность определений в последнем случае, могла бы служить предварительная химическая датировка минералов-геохронометров. Актуальны работы по проведению первичных химических датировок ранее геохронологически неизученных «немых» объектов и регионов.

В настоящей работе для выполнения химических микрозондовых датировок нами сформирована коллекция образцов U-Th-содержащих минералов (табл. 1.1); всего проанализировано 25 проб (более 100 зерен) монацита, 4 пробы (20 зерен) уранинита, 4 пробы торита, торианит и коффинит. Часть изученных проб представляет породы антиклинорных (палеоконтинентальных) зон восточного склона Урала (рис. 1.1) – областей с наибольшим развитием высокометаморфизованных и кислых интрузивных пород, богатых U-Th-содержащими акцессориями, использующимися в качестве минералов-геохронометров. В основе подхода к выбору объектов для исследования лежит следующее.

В мировой практике химическое микрозондовое датирование достаточно широко применяется для геохронологических исследований целого спектра горных пород – от нелитифицированных осадков мезозойского и более молодого возраста до архейских высоко-метаморфизованных пород, ультраметаморфитов и разнообразных кислых магматитов. Однако при этом до настоящего времени есть ряд вопросов, актуальных как для всех видов геохронологических исследований, так и непосредственно для химического датирования. Представляется, что ответы на некоторые вопросы второй группы могут быть получены путем совершенствова-

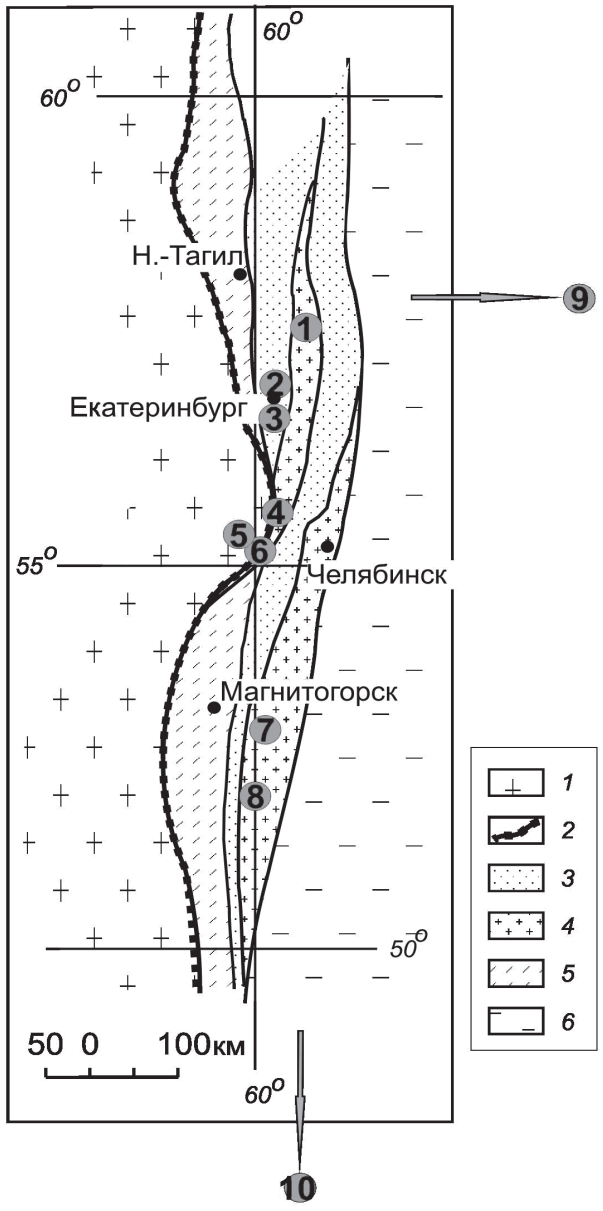

Рис. 1.1. Схема размещения в структуре Урала исследованных геологических объектов. Тектоническая основа по (Ферштатер, 1992).

1 – Восточно-Европейская платформа; 2 – Главный Уральский разлом; 3 – активные окраины континента; 4 – континентальные зоны; 5 – островные дуги; 6 – Зауралье. Цифрами в кружках обозначены: 1 – Адуйская и Первомайская гранитоидные интрузии; 2 – Пышминско-Ключевское Cu-Co-Au месторождение; 3 – Шабровское тальк-магнезитовое месторождение; 4 – Карабашский гипербазитовый массив; 5 – Тараташский метаморфический комплекс; 6 – Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбонатитовый и метаморфический комплексы; 7 – Джабыкский гранитоидный интрузив; 8 – Суундукский гранитоидный интрузив; 9 – породы кристаллического фундамента Западно-Сибирской плиты; 10 – метаморфические комплексы Мугоджар

Fig. 1.1. The layout of the studied geological objects in the Urals structure. The tectonic base according to (Fershtater, 1992)

ния методики аналитических работ, а также экспериментальных и теоретических исследований микроструктуры минералов-геохронометров и происходящих в них термо-радиационных процессов.

Для проведения таких методических исследований особенно важным представляется работа с материалом, для которого имеется существенный задел – сведения о внутреннем строении, зональности и ее причинах, динамике роста и

Таблица 1.1. Исследованная коллекция минералов-геохронометров

Table 1.1. Analyzed collection of minerals-geochronometers

№	Геологический объект	Порода	Проба	Минерал*
1	Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс	Пегматит гранитный (Блюмовская копь)	К-50	М
		Пегматит гранитный	К-244	М
2	Адуйский массив	Пегматит гранитный керамический	Оз-2	М
		Пегматит гранитный керамический (жила «Ильменорутиловая»)	Оз-3	М
3	Джабыкский массив	Гранит двуслюдяной	Е-4333	М
		Гранит биотитовый	К-1061	М
4	Первомайский массив	Лейкогранит гранат-мусковитовый	МЛ-6	М, у
5	Ильмено-Вишневогорский метаморфический комплекс	Гнейс биотитовый	К-193	М
6	Тараташский метаморфический комплекс	Плагиогнейс биотит-амфиболовый	К-1366б	М
		Плагиогнейс биотит-амфиболовый	К-1417	М
7	Кристаллический фундамент Западно-Сибирской плиты	Граносиенит	Ок 10486/1734	У
		Граносиенит	Ок 10486/1744	$Т_1$
		Гранит	В.-Реч.	М, у
		Гранит	В.-Шеб.	М
8	Пышминско-Ключевское Cu-Co-Au месторождение	Руда сульфидная полосчатая	ПК-12	У
9	Карабашский гипербазитовый массив	Метасоматит магнетит-хлорит-карбонатный	Кар	$Т_2$
10	Воронежский кристаллический массив, Восточно-Воронежская провинция, воронцовская серия	Гнейсы силлиманит-калишпат-кордиеритовой зоны	700а	М
		Гранат-мусковит-силлиманитовые кристаллические сланцы	8240	М

Примечание. * – м – монацит, у – уранинит, $т_1$ – торит, $т_2$ – торианит.

связанном с ним изменении состава различных частей кристаллов. Наиболее изученными в этом отношении являются монациты пегматитов. Исторически минералам пегматитов уделялось большее внимание в силу крупных размеров кристаллов, более простых способов их обнаружения и выделения из породы, общей научно-минералогической значимости пегматитов и т.п. В России одними из наиболее широко известных и глубоко-изученных, в том числе и современными аналитическими методами, являются разнообразные по составу пегматиты Ильменских гор и «самоцветной полосы» гранитных пегматитов восточного склона Среднего Урала. Монацит, распространенный редкоземельный фосфат, один из главных источников РЗЭ, является типоморфным минералом пегматитов различного состава и генезиса. Это и определило высокий интерес к нему минералогии и геохронологии с самых ранних этапов их развития и до нашего времени (Белов, 1937; Заварицкий, 1939; Вертушков, 1954; Владимирова, 1957; Куклин и др., 1956, 1960; Богомолова, 1961; Львов, 1965; Дунаев, Краснобаев, 1971; Поляков, Баженова, 1982; Попова и др., 1982, 1988, 2002, 2007; Емлин и др., 2002; Вахрушева и др., 2004; Попов, Попова, 2006). В этой связи для проведения экспериментальных и методических исследований в области химического датирования наиболее подходящим материалом представляются именно монациты уральских пегматитов. Соответственно, основу коллекции составили крупные кристаллы пегматитов различного состава и генезиса Ильменских гор (Южный Урал), а также Адуйского гранитного массива и его обрамления (Средний Урал).

В отличие от монацитов пегматитов, акцессорным монацитам гранитных пород исторически уделялось существенно меньше внимания, хотя именно акцессорные монациты являются основой образования россыпных промышленно-значимых месторождений этого минерала. Количество публикаций, посвященных акцессорным монацитам уральских гранитных пород, весьма ограничено, а приведенные в них данные, касающиеся некоторых принципиально важных вопросов их генезиса, достаточно противоречивы (Львов, 1965; Ляхович, 1979; Азовскова и др., 2007). Вместе с тем широкая распространенность этого минерала в верхнепалеозойских гранитоидах Урала привлекает к нему внимание как к дополнительному геохронометру, особенно в случаях необходимости реставрации сложной, длительной и многоэтапной истории формирования гранитоидных интрузивов. Тем более актуально использование U-Th-системы монацита в случае значимых расхождений возрастных данных, полученных при изучении Rb-Sr и K-Ar-систем породы (слагающих ее минералов), и U-Pb-системы акцессорного циркона, часто наследующего реститовый материал. Отсутствие современных аналитических данных о строении и составе, динамике и кинетике кристаллизации монацита в гранитных породах существенно затрудняет геохронологическую интерпретацию исследования U-Th-системы как в изотопном, так и в химическом неизотопном варианте датирования. Особенно важным, наряду с микроструктурными исследованиями и изучением радиационных эффектов, представляется выявление и характеристика влияния на состав растущего кристалла сосуществующих минералов-концентраторов РЗЭ и радиоактивных элементов, таких как ксенотим, уранинит, торит, торианит, гранат и др. В связи с этим комплексные микрозондовые исследования сосуществующих минералов можно рассматривать как актуальную научную задачу. С другой стороны, собственно методические задачи изучения акцессорных гранитных монацитов тесно переплетаются с насущными геолого-геохронологическими вопросами эволюции гранитоидного магматизма Урала, одной из важнейших особенностей которого является многократный рециклинг преимущественно эндогенного субстрата и смешение его с древним и новообразованным в ходе «собственно уральской» геологической истории осадочного материала, диагностика и определение роли древней (архейско-протерозойской) составляющей протолита. В этом отношении монацит, значительно в меньшей степени, нежели чем традиционно-использующийся в качестве основного геохронометра циркон может предоставить дополнительную независимую координату в расшифровке геологической истории полихронных гранитных интрузивов, образованных за счет гетерогенного субстрата. В настоящей работе в качестве реперных нами исследованы монациты из Джабыкского гранитоидного батолита, с точки зрения геохронологии изученного наиболее детально с использованием различных изотопных дан-

ных, эталонного объекта гранитной петрологии Южного Урала (Осипова, 2010).

В коллекцию включены также сосуществующие монациты и уранинит из высокодифференцированных лейкогранитов Первомайского массива Среднего Урала, по своей петролого-геохимической характеристике приближающиеся к рудоносным гранитоидам редкометальной специализации.

Другая важная задача геохронологических исследований магматитов является датирование выделенных впервые в ходе современных петрологических исследований интрузивных комплексов в составе известных ранее крупных магматических тел Урала и (или) гранитоидов совершенно не изученных ранее магматических провинций, таких, как кристаллический фундамент Западной Сибири. В последнем случае главным ограничением является крайне лимитированный и, в прямом смысле слова, дорогостоящий, объем вещества, доступного для изучения, представляющего из себя керн, поднятый с глубин в несколько километров. Поскольку локальные методы изотопного датирования в России реально возможны практически только для циркона, то для предварительного, оценочного датирования «немых» пород по имеющимся в них U-Th-содержащим монацитам, уранинитам и торитам, а в некоторых случаях сосуществующим, становится особенно актуальной экспрессность, доступность и дешевизна химического датирования.

Одним из принципиальных вопросов уральской геологии является проблема наличия древнего докембрийского кристаллического основания на восточном склоне. Если для Среднего Урала положительное решение этого вопроса на некоторых объектах находит подтверждение в изотопном составе Sr в гранитоидах (Попов и др., 2002), в находках древних цирконов в метаморфических (Краснобаев и др., 2005; Краснобаев, Чередниченко, 2005), кислых (Краснобаев и др., 2006) и основных породах (Краснобаев и др., 2007а, б; Пучков и др., 2006), то для Южного Урала эти свидетельства ограничиваются только присутствием докембрийских цирконов в метаморфических породах (Краснобаев и др., 1998, 2006а, б) и единичным случаем корового изотопного состава Sr в сочетании с присутствием раннепротерзойского циркона в лейкограните. Учитывая мировой опыт датирования высокометаморфизованных пород, нами было решено выполнить химическое датирование монацитов из метаморфических пород Ильмено-Вишневогорского метаморфического комплекса, одного из наиболее сложных фрагментов Уральского складчатого пояса, находящегося в области сопряжения северо-западного и юго-восточного блока уралид.

К последней группе образцов принадлежат метасоматические породы и руды.

Практически всеми исследователями Пышминско-Ключевского месторождения признается гидротермально-метасоматический генезис руд, однако по вопросам геодинамических условий его образования, возраста оруденения, источника рудоносных флюидов единого мнения нет. Рядом исследователей месторождение отнесено к колчеданным месторождениям кипрского типа, связанного с комплексами среднеордовикско-раннесилурийской офиолитовой ассоциации. Некоторые современные данные указывают на вероятную принадлежность их к девонским островодужным комплексам, с которыми связаны проявления медно-порфирового и скарнового типов, но не колчеданного. Наконец, ряд исследователей связывает возникновение месторождения на активной окраине континента с развитием коллизионных процессов в поздней перми-триасе. Имеющиеся K-Ar и U-Pb-данные абсолютного возраста весьма противоречивы: они охватывают интервал от 382 до 223 млн. лет для разных пород и руд, и могут отражать как сложную историю формирования и преобразования месторождения, так и в случае K-Ar-данных не нести геологического смысла.

Столь же противоречивы представления о генезисе карбонатитоподобных пород карабашского ультрабазитового массива, с которыми ассоциирована золото-редкометально-редкоземельная минерализация. Данные о возрасте этих пород отсутствуют, в силу чего данные химического датирования представляются весьма актуальными для решения вопросов генезиса метасоматитов и оруденения.

В сопоставительных целях нами совместно с Савко К.А. и Базиковым Н.С. (Савко и др., 2011) были исследованы монациты из палеопротерозойских метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива, представленных отло-

жениями воронцовской серии. Восточно-Воронежская провинция отделяет Сарматский сегмент докембрийской коры от Волго-Уральского сегмента Восточно-Европейской платформы; площадь ее распространения составляет более $7 \cdot 10^4$ км^2. Мощность отложений воронцовской серии по сейсмическим данным изменяется от 2–3 км в юго-западной части до 6–8 км в районе Новохоперского глубинного разлома. Литологически эта серия вдостаточно однородна и представляет собой толщу метаморфизованных песчаниково-сланцевых флишоидных отложений, прорванную многочисленными интрузиями палеопротерозойского возраста (Чернышов и др., 1990; Бибикова и др., 2009).

Зональный метаморфизм пород Восточно-Воронежской провинции весьма детально изучен в пределах Елань-Эртильской (центральная часть структуры) и Мамонско-Подколодновской (юго-западная часть структуры) площадей (Савко, 1990, 1994; Герасимов, Савко, 1995; Савко, Герасимов, 2002). В пределах Елань-Эртильской площади закартированы гранатовая, ставролитовая, ставролит-силлиманитовая и мусковит-силлиманитовая зоны. В пределах Мамонско-Подколодновской площади присутствуют высокометаморфизованные породы воронцовской серии – гранат-силлиманит-кордиеритовые гнейсы. Датировки были выполнены нами по крупным зернам монацитов из гнейсов силлиманит-калишпат-кордиеритовой зоны (скв. 700а) из юго-западной части структуры (Мамон-Подколодноская площадь) и гранат-мусковит-силлиманитовых кристаллических сланцев (скв. 8240) в ее центральной части (Елань-Эртильская площадь).

Циркон – минерал-геохронометр, часто используемый при изотопных датировках. Напротив, успешные химические микрозондовые датировки циркона достаточно редки вследствие низкого содержания в нем радиогенного Pb, а в ряде случаев и U (Th). Нами на примере цирконов из ряда геологических объектов Урала и Сибири выполнены материаловедческие исследования минерала – его кристаллохимии и радиационного разупорядочения как основы для решения задач химического датирования циркона. Для этого нами использован комплекс новых спектроскопических методик исследования минерального вещества. В качестве реперных выбраны образцы, различающиеся степенью структурного совершенства: из кимберлитовой трубки Мир, Якутия (Z1), из гранитоидов Бердяушского массива (К618, К653) и из гранулитов Соколовского массива (К1251) и Салдинского комплекса (К1177, К1137), из лимбургитов г. Благодать (Бл-2), из пегматитов Ильменогорского и Вишневогорского комплексов (94с, 98с), из лептинитов Мугоджар (К1098, К1080); все перечисленные выше пробы А.А. Краснобаева; а также из пегматитов Адуйского массива и Липовского жильного поля, Урал (пробы Ад. и Лип. Ю.В. Ерохина).

1.2. Рентгенография и спектроскопия в исследованиях радиационого разупорядочения структуры U-Th-содержащих минералов

Рентгенография. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах является самым распространенным методом исследования структуры вещества на атомном уровне. Для систем с дальним порядком задача определения взаимного расположения атомов решается практически однозначно; интенсивность рассеяния атомами, расположенными строго в узлах периодической решетки идеального кристалла, описывается узкими брегговскими пиками, максимумы которых соответствуют узлам обратной решетки (Герасимов и др., 1975; Брандон, Каплан , 2004; Вест, 1988; Уманский, 1982). В прикладных минералогических исследованиях наиболее распространена порошковая дифрактометрия, основанная на измерении дифракции монохроматического рентгеновского излучения на тонкоизмельченном порошковом образце; этот метод позволяет идентифицировать кристаллические фазы, определять параметры элементарной ячейки, изучать образование твердых растворов, определять размеры кристаллитов и прочее. На современных дифрактометрах с малым инструментальным уширением брегговских рефлексов (которое всегда имеет место за счет неполной монохроматичности излучения, конечной ширины K_α–линий рентгеновского спектра, неидеальной фокусировки) возможно определение постоянных решетки с точностью до 10^{-5} Å.

В настоящей работе рентгенографические исследования выполнены порошковым методом на приборе XRD-7000 с использованием Cu K_α-излучения при комнатной температуре. На рис. 1.2 приведена типичная порошковая дифрактограмма кристаллического циркона с указанием основных брегговских рефлексов.

Структурные несовершенства кристаллов приводят к изменениям картины дифракции – уширению и сдвигу линий на дифрактограммах, ослаблению их интенсивности, появлению диффузного рассеяния; детальный рентгенографический анализ позволяет, в принципе, определять тип и характеристики искажений кристаллической решетки, таких, как искажения за счет тепловых колебаний, наличия кристаллитов малого размера, деформаций локальной структуры дефектами, присутствия структурных напряжений, особенностей строения твердых растворов, аморфизации (Кривоглаз, 1983).

Тепловые колебания атомов, вызывающие смещения атомов из узлов идеальной решетки, уменьшают интенсивность брегговских пиков I_0 до величины

$$I = I_0 \exp(-W),$$

где $\exp(-W)$ – фактор Дебая-Уоллера, и приводят к появлению плавного распределения диффузного рассеяния вне пиков. Фактор W является интегральной характеристикой фононного (колебательного) спектра кристалла. В случае высоких температур (по сравнению с температурой Дебая T_D) параметр W можно оценивать по формуле:

$$W \approx x^2 \frac{T}{T_{пл}} P^2 k T_D,$$

где P – импульс, передаваемый кристаллу, k – постоянная Больцмана, x – безразмерный параметр, определяющий долю от размера элементарной ячейки, которую составляет средний квадрат теплового смещения атомов в точке плавления $T_{пл}$; для большинства твердых тел $x \approx 0.20–0.25$ (Анималу, 1981). Ослабление тепловыми колебаниями интенсивности рефлексов растет с ростом суммы квадратов индексов Миллера.

Наличие в образце кристаллических частиц малого размера (ниже ~ 2000 Å) приводит к уширению брегговских пиков, так как ширина линии связана с числом рассеивающих плоскостей. На практике уширение B вычисляется после измерения ширины линий (в радианах) на половине их высоты по формуле Уоррена $B^2 = B_{обр}^2 - B_{ст}^2$, где $B_{обр}$ – ширина линии образца, $B_{ст}$ – ширина линии введенного в образец внутреннего стандарта, размеры частиц которого значительно больше 2000 Å. Значение B может быть использовано для определения среднего размера частиц по формуле Шерера

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \Theta_A},$$

где $\Theta_Б$ – брегговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения (Вест, 1988). Данный эффект может быть использован, например, для определения размеров кристаллитов в радиационно-поврежденных минералах. Так, в (Salje et al., 1999) по соотношению Шерера определен характерный размер ~5 нм кристаллических областей с повышенной концентрацией радиационных дефектов, возникающих внутри идеальной кристаллической структуры на ранних стадиях радиационного повреждения циркона; результаты подтверждены данными просвечивающей электронной микроскопии.

Структурные дефекты вызывают смещения атомов из положения равновесия, создают ненулевую среднюю деформацию решетки и (или) изменение рассеивающей способности части

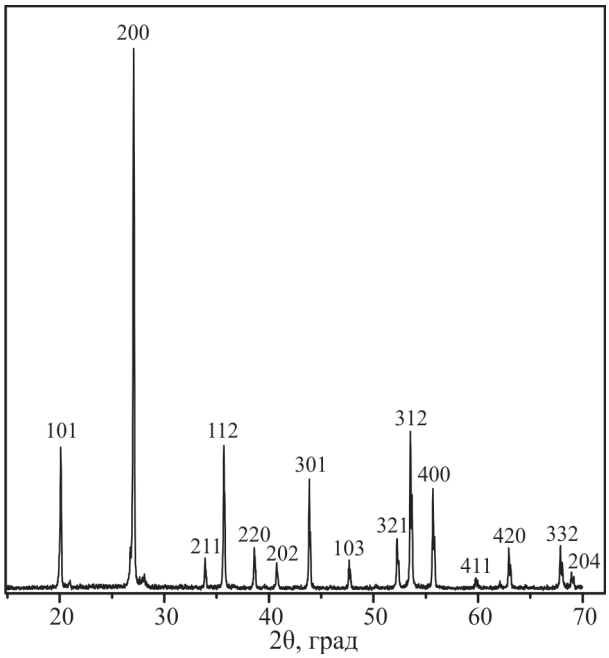

Рис. 1.2. Порошковая дифрактограмма высококристаллического циркона. Дифрактометр XRD-7000

Fig. 1.2. Typical XRD pattern of crystaline zircon. Diffractometer XRD-7000

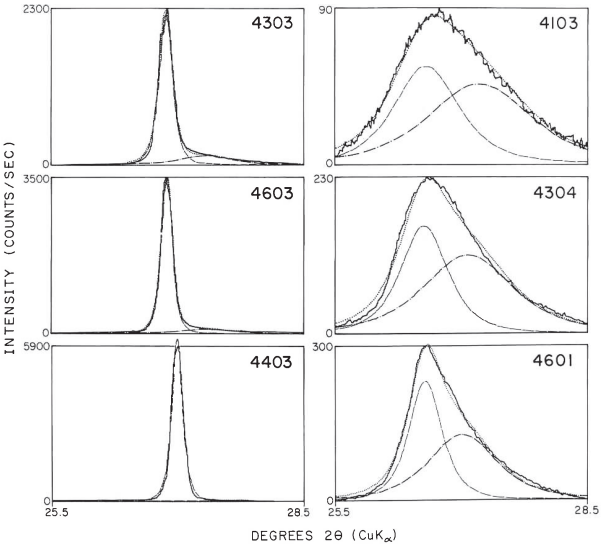

Рис. 1.3. Профили рефлексов 200 на дифрактограммах радиационно-поврежденных образцов циркона и их разложение (с помощью функции Пирсона) на компоненты, связанные с брегговским отражением (пунктир) и диффузным рассеянием (штрихпунктир). Указаны номера образцов, соответствующие дозам облучения D_α: 4303 – D_α=2.1·10^{18}, 4603 – D_α=1.93·10^{18}, 4403 – D_α=0.06·10^{18}, 4103 – D_α=6.73·10^{18}, 4304 – D_α= 5.8·10^{18}, 4601 – D_α=4.6·10^{18} α-расп./г (Murakami et al., 1991)

Fig. 1.3. Profiles of 200 peaks with increasing α-decay dose (Murakami et al., 1991)

атомов. Следствием наличия в кристалле точечных дефектов или дефектов конечного размера (вакансий, изоморфных примесей, изолированных частиц новой фазы) при их низкой концентрации и статистическом распределении является ослабление интенсивности правильных отражений, смещение брегговских максимумов и возникновение диффузного рассеяния (Кривоглаз, 1983; Уманский и др., 1982). Дефекты, протяженные хотя бы в одном направлении (дислокации, дефекты упаковки, дислокационные скопления), вызывают уширение линий. Показано, что величина уширения в случае хаотически распределенных дислокаций пропорциональна $\sqrt{r}$, где r – плотность дислокаций, и $tg\Theta_Б$ (Кривоглаз, 1983; Уманский и др., 1982).

Наиболее важным типом радиационных дефектов являются вакансии и внедренные атомы; их присутствие приводит к увеличению макроскопических размеров кристаллов (радиационному расширению) и росту измеряемых рентгенографически постоянных решетки. Изменения структуры могут быть анизотропными вследствие анизотропии упругих моделей монокристаллов (Келли, 1970). При этом, как правило, наблюдаются уменьшение интенсивности брегговских рефлексов и появление их асимметрии за счет диффузного рассеяния. Области диффузного рассеяния за счет внедренных атомов расположены вблизи брегговских пиков со стороны больших углов (Howard, Sabine, 1974). С помощью разложения брегговских пиков на компоненты (функции Пирсона), обусловленные отражениями от кристаллической решетки и диффузным рассеянием дефектов (рис. 1.3), в (Murakami et al., 1991) для радиационно-поврежденного циркона выделен вклад увеличения размеров элементарной ячейки в общее макроскопическое расширение структуры.

Максимальное увеличение объема элементарной ячейки кристаллического циркона за счет радиационных повреждений составляет ~5.5% от первоначального значения при дозе насыщения ~ 3.5·10^{18} α-расп./г (рис. 1.3), после чего стабилизируется (Murakami et al., 1991; Weber, 1993; Salje et al., 1999). При дальнейшем увеличении дозы облучения большую роль начинают играть эффекты несовместимости кристаллической структуры с величиной ее общей деформации, и наблюдаются эффекты аморфизации, фазового разделения и проч.; при этом происходит дальнейшее увеличение макроскопического объема кристаллов.

Внешние структурные напряжения также могут существенно изменять дифракционную картину, приводя к сдвигу линий в сторону малых (напряжения сжатия) или больших (напряжения растяжения) межплоскостных расстояний *d*.

Рентгенографическое изучение структуры твердых растворов представляет собой важную самостоятельную задачу. Вследствие различия размеров атомов растворителя и растворенного вещества кристаллическая решетка твердого раствора искажена, характеризуется изменением рассеивающей способности части атомов, наличием деформаций и напряжений. Средние значения постоянных решетки, определяемые рентгенографически, в простейшем случае подчиняется закону Вегарда $a = a_0 + \alpha c$, где a, a_0 – постоянные решетки кристалла-хозяина и твердого раствора, α – коэффициент пропорциональности, c – атомная концентрация растворенного компонента.

Смещения атомов в твердом растворе приводят к эффектам, аналогичным температурным: наблюдается ослабление интегральной интенсивности линий, увеличивается диффузный фон. В предположении независимости динамических (тепловых) и статических (структурных) смещений атомов u можно записать $\langle u\rangle^2 = \langle u_0\rangle^2 + \langle u_{cm}\rangle^2$. Определяя $\langle u\rangle^2$ при разных температурах и экстраполируя к значению абсолютного нуля 0 K, находят величину u_{cm}. Для металлических сплавов показано, что u_{cm} достигают 0.01–0.015 нм (Уманский и др., 1982). Таким образом, для твердых растворов может наблюдаться как сдвиг, так и уменьшение интенсивностей и уширение брегговских пиков.

Отметим, что выделение в эффектах искажения порошковых дифрактограмм инструментального и размерного вкладов, вклада неоднородных напряжений, изменения рассеивающей способности части атомов и других факторов представляет собой достаточно сложную задачу. В ряде случаев она может быть решена методом Ритвельда – методом полнопрофильного анализа дифрактограммы на основе сравнения экспериментального и теоретического профилей (Rietveld, 1969); неоднозначность применения метода для сложных объектов состоит в необходимости вариьрования большого количества параметров.

В случае аморфных структур, то есть при отсутствии дальнего порядка, брегговские максимумы не наблюдаются, а происходит диффузное рассеяние рентгеновского излучения. При этом наличие в структуре ближнего порядка может быть охарактеризовано функцией распределения атомов $W(r)$; данная функция определяет число атомов в единице объема (атомную плотность) на расстоянии r от начала координат

$$p(r) = W(r)\frac{N}{V_0},$$

где $\frac{N}{V_0} = p_0$ – среднее число атомов в единице объема. Радиальное распределение атомной плотности $4\pi r^2 p(r)$ может быть рассчитано из экспериментальной зависимости интенсивности диффузного рассеяния от $\sin\Theta/\lambda$; функция $4\pi r^2 p(r)$ осциллирует около параболы $4\pi r^2 p_0$. Положения максимумов данной функции дает значения радиусов координационных сфер, а площади под участками кривой, лежащими между соседними минимумами – число атомов в соответствующих сферах. Так может быть получена информация о структуре ближнего порядка в аморфных материалах.

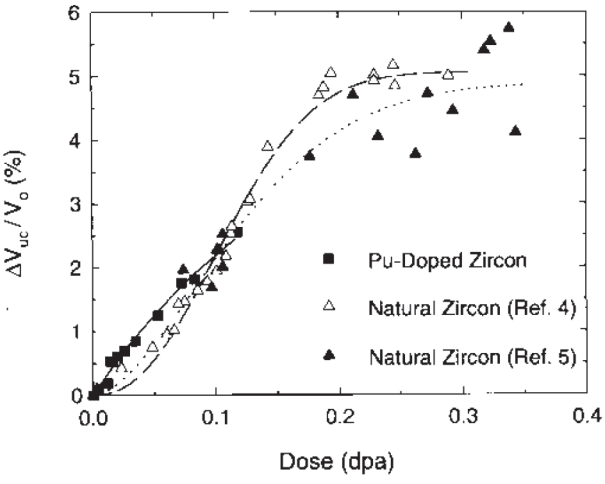

Рис. 1.4. Объем элементарной ячейки кристаллического циркона в зависимости от дозы автооблучения (Weber et al., 1993)

Fig. 1.4. Unil-cell volume expansions, $\Delta V_{uc}/V_0$, as a function of dose in Pu-doped and natural zircons (Weber et al., 1993)

В работе (Rios et al., 2000a) по интенсивности диффузного рассеяния определяли долю аморфной фракции в образце (рис. 1.5, а). Интенсивность диффузного рассеяния измеряли в области $4\pi\sin\Theta/\lambda = 6.5\,\text{Å}^{-1}$, при этом интенсивности брэгговских пиков (если таковые присутствовали) и воздушный фон вычитали; долю аморфной фракции рассчитывали по формуле

$$f_a = \frac{I - I_{кр}}{I_{ам}}$$

(I – интенсивность диффузного рассеяния исследуемым образцом, $I_{кр}$ и $I_{ам}$ – интенсивности, полученные от высококристаллического ($D_\alpha = 0.06\cdot10^{18}$ α-расп./г) и рентгеноаморфного ($D_\alpha = 15.9\cdot10^{18}$ α-расп./г) образцов, соответственно. Полученная зависимость содержания аморфной фракции от дозы самоблучения D_α (рис. 1.5 ,б) позволила авторам сделать вывод о прямом ударном механизме аморфизации циркона в каскаде атомных смещений, когда доля аморфной фракции подчиняется соотношению $f = 1 - \exp(-BD)$. Отметим, что полученная зависимость отличается от таковой в (Weber, 1990; Murakami et al., 1991), полученной в модели перекрывания каскадов, отсутствием «скрытой» стадии аморфизации в области малых доз.

Дополнительные возможности для анализа структуры и ее искажений дает метод высокотемпературной рентгенографии, позволяющий регистри-

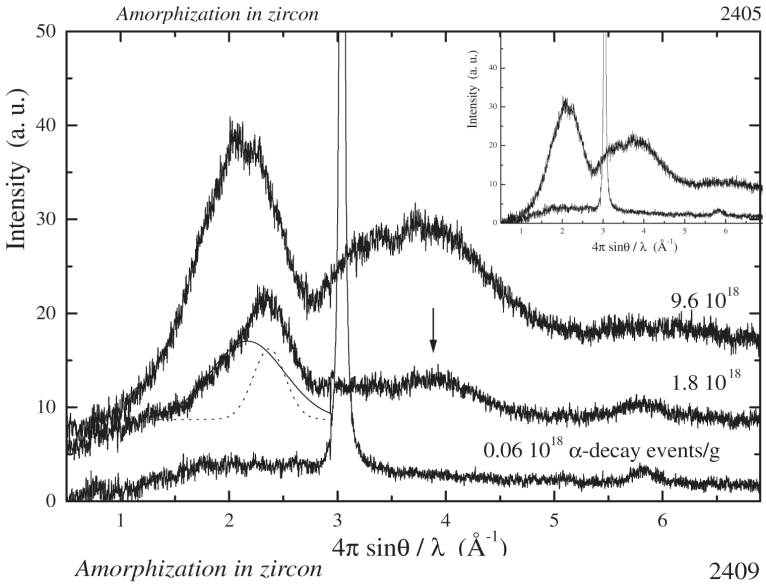

Рис. 1.5, а. Рентгенограммы циркона с различной степенью радиационного повреждения (Rios et al., 2000a)

Fig. 1.5, a. X-ray patterns of zircons having different degrees of radiation damage (Rios et al., 2000a)

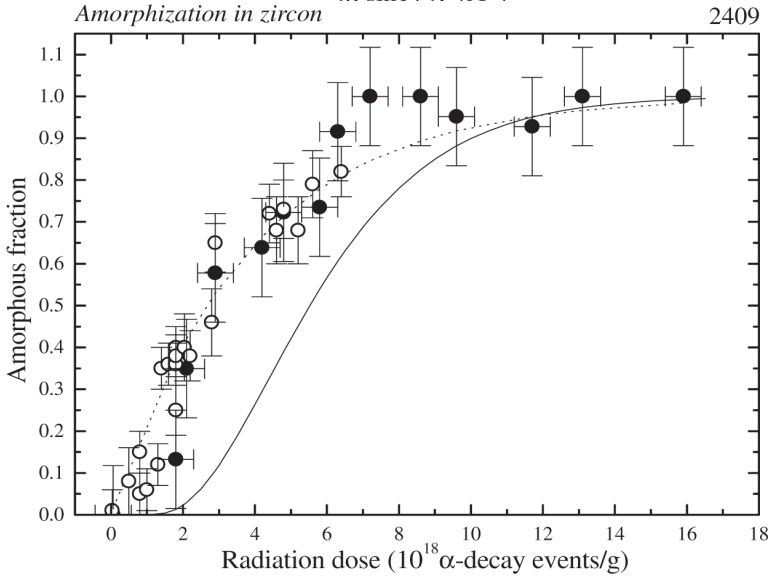

Рис. 1.5, б. Доля аморфной фракции в образцах как функция радиационной дозы. Темные кружки – экспериментальные данные; пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением $I/I_0 = \exp(-BD)$, где B=2.7·10^{-19} – параметр, имеющий смысл массы повреждаемого материала в процессе одного α-распада, D – доза облучения (α-расп/г). Светлые кружки – данные ИК-спектроскопии. Сплошная линия – доля аморфной фракции, полученная в (Weber, 1993) в модели перекрывания каскадов (Rios et al., 2000a)

Fig. 1.5, b. Amorphous fraction part in samples as the radiation doze function (Rios et al., 2000a)

ровать дифракционную картину в процессе нагрева или охлаждения образца. Этот метод применяется для изучения фазовых переходов, в том числе переходов «порядок – беспорядок», изучения структуры высокотемпературных фаз, для измерения коэффициентов термического расширения, определения его анизотропии. Для радиационно-разупорядоченных минералов метод терморентгенографии может быть приемен для анализа залечивания радиационных дефектов и рекристаллизации.

Таким образом, анализ литературы позволяет заключить, что рентгенографически степень радиационного повреждения циркона может быть определена на ранних стадиях радиационного повреждения по интенсивности, сдвигу и форме линии брегговских пиков (Weber, 1990; Murakami et al., 1991); на более поздних стадиях – по положению и интенсивности диффузного рассеяния (Rios et al., 2000a).

Типичная ренгенограмма природного монацита приведена на рис. 1.6 с указанием рефлексов, использованных нами для расчета постоянных решетки (*a, b, c,* β) для моноклинной сингонии. Существенным отличием радиационного повреждения монацита по сравнению с цирконом является тот факт, что монацит практически не встречается в метамиктном состоянии, несмотря на значительные дозы радиационного воздействия; отмечались лишь наноразмерные разупорядоченные области внутри кристалла, наблюдаемые методом просвечивающей электронной микроскопии (Meldrum et.al, 1998). Рентгенографическим исследованиям радиационных повреждений монацита посвящено ограниченное число публикаций (см. например, Seydoux–Guillaume et al., 2002; Seydoux–Guillaume et al., 2004; Picot et al., 2008). В первой из цитированных работ (Seydoux-

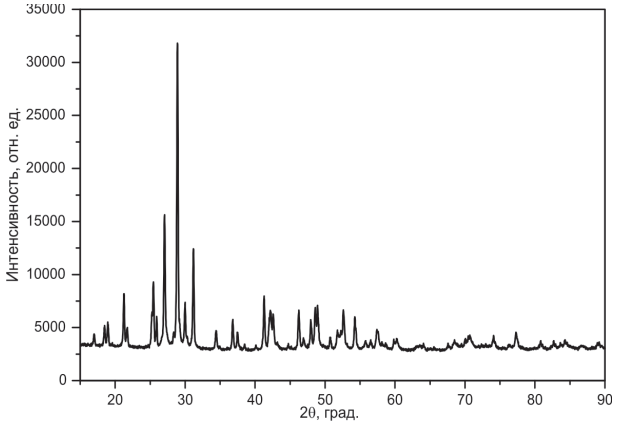

Рис. 1.6. Порошковая рентгенограмма монацита из гранитоидов Адуйского массива. Дифрактометр XRD-7000

Fig. 1.6. XRD pattern of monazite (Aduiskii massif, Urals). Diffractometer XRD-7000

Guillaume et al., 2002) на примере бразильского монацита из пегматитов показано, что профиль интенсивности рассеяния порошкообразного образца не удается описать в модели однофазной структуры. Выраженные брегговские рефлексы уширены, имеют перегибы с высокоугловой стороны; особенно заметен этот эффект в области углов 26–28° (отражение 200) и 28–30° (отражение 120).

Методом Ритвельда выделены две «фазы» монацита А и В с несколько отличающимися постоянными решетки (Seydoux–Guillaume et al., 2002). Для монацита А характерны острые интенсивные брегговские максимумы; значения постоянных решетки несколько превышают таковые для синтетических образцов (увеличение объема элементарной ячейки порядка 1 %). Монацит В имеет широкие менее интенсивные рефлексы, увеличение объема элементарной ячейки не фиксируется. Высказано предположение о том, что поврежденные образцы имеют мозаичное строение, причем одна часть блоков имеет структуру А и соответствует высококристаллическим областям, в которых , увеличение объема элементарной ячейки связано с накоплением гелия, а другая часть имеет структуру В с сильно искаженной решеткой за счет треков ядер отдачи. В работе (Seydoux-Guillaume et al., 2004) в качестве аргументов, подтверждающих данную интерпретацию, приведены закономерности изменения содержания фаз А и В в монацитах, получивших существенно различные дозы самооблучения. Предложен способ количественной оценки соотношения областей А и В без проведения анализа структуры по Ритвельду, а путем разложения на компоненты рефлекса 200, (рис. 1.7).

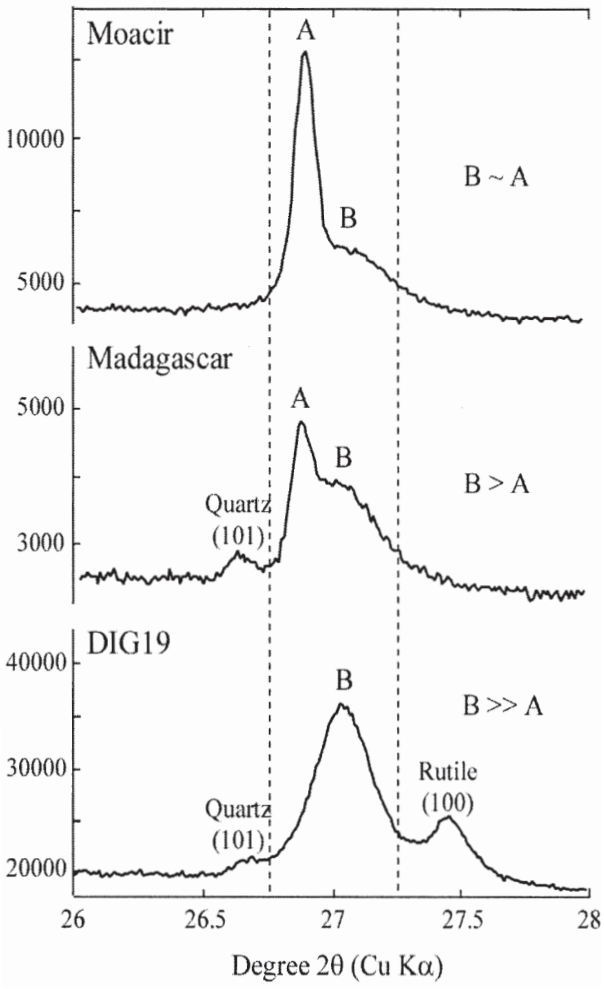

Рис. 1.7. Фрагмент порошковой дифрактограммы трех образцов монацита различной степени радиационного повреждения в области 26–28°, соответствующей отражению 200 (Seydoux-Guillaume, 2004)

Fig. 1.7. XRD patterns of the three monazites Moacir, Madagascar and DIG19 in the 2θ range of 26 to 28º, corresponding to the (200) reflection of the monazites. Two structurally different phases A (well-crystallized monazite, sharp reflections) and B (distorted monazite, broad reflections) were distinguished for the Moacir and Madagascar monazites. Monazite DIG19 shows only the broad B reflection (Seydoux-Guillaume, 2004)

В статье (Picot et al., 2008) исследована структура поверхностного слоя синтетического мона-

цита $LaPO_4$, поврежденного имплантацией ионов Au с энергией 1, 3.5 и 7 МэВ (анализ проведен в геометрии скользящего пучка). Установлено постепенное снижение интенсивности рефлексов до их полного исчезновения с ростом флюенса ионов, указывающее на постепенную потерю дальнего порядка образцом. Долю аморфной фракции авторы характеризовали относительной интенсивностью пика 120:

$$f_a = \frac{I_{исх} - I_{обл}}{I_{исх}}.$$

В статье (Burakov et al., 2008) проанализированы радиационные повреждения в синтетических фосфатных керамиках, допированных ^{238}Pu. Потеря дальнего порядка оценивалась по исчезновению брегговских пиков; авторами показано, что эффекты аморфизации зависят от состава монацита: $(La,Pu)PO_4$ сохраняет кристалличность структуры при комнатной тепературе до значения дозы $1.19 \cdot 10^{25}$ α-расп./м^3; тогда как $PuPO_4$ становится практически полностью аморфным при относительно низкой дозе $4.2 \cdot 10^{24}$ α-расп./м^3.

Таким образом, согласно результатам немногочисленных работ, рентгенографический анализ степени радиационного повреждения природного монацита сводится к анализу соотношения структурных областей различной степени разупорядочения; он может быть выполнен как на основе анализа интенсивности и формы отдельных рефлексов, так и методом Ритвельда. Диффузное рассеяние монацита не исследовалось. Исчезновение брегговских пиков, позволяющее оценить степень потери дальнего порядка в образце, наблюдалось только для синтетических монацитов после их ионной имплантации или в процессе «ускоренного» самооблучения введенным в состав керамики изотопом ^{238}Pu.

Рамановская микроспектроскопия (микроспектроскопия комбинационного рассеяния) – локальный метод изучения колебательных, вращательных и других низкочастотных мод вещества в диапазоне 2–4000 см$^{-1}$, основанный на явлении неупругого рассеяния монохроматического излучения в видимом, ближнем УФ или ИК-диапазонах. Рамановские спектры – структурно-чувствительны, и позволяют в ряде случаев исследовать эффекты радиационного и химического разупорядочения минералов.

В настоящей работе рамановские спектры регистрировались на лазерном микрозонде Renishaw 1000 с аргоновым лазером (длина волны излучения 514 нм) в поляризованном и неполяризованном свете в диапазоне от 100 до 1300 см$^{-1}$. Пространственное разрешение составляло 1–2 мкм, глубина анализируемого слоя менее 5 мкм. Спектральное разрешение (аппаратная функция) спектрометра составляло 2.5 см$^{-1}$ при использовании дифракционной решетки 1800 штрих/мм. Измерения проводились в точках зерна минерала, для которых были получены микрозондовые данные по их химическому составу.

С целью получения истинных значений ширины спектральных линий образцов проводилась корректировка на ширину спектральной функции прибора в соответствии с упрощенным выражением для истинной ширины линии b (Irmer , 1985):

$$b = b_s \cdot \sqrt{1 - 2\left(\frac{s}{b_s}\right)^2},$$

где b_s – измеренная ширина линии, s – спектральное разрешение прибора. Отметим, что необходимым условием такой корректировки является выполнение соотношения $b \geq 2s$. Например, если измеренная ширина линии составляет $b_s = 5$ см$^{-1}$, то ее скорректированное значение b равно 3.5 см$^{-1}$; при $b_s = 20$ см$^{-1}$ скорректированное значение b равно 19.7 см$^{-1}$.

Приведенное выражение позволяет скомпенсировать уширение колебательных мод, имеющих лоренцеву форму, за счет спектральной функции прибора, имеющей гауссову форму:

$$I(\omega) = \int \frac{l \cdot \exp\left(-\ln 2 \dfrac{(\omega - \omega')^2}{(\Gamma'/2)^2}\right)}{(\omega' - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2} d\omega',$$

где l – константа, Γ и ω_0 – значения ширины на половине высоты и центра лоренцевский линии рамановского спектра, Γ' – ширина на половине высоты аппаратной функции (Verma et al., 1995). Гауссовское уширение спектральных линий обусловлено экспериментальными факторами: ненулевой шириной лазерной линии возбуждения, наличием внутренних щелей на оптическом пути спектрометра, фокусным расстоянием, числом штрихов дифракционной решетки, разрешением детектора и др.

В работах (Nasdala et al., 1995, 2001; Palenik et al., 2003; Geisler, Pidgeon, 2001; Zhang et al., 2000 а, б) показано, что рамановская спектроскопия может быть использована для оценки степени радиационного повреждения структуры циркона. Высококристаллические цирконы характеризуются узкими спектральными лини-

ями, соответствующими как собственным частотам локализованных колебаний тетраэдров SiO_4, так и решеточным колебаниям в области 200–1100 см$^{-1}$; интерпретация полос приведена, например, в (Dawson et al.,1971; Уилкинсон, 1977). С ростом радиационного повреждения линии уширяются, уменьшаются по интенсивности и сдвигаются в сторону низких частот (рис. 1.8). Эти изменения в спектрах интерпретированы в работе (Nasdala et al., 1995) как обусловленные частичной потерей ближнего порядка, ростом разброса углов и длин связей в кристаллическом цирконе при увеличении объема элементарной ячейки. Полностью метамиктный циркон характеризуется слабыми широкими (более 100 см$^{-1}$) колебательными полосами, связанными с фрагментами аморфной структуры (Zhang et al., 2000). Наибольшей чувствительностью к метамиктизации характеризуется интенсивная линия ν_3 антисимметричных валентных колебаний SiO_4-тетраэдров; ее ширина варьирует от 3 см$^{-1}$ в высококристаллических до 30 см$^{-1}$ и более в сильно поврежденных цирконах. С учетом высокой локальности метода рамановской спектроскопии отчмеченный факт открывает возможность картирования природных микрокристаллов циркона по степени совершенства их кристаллической структуры.

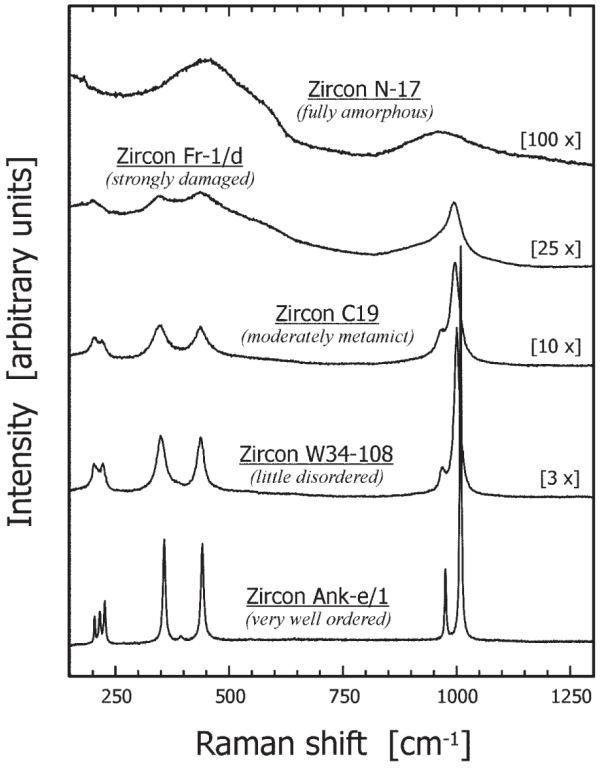

Рис. 1.8. Типичные рамановские спектры пяти образцов циркона различной степени радиационной деструкции – от высококристаллического до полностью метамиктного (Nasdala et al., 2001)

Fig. 1.8. Raman spectra of zircons of different degree of radiation damage (Nasdala et al., 2001)

В работе (Nasdala et al., 2001) для образцов, неиспытавших термальных воздействий в процессе геологической истории, получена линейная калибровочная зависимость (рис. 1.9, а) ширины полосы ν_3 от величины D_α в области доз до $1.8 \cdot 10^{18}$ α-расп./г; в области более высоких значений дозы самооблучения кривая достигает насыщения при значениях ширины линии порядка 35 см$^{-1}$. Для образцов, отклоняющихся от указанной зависимости, предполагается частичное залечивание повреждений при термальных воздействиях. Авторами работы (Palenik et al., 2003) введено понятие «эквивалентной дозы самооблучения» как дозы, требуемой для создания имеющихся в образце (и оцениваемых по рамановским спектрам) радиационных повреждений; численное значение этой дозы позволяет оценить возраст накопления радиационных повреждений, т.е. время, прошедшее с момента последнего термального события. Используя понятие эквивалентной дозы облучения, авторами цитированной работы предложен способ оценки аморфной фракции в образце, основанный на использовании ширины рамановской линии в модели прямой ударной аморфизации.

Являясь экспрессным методом неразрушающей диагностики радиационного повреждения циркона на ранних стадиях, рамановская микроспектроскопия сталкивается с рядом трудностей при исследовании образцов высокой степени повреждения, когда линии на колебательном спектре существенно асимметричны, и нельзя пренебречь рассеянием от аморфных областей. Интерпретация результатов в подобном случае затруднена отсутствием физической модели рассеяния в гетерогенной аморфно-кристаллической среде, точная структура фаз которой неизвестна. Кроме того, имеется неоднозначность интерпретации рамановских данных для частично отожженых образцов, в которых, как правило, нарушена корреляция между шириной линии и частотой (рис. 1.9, б) (см., например, Nasdala et al., 2002; Geisler, Pidgeon, 2002).

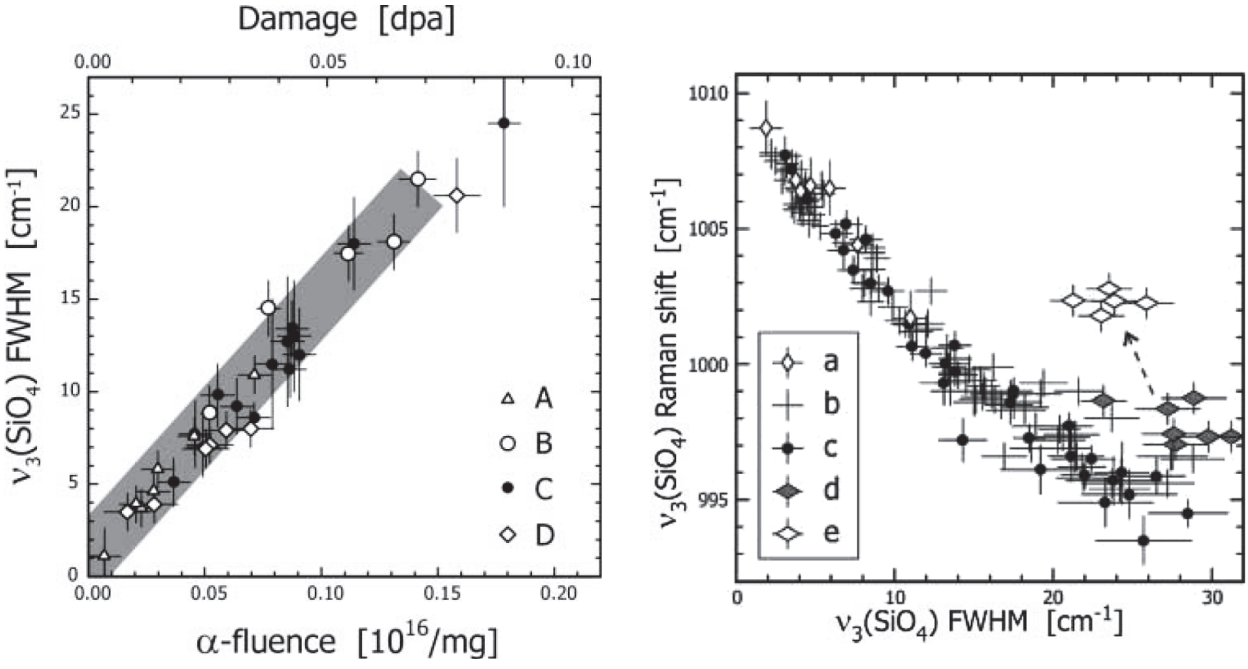

Рис. 1.9. Зависимость ширины линии $\nu_3(SiO_4)$ рамановского спектра циркона от степени радиационного повреждения образца (Nasdala et al., 2001) (a) и соотношение величины рамановского сдвига и ширины этой линии для различных цирконов (Nasdala et al., 2002)

Fig. 1.9. FWHM of zircon Raman spectrum vs degree of sample's radiation damage (Nasdala et al., 2001) (a); Raman shift vs FWHM in various zircons (b) (Nasdala et al., 2002)

Отметим, что аналогичные эффекты уширения и сдвига рамановских линий наблюдаются в твердых растворах циркона. В работе (Geisler et al., 2005) детально исследованы техногенные микрокристаллы $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$ (x = 0.006÷0.116) из Чернобыльских «лав». На основании анализа сдвига частот собственных колебаний тетраэдров SiO_4 сделан вывод о росте среднего расстояния Si-O в твердом растворе с ростом содержания $USiO_4$. Уширение линий собственных колебаний тетраэдров SiO_4 и решеточных мод с ростом содержания $USiO_4$ интерпретировано авторами как следствие увеличения деформаций и напряжений в структуре раствора; показано, что эффекты уширения более выражены для решеточных мод, чем для мод собственных колебаний тетраэдров SiO_4. На основании различия уширения мод различной симметрии высказано предположение о том, что наиболее существенные локальные искажения структуры характерны для направлений в плоскости (*ab*), наименьшие искажения – для направления *c*, что согласуется со структурными особенностями циркона.

Описание и интерпретацию полос рамановских спектров монацита можно найти, например, в работах (Begun et al., 1981; Podor, 1995; Silva et al., 2006). В отличие от циркона, зависимость параметров спектров от степени радиационного беспорядка в монаците может быть более сложной, поскольку для последнего характерна структурная неупорядоченность химической природы, обусловленная повышенной концентрацией примесных элементов и образованием твердых растворов (Podor, 1995; Terra et al., 2008; Podor, Cuney, 1997; Bregiroux et al., 2007). Установлено, что в спектрах синтетических твердых растворов фиксируется систематическое уширение линий и их сдвиг при увеличении содержания актиноида. В работе (Seydoux-Guillaume et al., 2002) было экспериментально изучено «залечивание» радиационных повреждений в природном монаците из Бразильских пегматитов методами рамановской микроспектроскопии, рентгенографии и ряда других; проанализирована ширина полосы 972–974 см$^{-1}$ собственных валентных симметричных колебаний PO_4 – тетраэдров $\nu_1(PO_4)$. На основании сопоставления ширины линии исходного и отожженого образцов монацита, показавшего разницу указанных величин ~ 9 см$^{-1}$ (рис. 1.10) сделан вывод о том, что основная часть начального уширения полосы $\nu_1(PO_4)$ связана с радиа-

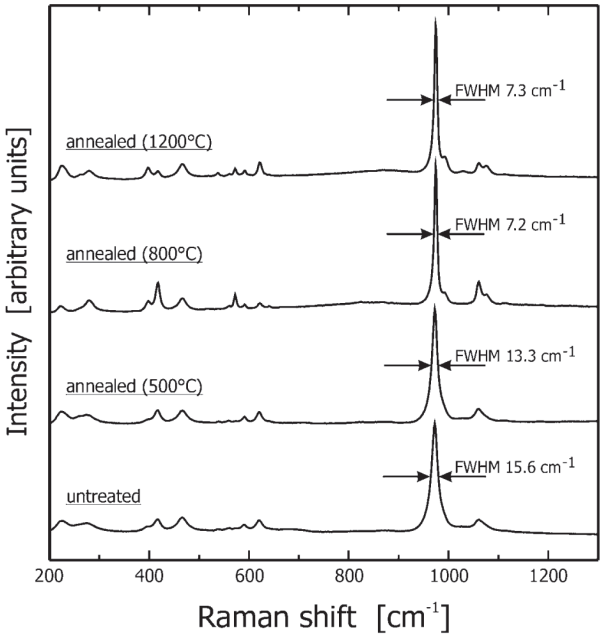

Рис. 1.10. Рамановские спектры природного монацита из Бразильских пегматитов (образец Moacir) до и в процессе термической обработки (Seydoux-Guillaume et al., 2002)

Fig. 1.10. Raman spectra of the untreated monazite in comparison with spectra of annealed samples. Note the decreasing width of the $\nu_1(PO_4)$ band (the intense peak at 972–974 cm^{-1}). Measured FWHMs are given (Seydoux-Guillaume et al., 2002)

ционными повреждениями. Напротив, в работе (Picot et al., 2008) сделано заключение о слабом влиянии искусственного радиационного воздействия на уширение рамановского спектра, несмотря на фиксируемые рентгенографически нарушения дальнего порядка. Таким образом, применение колебательной спектроскопии для локального анализа степени радиационного повреждения структуры природного монацита, в отличие от циркона, находится на начальном этапе исследования.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия основана на регистрации энергетического спектра электронов, выбиваемых с поверхности образца рентгеновским излучением. Метод РФЭС позволяет определять значения энергии связи и химические сдвиги глубоких остовных уровней элементов, которые зависят от координации, состояния химической связи и эффективного заряда атомов (Зигбан и др., 1971; Нефедов, Вовна, 1987). Метод позволяет также получать спектры валентных состояний, характеризующие химическую связь элементов в структуре. Можно ожидать, что метод чувствителен к разупорядочению минералов, которое сопровождается изменениями строения и химической связи в поврежденных областях.

В настоящей работе рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались на спектрометре ESCALAB MK-II; для возбуждения использовалась линия Al $K_{\alpha_{1,2}}$ (E=1486.6 эВ); калибровка энергий связи проводилась по линии Au $4f_{7/2}$ (84.0 эВ); погрешность измерения энергии связи составляла 0.1 эВ; спектральное разрешение при энергиях составляло 0.8–0.9 эВ. Поправка на зарядку образца вводилась по энергии 1s-линии углерода (284.5 эВ). Типичный РФЭ-спектр циркона приведен на рис. 1.11. Электроны остовных уровней формируют интенсивные пики: O1s – в области 530–540 эВ; Zr $3p_{3/2}$,$3p_{1/2}$ – в области 335–355 эВ; Zr $3d_{5/2}$,$3p_{3/2}$ – в области 170–195 эВ; Si 2s в области 155–165 эВ; Si $2p_{3/2}$,$2p_{1/2}$ (неразрешенная структура) – в области 95-110эВ. Фиксируется спектр C1s поверхностного углерода (285–290 эВ).

Известно (Зигбан и др., 1971), что методом РФЭС анализируется тонкий (менее 100 нм) поверхностный слой образца; вследствие этого особое значение для решения вопроса о правомерности распространения результатов и выводов, полученных для поверхностных слоев, на объем кристалла, имеет качество подготовки их поверхности. Для монокристаллов с размером более 5×5×5 мм нами получены и исследованы их РФЭ спектры; их полированная поверхность непосредственно перед измерением обрабатывалась алмазным инструментом на воздухе или алмазным скребком в вакуумной камере спектрометра; при этом различий в спектрах поверхностей, обработанных этими двумя способами, не обнаружено. Порошкобообразные, микрокристаллические пробы предварительно запрессовывались в подложку из металлического In.

Инфракрасная Фурье спектроскопия. В настоящей работе ИК-исследования в области 400–4000 $см^{-1}$ выполнены на ИК Фурье-спектрометрах IR Prestige 21 и SpectrumOne в стандартном (интегральном) режиме; в этом случае пробы массой 3–5 мг измельчались до порошкообразного состояния и прессовались в таблетки с KBr. ИК-микроскопические исследования выполнены на спектрометре SpectrumOne

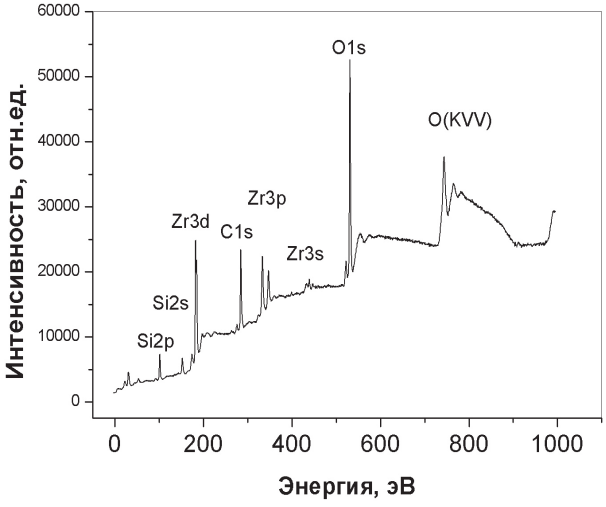

Рис. 1.11. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр циркона. Спектрометр ESCALAB MK-II

Fig. 1.11. X-ray photoelectron spectrum of zircon. Spectrometer ESCALAB MK-II

с микроскопом FTIR Microscope для выполнения локальных измерений. Спектры получены в области 4000–400 $см^{-1}$ в режиме отражения при 1024 сканированиях, растре 75×75 мкм и разрешении 4 $см^{-1}$; спектры обрабатывались с использованием программного обеспечения спектрометров и программы PeakFit.v4.11. Представляется, что дальнейшие успехи в приложении ИК-спектроскопии к изучению минералов связаны с развитием аппарата анализа данных и улучшением инструментального обеспечения микроскопических методов, позволяющих получать спектры от микронных участков минерала.

Электронный парамагнитный резонанс. В настоящей работе ЭПР-исследования проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона ESR 70/DX при температуре 20 °С; радиационные ион-радикалы исследовались на порошковых образцах. Концентрации ион-радикалов определялись с использованием аттестованной ВНИИФТРИ меры количества парамагнитных центров на основе $MgO:Mn^{2+}$ с концентрацией парамагнитных центров $(1.07\pm0.1)\cdot10^{15}$ с/г с шириной линии сигнала ЭПР 0.64 ± 0.03 Гс (сертификат о калибровке № 910/04-07 от 20.06.2006 г.). Для наведения радиационных ион-радикалов исходные и отожженные образцы облучались на ускорителе КЛАВИР (Соломонов, Михайлов, 2003) импульсами электронов длительностью 1 нс с энергией 140 кэВ, ток в импульсе 1000 А, количество импульсов – 300. Радиационные ион-радикалы исследовались на порошковых образцах. Для преобразования радиационных ион-радикалов минералы отжигались в лабораторных условиях на воздухе при температурах от 50 до 800 °С продолжительностью 10 мин (скорость линейного нагрева 20 °С/мин). Моделирование суперпозиционных ЭПР спектров проводилось с использованием программы EasySpin (Stoll, Schweiger, 2006).

Синхротронная люминесценция. Исследования по люминесценции неорганических природных и синтетических материалов (минералов, керамик, стекол и др.) имеют длительную историю, которая начиналась с описательных работ первой половины XX века, где лишь визуально фиксировалось свечение, и была продолжена работами второй половины прошлого века, в которых выполнен анализ спектров и кинетики свечения при фото-, рентгеновском, термо-, катодном и других типах возбуждения, проведена интерпретация природы примесных и собственных центров люминесценции (ЦЛ) для подавляющего числа минералов и их синтетических аналогов. В настоящее время эпицентр люминесцентных исследований сместился к работам по изучению свечения, индуцированного синхротронным излучением (СИ); проведено большое число подобных исследований для синтетических кристаллов, в частности, разнообразных оксидов со сложной кислородной подрешеткой; напротив, для природных соединений публикации в данном направлении практически отсутствуют.

Использование СИ для возбуждения свечения твердых тел дает новую информацию об их электронном строении, в том числе о природе собственной люминесценции и структуре дефектов, об образовании, эффектах автолокализации и излучательном распаде экситонов – связанных состояний электрона и дырки. В синхротроне ускоренно движущимися электронами генерируется мощное элек-тромагнитное излучение в широком диапазоне энергий – от долей и единиц эВ (ИК, видимая, УФ и ВУФ-области) и до сотен кэВ (рентгеновская область) с непрерывным спектром, высокой степенью поляризации, большой интенсивностью (на несколько порядков интенсивнее излучения рентгеновских трубок), чрезвычайно малой расходимостью, малой длительностью импульсов (до 10^{-10} с). В насто-

ящее время в 18 странах мира работает около 50 синхротронов разных поколений, характеризующихся различной мощностью и качеством СИ; к третьему поколению относятся European Synchrotron Radiation Facility, Гренобль, Франция; Spring-8, Япония; Advanced Photon Source, Арагоннская национальная лаборатория, США; DORIS, HASYLAB, Гамбург, Германия.

В настоящей работе измерения проводились на синхротроне DORIS, HASYLAB (Гамбург, Германия). На станции SUPERLUMI (Zimmerer, 1991) возбуждение люминесценции ВУФ-излучением (5–21 эВ) проводилось через вакуумный монохроматор (спектральное разрешение 0.32 нм при энергии квантов 10 эВ). Спектры «синхротронной» люминесценции (СЛ) в области 2.5–6 эВ регистрировались фотоумножителем R6358P (Hamamatsu) через монохроматор ARC SpectraPro-308i (решетка 300 штр/мм, ширина щели 1 мм, максимальная чувствительность в области 500 нм, рис. 1). На канале BW3 (Larsson et al, 1994) проводилось возбуждение цирконов мягким рентгеновским излучением (50–200, 500–620 эВ); для монохроматизации излучения использовался монохроматор Zeiss SX700; спектры люминесценции измерялись вторым вакуумным монохроматором и фотоумножителем на микроканальной пластине MCP 1645 (Hamamatsu). Спектры СЛ приведены в работе без коррекции, в то время как спектры возбуждения синхротронной люминесценции (ВСЛ) корректировались на эквивалентное число падающих фотонов. Спектры СЛ и спектры ВСЛ регистрировались как с интегрированием по времени воздействия импульса СИ, так и в режиме с временным разрешением; временное разрешение регистрирующей системы составляло порядка 0.2 нс и определялось, в основном, эффективной длительностью импульса СИ, который составлял 207 пс. Период следования сгустков электронов («banch») в кольце синхротрона DORIS (192 нс в наших экспериментах) определял верхнюю границу регистрируемых кинетик свечения. Спектры отражения (СО) измерены единовременно с СВЛ при угле падения СИ порядка 17.5°. Апертура пучка СИ составляла 3×0.5 мм. Для исключения вклада люминесценции в формирование СО, последние регистрировали в быстром временном окне. Исследуемый образец помещался в рабочую камеру, в которой поддерживался сверхвысокий вакуум 10^{-8} Па; охлаждение образца производилось парами гелия; спектры регистрировались при температурах 10 и 300 К.

Из числа изученных нами минералов-геохронометров только природный циркон относится к числу ярко-люминесцирующих минералов; люминесцентные методы широко привлекаются для изучения его примесных и собственных дефектов. Подобные исследования имеют важное практическое значение, в частности, в связи с решением проблем замкнутости U,Th-Pb-системы при определении абсолютного возраста цирконов, а также для прогнозирования сохранности цирконовых керамик, перспективных для утилизации радиоактивных элементов – оружейного плутония и др. (Ewing et al., 2003). Люминесценция циркона достаточно эффективна в петрогенетических приложениях: генезис минерала, его термическая и радиационная история влияют на его свечение. Большое число работ посвящено изучению люминесценции циркона при катодном (Hanchar, Rudnic, 1995; Gotze et al., 1999; Remond et al., 2000; Kempe et al., 2000; Poller et al., 2001), фото- (Таращан, 1978; Вотяков и др., 1986), рентгеновском (Краснобаев и др., 1988), лазерном (Gaft, 2002), ионном (Correcher et al., 2007) и термовозбуждении (Kirsh, Townsend, 1987; Краснобаев и др., 1988; Laruhin et al., 2002). Однако для построения обоснованных моделей центров свечения в цирконе требуются исследования как внутри-, так и межзонных электронных процессов. С учетом высоких значений ширины запрещенной зоны (более 4–5 эВ), характерных для силикатных минералов, такие специализированные исследования могут быть проведены только с использованием СИ. Тем не менее, ранее об изучении люминесценции цирконов, индуцированной СИ, не сообщалось. Отметим, что исследования оптических свойств ортосиликатов, в том числе и циркона, актуальны и в связи с возможным применением этих матриц в оптоэлектронике.

Импульсная катодолюминесценция. Катодолюминесценция – широко используемый метод минералогических исследований, однако до настоящего времени практически во всех люминесцентных работах для возбуждения свечения использовались слаботочные источники (пучки) электронов как стационарные, так и импульсные. Представляется, что новые возможности для расширения метода должны открываться при исполь-

зовании сильноточных импульсных источников возбуждения, основанных на эффекте взрывной эмиссии катода (Месяц, 1974). Этот эффект был положен в техническую основу прибора «КЛАВИ-Р», разработанного Институтом электрофизики УрО РАН и ЗАО НПЦ «РОСНА». Данный прибор использован нами для возбуждения и регистрации спектров люминесценции минерального вещества. Возбуждение люминесценции в образцах осуществлялось при облучении в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 нс с максимальной энергией электронов 140–160 кэВ и плотностью пучка 10^7 вт/см^2. Глубина пробега электронов с такой энергией в веществе порядка 100 мкм; однако в некоторых минералах размер светящегося слоя, фиксируемого визуально, достигал 1 мм и более. При использовании для возбуждения свечения пучка электронов достаточно высокой энергии и плотности в минерале индуцируется большое число различных физических процессов как в его электронной, так, возможно, и в атомной структуре, в их числе, ионизация атомов, слагающих образец, возникновение вторичного рентгеновского излучения, образование свободных носителей – электронов и дырок, их локализация на ловушках с перезарядкой ионов и образованием радиационных центров окраски, смещение ионов из регулярных позиций решетки и пр. Многие из перечисленных физических процессов могут вызывать вторичное свечение в видимой и ближней УФ и ИК-областях, т.е. сопровождаться люминесценцией. Импульсный характер возбуждения приводит к дополнительному усложнению процессов. Можно предполагать, что спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) в природных минералах, содержащих большое число центров свечения и захвата носителей, должны носить сложный суперпозиционный характер, значительно видоизменяться при изменении числа возбуждающих импульсов. Отсюда следует однозначный вывод о необходимости проведения специальных методических исследований по ИКЛ минералов. Начало такого рода работ положено публикациями (см. например, Соломонов, Михайлов, 2003).

Лабораторные высокоэнергетические облучения минералов. Для наведения контролируемых радиационных повреждений в минералах использовались лабораторные облучения их поверхностей, предварительно подвергнутых шлифовке и полировке, высокоэнергетическими ионами He и протонами на классическом циклотроне У-120 УГТУ-УПИ. Методика облучения поверхности состояла в следующем. Выведенный из ускорительной камеры циклотрона пучок ионов He^+ (протонов) транспортировался по ионопроводу к образцам; фокусировка пучка производилась парой квадрупольных линз. Образцы находились в вакуумной камере при давлении $1\cdot10^{-3}$ Па на изолированном, охлаждаемом дистиллированной водой штоке; зона облучения была ограничена диафрагмой размером 20×50 мм^2; для равномерного облучения образцов использовалась система сканирования пучка ионов. Температура образцов во время облучения не превышала 120 °C. Время набора флюенса величиной $1\cdot10^{15}$ ион(протон)/см$^{-2}$ составляло 2.5–3.0 ч. Измерение флюенса ионов проводилась с помощью цилиндра Фарадея и электронной измерительной схемы с точностью 5 %.

Эффективная доза лабораторного облучения, следуя (Ewing et. al., 2003), рассчитывалась как

$$D_{dpa}^{расч.лаб.} = n \cdot F/\rho,$$

где F – флюэнс налетающих частиц, ион/см^2; ρ – атомная плотность минерала, в частности, $0.92\cdot10^{23}$ и $1.00\cdot10^{23}$ ат./см^3 – для циркона и монацита, соответственно; n – число атомных смещений, вызванных одним ионом на единице длины своего пробега, см./ион·см. Значение параметра n зависит как от пороговой энергии смещения атомов мишени, так и от массы и энергии бомбардирующих ионов, и может быть оценено с использованием метода Монте-Карло.

Оценки природной дозы $D_\alpha^{расч}$ (α-расп./г) автооблучения минералов, следуя (Ewing, et. al., 2003), проводились с использование выражения:

$$D_\alpha^{расч} = 8 \cdot {}^{238}U\left[\exp\left(\frac{t}{{}^{238}\tau}\right) - 1\right] + 7 \cdot {}^{235}U\left[\exp\left(\frac{t}{{}^{235}\tau}\right) - 1\right] + 6 \cdot {}^{232}Th\left[\exp\left(\frac{t}{{}^{232}\tau}\right) - 1\right]$$

где ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th, $^{238}\tau$, $^{235}\tau$, $^{232}\tau$ – концентрации изотопов и периоды их полураспада (4.568, 0.7138 и 13.89 млрд. лет, соответственно); – возраст; 8, 7, 6 – коэффициенты, соответствующие числу событий α-распада изотопов. Содержа-

ние ^{238}U, ^{232}Th определялось экспериментально, а содержание ^{235}U оценивалось на основе известного соотношения изотопов $^{238}U/^{235}U = 137.88$ (Steiger, Jäger, 1977).

При известном числе атомных смещений N, возникающих в минерале в процессе каждого α-распада (для минерала циркона порядка 100 атомных смещений на одну α-частицу и 1000 атомных смещений на одно ядро отдачи), в соответствии с (Ewing et. al., 2003), можно оценить степень его радиационного повреждения $D_{dpa}^{расч.ест.}$ (количество атомных смещений, приходящихся на один атом минерала – dpa=displacemens per atom) в предположении сохранности повреждений в процессе геологической истории:

$$D_{dpa}^{расч.ест.} = D_{\alpha}^{расч} \frac{W \cdot N}{a \cdot A},$$

где W и a – молярная масса и число атомов в формульной единице минерала; A – число Авогадро $6.02 \cdot 10^{23}$ молек./моль; N – число вакансий, создаваемых в одном акте распада α-частицей и ядром отдачи. Значение N может быть оценено методом Монте-Карло; для циркона N порядка 940 см./α-расп., согласно (Nasdala et.al, 2001).

Термический анализ выполнен на дериватографе SII Diamond-TG-DTA с программным обеспечением PYRIS7.0 в температурном интервале 25–900 ºС; чувствительность измерения веса составляла 0.2 мкг, погрешность при определении убыли веса – не более 0.1 %; чувствительность измерения термоэффектов (положения пика на кривой ДТА) – 0.06 мкВ. По кривым ТГ и ДТГ определяли потери массы минералов при нагревании; кривая ДТА служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов.

Масс-спектрометрия с лазерной абляцией. В настоящей работе отдельные исследования микроэлементного состава минералов выполнены на ИСП-масс-спектрометре квадрупольного типа ELAN 9000 с приставкой для лазерного испарения LSX-500 фирмы Cetac (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.25–0.90 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса < 10 нс), а также на ИСП-масс-спектрометре высокого разрешения Element II с приставкой UP-213 (лазер YAG: Nd, длина волны излучения 213 нм, энергия в импульсе 0.03–0.30 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 40 мкм, длительность импульса < 10 нс).

Сканирующая электронная микроскопия. Микроскопические исследования минералов выполнялись на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV; пробы изучались под разными углами с последующей обработкой данных в программе Mex 5.1 и получением трехмерных, псевдо-объемных изображений поверхности.

1.3. Микрозондовый анализ U-Th-содержащих минералов

U–Th-содержащие минералы представляют различные химические классы соединений – оксиды, фосфаты, силикаты, тантало-ниобаты, карбонаты тяжелых элементов; они имеют сложный переменный состав, содержание элементов U, Th и Pb может варьировать в них в достаточно широких пределах в зависимости от генезиса, химического состава, структуры и возраста. Эти минералы широко используются в качестве геохронометров. В последние годы в геохронометрии активно развивается метод электронно-зондового химического U-Th-Pb-датирования минералов**,** при этом для выполнения корректных оценок возраста необходимы прецизионные данные по их полному химическому составу. Однако выполнение подобного рода анализов встречается с рядом экспериментальных сложностей при определении низких содержаний Pb и материнских радиоактивных элементов; в связи с этим детального рассмотрения требуют эффекты повреждения образца пучком электронов высокой плотности за счет его нагрева и зарядки поверхности при длительном накоплении спектра, эффекты влияния фона и интерференции (наложения) рентгеновских линий от разных элементов (Pyle et

al., 2002; Jercinovic, Williams, 2005) и др. Снижение пределов обнаружения и погрешности определения содержания U, Th, Pb, повышение воспроизводимости данных – актуальные научно-методические задачи развития микрозондового химического U-Th-Pb-датирования минералов (Cocherie, Legendre, 2007; Dahl et al., 2005).

В настоящей работе все аналитические исследования выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 фирмы Cameca, размещенном в специализированном лабораторном помещении со стабилизированным температурным режимом 20±1 °C. Основные технические характеристики прибора: пять волновых спектрометров Sp1-5 с дифракционными кристалл-анализаторами (LiF, PET, TAP, PC1), (LPET, LPC0), (LLiF, LPET), (PET, TAP, PC2, PC3), (LiF, PET), радиус круга Роланда в спектрометрах – 160 мм; энергодисперсионный спектрометр XFLASH Detector 4010 фирмы Bruker; электронная «пушка»: ускоряющее напряжение – от 7 до 30 кВ, сила тока пучка от 10^{-5} до 10^{-12} А (регулируемая – от 0.5 до 300 нА), кратковременная стабильность тока менее ± 0.05 и долговременная менее ± 0.3 %; диаметр пучка при 15 кВ и 100 нА – 0.6 мкм; разрешение изображения во вторичных электронах (SE) – 6 нм и цифрового SEM-изображения – 2048×1536 пикселей, диапазон увеличения сканирующего электронного микроскопа – от 40 до 400 000 раз; пространственное разрешение в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) при 25 кВ – 15 нм; обзор поверхности образца в оптике – от 0.25 до 1.75 мм; оптическое разрешение – выше 0.7 мкм; режим проходящего и отраженного света.

Цель настоящего раздела – совершенствование методики анализа U-Th-содержащих минералов на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX 100, снижение погрешности определения содержания Pb, U, Th и повышения воспроизводимости данных.

Электронно-зондовые микроанализаторы: особенности конструкции и использования при анализе U-Th-содержащих минералов.

В лабораторной практике используются электронно-зондовые микроанализаторы преимущественно двух фирм-производителей Cameca и JEOL. В работах (Suzuki, Adachi, 1991; Suzuki et al, 1994; Suzuki, Kato, 2008; Pyle et al., 2002, 2005; Петров, 2007; Романенко и др., 2008) исследования минералов-геохронометров выполнены на микроанализаторах JXA-5A, JCXA-733, JEOL 733 Superprobe и JXA-8100; в (Montel et al., 1996; Rhede et al., 1996; Williams et al., 1999; Cocherie, Albarede, 2001; Williams, Jercinovic, 2002; Williams et al., 2007) – на Camebax Micro SX-50 и Cameca SX-Ultrachron; в (Петров, 2007; Романенко и др., 2008; Кориш, 2008; Пилюгин, Муханова, 2008; Савко и др., 2008, 2009; Кориш, Пилюгин, 2009) – на растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с волновым спектрометром INCA фирмы Oxford Instruments; в (Мичурин, Шарипова, 2011) на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4 с энергодисперсионной приставкой Link Oxford и анализатором AN 10000.

Вкратце рассмотрим два основных узла микрозонда, определяющих качество получаемых спектральных данных, – волновые спектрометры и детекторы.

Волновые спектрометры микрозондов имеют существенно различные конструктивные особенности и характеристики, в частности, величину спектрального разрешения рентгеновских линий; последняя влияет на выделение в спектре компонент, связанных с различными элементами. Задача повышения спектрального разрешения линий актуальна для увеличения области, свободной от спектральных наложений при измерении фона, а также для минимизации эффектов наложения спектральных линий (Th M_ζ на Pb M_α, Th M_γ на U M_β и др.). На рис. 1.12 представлено сопоставление спектрального разрешения волновых спектрометров микроанализаторов JXA-5A и JCXA-733 (Suzuki, Kato, 2008). В волновых спектрометрах микроанализаторов JEOL для уменьшения дефокусировки угла Брэгга между кристаллом и детектором помещен дополнительный рентгеновский коллиматор (в спектрометрах Cameca он не используется). Сужение щели коллиматора приводит к улучшению спектрального разрешения, однако при этом снижается скорость счета (Pyle et al., 2005), в частности, на стандартном Pb-стекле при ускоряющем напряжении 15 кВ получено, что скорость счета составляет 5.13, 4.43 и 3.42 имп/с/нА при щели 3, 0.55 и 0.3 мм, соответственно (Suzuki, Kato, 2008).

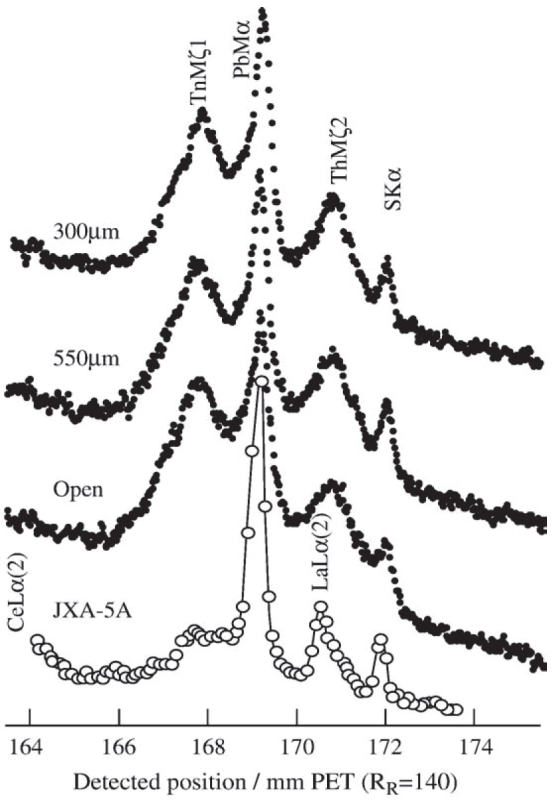

Рис. 1.12. Рентгеновские эмиссионные спектры в области Pb M_α-линии в монаците, полученные на волновом спектрометре микроанализатора JEOL-733 с коллиматорами 0.3, 0.55 и 3 мм, а также на микрозонде JXA-5A с кристаллом PET малого размера. Горизонтальная шкала – положение (мм) кристалла PET с межплоскостным расстоянием (d_{PET} = 8.74 Å) на круге Роланда радиусом R_R = 140 мм – L_{PET} = (R_R/d_{PET})·nλ (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 1.12. Detailed WDS step scans around the Pb M_α region of monazite with collimators of 300 μm, 550 μm and 3 mm (open), together with the step scan obtained on the JEOL JXA-5A with a small sized PET crystal. The vertical intensity scale is arbitrary, and the horizontal axis represents the sample diffraction crystal distance (mm) that is specified to the radius (R_R=140 mm) of Rowland circle by LPET (in mm)=(R_R/dPET)·nλ, where dPET is the d-spacing of the PET (002) diffraction crystal (8.74 Å) (Suzuki, Kato, 2008)

Волновые спектрометры микроанализаторов оснащены различными кристаллами – TAP, LiF, ADP, PET и др. Для определения содержания элементов Pb, Th и U, как правило, используется кристалл PET; он подвержен значительному тепловому расширению: в работе (Pyle et al., 2005) показано, что его расширение происходит даже при незначительных изменениях температуры (рис. 1.13). Линия Pb M_α при значении

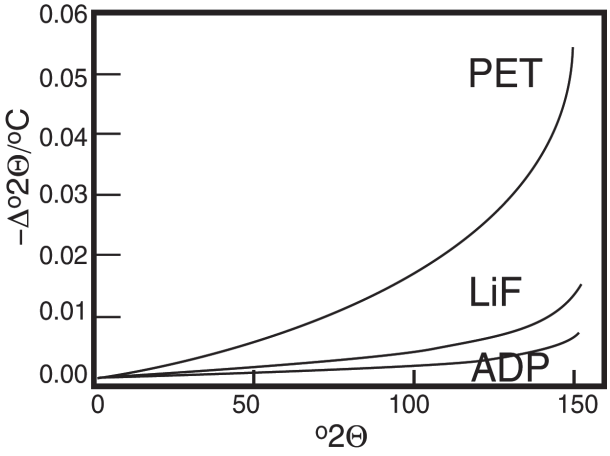

Рис. 1.13. Температурная зависимость изменения угла 2θ для кристаллов LiF, ADP и PET, (микрозонд JEOL 733) (Pyle et al., 2005)

Fig. 1.13. Plot of change in diffraction crystal 2θ angle as a function of temperature (LiF, ADP, and PET, JEOL 733) (Pyle et al., 2005)

угла 2θ = 74.4 ° на кристалле PET является особенно чувствительной к температурным сдвигам: изменение температуры на 5 °C приводит к сдвигу линии на 0.05 °2θ (или на 0.15 мм в положении дифракционного кристалла PET на круге Роланда радиусом 140 мм); при этом на микрозонде JEOL 733 теряется до 20 % импульсов в пике. Температурный уход на 1.2 °C приводит к уменьшению интенсивности линии на 3–7 %. Таким образом, контроль климатических условий в микрозондовых лабораториях – важнейшее условие проведения прецизионных аналитических исследований.

Микроанализатор Cameca SX 100, использованный в настоящей работе, оснащен пятью волновыми спектрометрами с кристалл-анализаторами различной светосилы (разной площади S) (табл. 1.2, рис. 1.14); диапазон положения кристаллов в спектрометрах от 0.22 до 0.82 sinΘ. Из сопоставления спектров на рис. 1.14 видно, насколько светосила кристалла влияет на отношение сигнал/шум и способность «вытягивать» интенсивность пиков при малых концентрациях элементов.

Рентгеновские детекторы. В микроанализаторах используются различные типы рентгеновских детекторов – газопроточные аргоновые открытого типа, работающие при давлении 1 и 3 атм, и ксеноновые закрытого типа; на рис. 1.15 представлены спектры монацита, полученные на двух детекторах – газо-проточном аргоно-

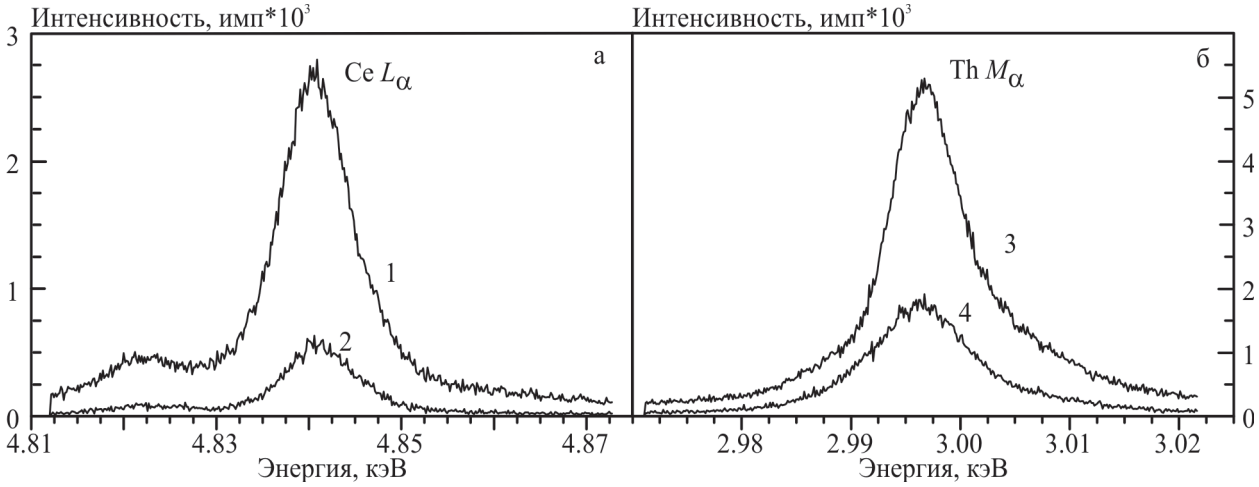

Рис. 1.14. Рентгеновские спектры в области линий Ce L_α (а) и Th M_α (б). 1, 2 – кристаллы различной светосилы LLiF и LiF; 3, 4 – LPET и PET. Ускоряющее напряжение – 15 кВ. Здесь и далее на илл. 4, 7–17, 19–36 микроанализатор Cameca SX 100

Fig. 1.14. WDS intensity step scans around Ce L_α (a) region and Th M_α (б) region lines. 1–4 LiF, LliF, PET and LPET analyzing crystals, accordingly. The electron microprobe analyzer Cameca SX 100

вом и закрытом ксеноновом ($Xe–CO_2$) с низким давлением; видно, что спектральное разрешение линий и их интенсивность выше при работе с газопроточным детектором.

В микрозонде Cameca SX 100 используются рентгеновские газопроточные метан-аргоновые детекторы открытого типа**.** При этом реализовано три режима работы дискриминатора детектора – интегральный, дифференциальный и автодифференциальный; нами в работе использован последний, что позволяет избавиться от наложений третьего и более высоких порядков. Необходимо отметить, что при работе в дифференциальном режиме наложения вторых порядков отсекаются лишь частично, что связано с флуктуацией амплитуд импульсов (данное явление особо заметно при высоких содержаниях мешающего элемента). Но, тем не менее, интенсивности вторых порядков при работе в дифференциальном режиме ниже, чем в интегральном (Петров, 2007).

Таблица 1.2. Особенности спектрометров микрозонда Cameca SX 100

Table 1.2. WD spectrometers of the electron microprobe analyzer Cameca SX 100

	Спектрометр				
	1	2	3	4	5
Кристалл-анализатор, линия, элемент	TAP, *K*-линии F-P, *L*-линии Cr-Nb, *M*-линии La-Hg	LPET, M_β-линия U	LPET M_α-линия Pb, *K*-линии P-Cr, *L*-линии Y-Tb, *M*-линии Ta-U	PET, M_α-линия Th	LiF, *K*-линии Sc-Rb, *L*-линии Tl-U
Кристалл-анализатор	PET			TAP	PET
Кристалл-анализатор, элемент	LiF	LPC0, O, F	LLiF	PC2, B, C, N	
	PC1, N, O			PC3, Be	

Примечание. Площадь кристаллов PET – 522 мм², LPET – 1320 мм².

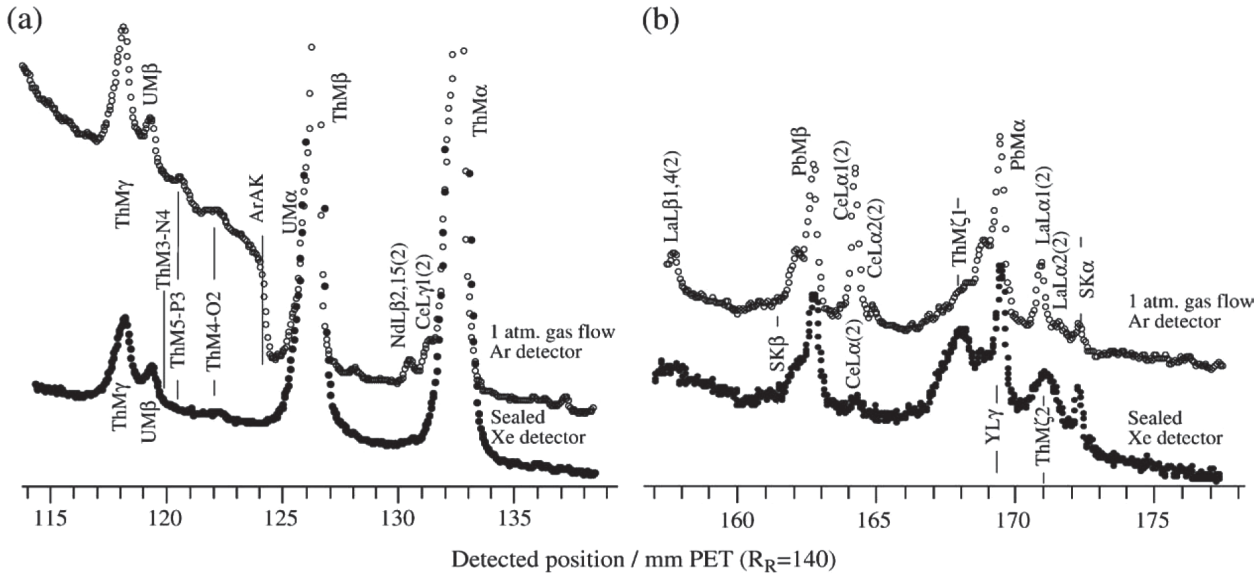

Рис. 1.15. Рентгеновские спектры в области Th M_γ–Th M_α (а) и Pb M_β–Pb M_α-линий (б) в монаците, полученные на двух детекторах – газопроточном аргоновом (1 атм) и закрытом ксеноновом (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 1.15. Comparison of 1 atm gas flow Ar- and sealed Xe detector scans around Th M_γ–Th M_α (a) and Pb M_β–Pb M_α (b) regions of monazite. The resolvable X-ray lines are indicated with notation (Suzuki, Kato, 2008)

Методика анализа U-Th-содержащих минералов на микроанализаторе Cameca SX 100, включала пробоподготовку с напылением токопроводящего слоя; получение BSE-изображений и карт распределения U, Th, Pb в минерале-геохронометре с выделением в них фазовых включений и изучением композиционной гетерогенности; запись их энергодисперсионных спектров; качественный анализ состава с выбором аналитических линий, ускоряющего напряжения, тока пучка, параметров детектора и CO; количественный анализ в отдельных точках минерала с измерением характеристической интенсивности, учетом фона, коррекцией содержания, обусловленной эффектами поглощения и флуоресценции вещества, а также интерференцией пиков на спектрах, с выбором времени измерения U, Th, Pb и оценкой погрешности их определения.

Пробоподготовка. Нами использовались два традиционных способа пробоподготовки – изготовление шлифов пород и минералов, а также монтаж отдельных зерен акцессорных минералов в наполнитель-фиксатор (эпоксидную смолу); последний – для анализа достаточно крупных (20–50 мкм и более) зерен. С точки зрения интерпретации возраста и генезиса пород исследование шлифов – предпочтительнее, поскольку они позволяют изучить зерна минералов-геохронометров в ассоциации с минералами-спутниками. Зерна U-Th-содержащих минералов отбирались вручную под бинокулярным микроскопом из тяжелой фракции после магнитной сепарации; во время последней, как правило, терялись кристаллы размером менее 20–50 мкм. Выделенные зерна сортировались по размеру, монтировались на стеклянном шлифе с эпоксидной смолой. Следуя (Suzuki, Kato, 2008), после покрытия эпоксидной смолой, зерна шлифовались, монтировались на второй шлиф со смолой, при этом первый шлиф удалялся; в последующем поверхность шлифовалась и полировалась.

Напыление токопроводящего слоя проводилось нами на напылителе Cressington 108 carbon/A в вакууме (0.04 мБар) спектрально-чистыми электродами из углерода марки ОСЧ 7-2 при напряжении 4 В, длительность напыления – не более 20 с при расстоянии от точки соприкосновения электродов до поверхности проб – порядка 3 см. Отмечено, что наличие рельефа на поверхности шлифа или шашки приводит к потере непрерывности пленки напыления, вызывает эффект накопления заряда в области анализа с локальным нагревом, что приводит к увеличению аналитической погрешности. Для снижения рельефа поверхности требуется высококачественная шлифовка проб и тщательная полировка алмазными пастами.

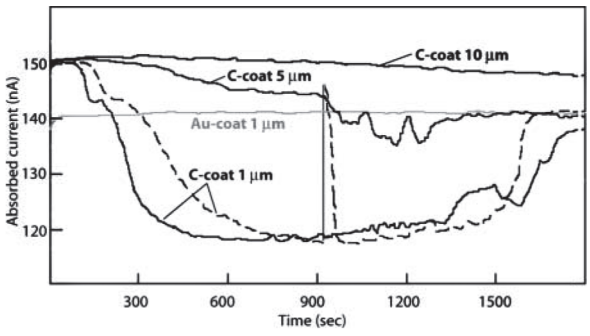

Рис. 1.16. Временная зависимость поглощенного тока в монаците при разном диаметре пучка электронов. Толщина углеродного напыления около 250 Å, золотого – 100 Å; напряжение – 15 кВ, сила тока – 200 нА, время накопления 3 с. Пунктир – время облучения 900 с, затем прерывание на 12 ч с последующим возобновлением (Jercinovic, Williams, 2005)

Fig. 1.16. Absorbed current in monazite as a function of time and beam diameter (Jercinovic, Williams, 2005)

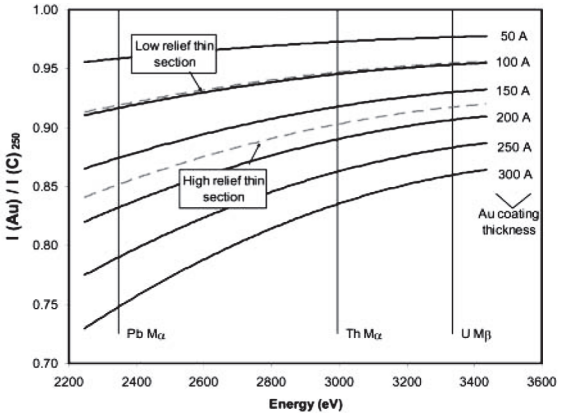

Рис. 1.17. Интенсивность рентгеновского излучения как функция толщины (Å) золотого напыления (Jercinovic, Williams, 2005)

Fig. 1.17. X-ray intensity as a function of gold-coat thickness (in angstroms) (Jercinovic, Williams, 2005)

При анализе минералов-геохронометров с содержанием Th, U и Pb ниже 1000 ppm для увеличения пространственного разрешения и оптимизации статистики счета при малом размере электронного пучка используется достаточно высокая (в сотни нА) сила тока пучка, а также повышенное (до 300 с и более) время набора импульсов от пробы. Высокая плотность пучка (100–1000 мкВт/см^2) требует хорошопроводящей поверхности напыления. Было отмечено (Jercinovic, Williams, 2005), что при анализе монацитов с толщиной углеродного напыления 250 Å при токе 200 нА, напряжении 15 кВ и диаметре пучка 1–10 мкм поглощенный ток неустойчив во времени; увеличение диаметра пучка снижает его нестабильность (рис. 1.16). Временная нестабильность тока однозначно указывает на неудовлетворительное качество напыления. Возникает задача подбора материала для напыления с более высокой термоустойчивостью и проводимостью. Замена углеродного на металлическое напыление частично решает эту проблему, однако при этом возможно наложения линий напыленного металла на линии определяемых элементов, а также эффект взаимодействия покрытия с минералом. Золото – перспективный металл для напыления, имеющий низкое удельное сопротивление, вследствие чего для него можно использовать более тонкое (менее 150 Å) напыление, чем для углерода. При работе с золотым напылением поглощенный ток продолжительное время стабилен при сфокусированном пучке (Jercinovic, Williams, 2005). Недостаток использования золота как материала для напыления – его относительно высокий коэффициент абсорбции и наложение линии Au M_γ на Pb M_β. Рельеф на поверхности образца может приводить к потере непрерывности тонкого золотого слоя напыления и зарядке поверхности (рис. 1.17). При наличии рельефа необходимо использовать напыление большей толщины; последнее приводит к уменьшению скорости счета импульсов.

BSE-изображения U-Th-содержащих минералов характеризуются достаточно высокой яркостью, контрастными очертаниями из-за высокого среднего атомного номера слагающих их элементов, как правило, выше, чем у окружающей минеральной матрицы и достаточно экспрессно идентифицируются (для получения BSE-изображения кристаллов в шашке с эпоксидной смолой использовалась сила тока пучка 4 нА, для шлифов – 30 нА). В ряде случаев для зерен монацита наблюдалась выраженная зональность в отраженных электронах, что позволяло выбирать точки для анализа в различных зонах гетерогенных кристаллов (илл. 4).

Энергодисперсионные спектры минералов. Использование энергодисперсионной системы на микроанализаторе Cameca SX 100 существенно упрощает идентификацию U-Th-содержащих минералов (рис. 1.18); анализ проводился нами при ускоряющем напряжении

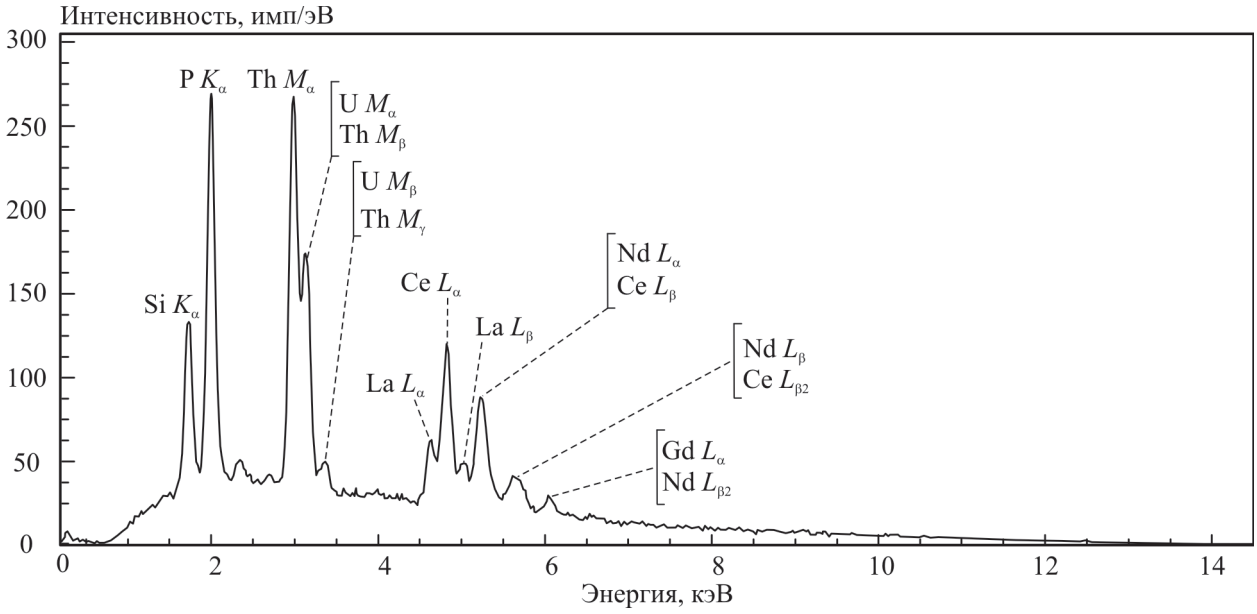

Рис. 1.18. Энергодисперсионный спектр зерна монацита Блюмовской копи Ильменогорского массива (Урал)

Fig. 1.18. Energy dispersive specrtum of monazite (Blyumovskaya mine, Ilmenogorskii massif, Urals)

15 кВ, силе тока 30 нА, диаметре пучка 2 мкм и времени накопления импульсов 20 с.

Характеристические линии элементов. Качественный анализ состава минералов-геохронометров включал запись и анализ их рентгеновских спектров с использованием всех пяти волновых спектрометров с идентификацией характеристических линий (рис. 1.19, 1.20 и 1.21) и определением элементного состава проб.

Аналитические линии. Определение содержания Th, U и Pb, как правило, проводится по измерению интенсивности *M*-линий (рис. 1.22, 1.23 и 1.24), поскольку критическая энергия возбуждения для *L*-линий выше 15 кэВ. Заметим при этом, что линии из более глубоких переходов характеризуются более высокой интенсивностью и отсутствием значимого сдвига. Линия Th M_α (4.14 Å) измеряется без значительных интерференций при анализе большинства U-Th-содержащих минералов; напротив линия U M_α (3.91 Å) перекрывается линией Th M_β (3.94 Å), поэтому она редко используется для определения U в Th-содержащих минералах. Линия U M_β (3.716 Å) перекрыта линиями Th M_γ (3.679 Å), Th M_3-N_4 (3.718 Å), Th M_5-P_3 (3.760 Å), K $K_{\alpha 4}$ (3.716 Å), K $K_{\alpha 3}$ (3.721 Å) и K $K_{\alpha 1,2}$ (3.742 Å) и краем поглощения Th M_5 (3.729 Å). Заметим, что Th-U-содержащие минералы, как правило, не содержат K или содержат менее 0.0n мас. %, в последнем случае интерференцией линий K и U M_β-линии можно пренебречь (Suzuki, Kato, 2008); при повышенном содержании K свыше 0.06 мас. %) аналитические данные, полученные по перечисленным выше линиям для Th и U должны быть отбракованы.

Следуя (Suzuki, Kato, 2008), для определения содержания Pb в монаците и цирконе целесообразно использовать линию Pb M_α. На рис. 1.23 приведены рентгеновские спектры в области Pb M_β – Pb M_α в монаците, ксенотиме, цирконе и поликразе, полученные на микрозонде JCXA-733; видно, что линия Pb M_α перекрыта Y $L\gamma_{2,3}$, а также Th $M_{\zeta 1}$, Th $M_{\zeta 2}$, $SK_{\alpha 3,4}$ и Nb $L_{\beta 3}$. Для линии Pb M_β существенно затруднена оценка фона на его высокоэнергетическом крыле из-за наложения линий Nb L_γ, U $M_{\zeta 2}$, Pb M_4-O_2, S K_β и второго порядка линий L_α и L_β РЗЭ; кроме того интенсивность линии Pb M_β почти на 25 % меньше таковой для Pb M_α. В работе (Montel et al., 1996) на синтетическом YPO_4 проанализирован эффект наложения Y L_γ-линии на Pb M_α-линию; экстраполяцией к содержанию иттрия порядка 2 мас. % показано, что наложение линий в монаците может приводить к завышению содержания Pb вплоть до 30 ppm.

Все перечисленные интерференции линий затрудняют проведение количественного определения Pb, содержание которого в минералах-геохронометрах (особенно молодых) существенно ниже чем содержание элементов Th, U.

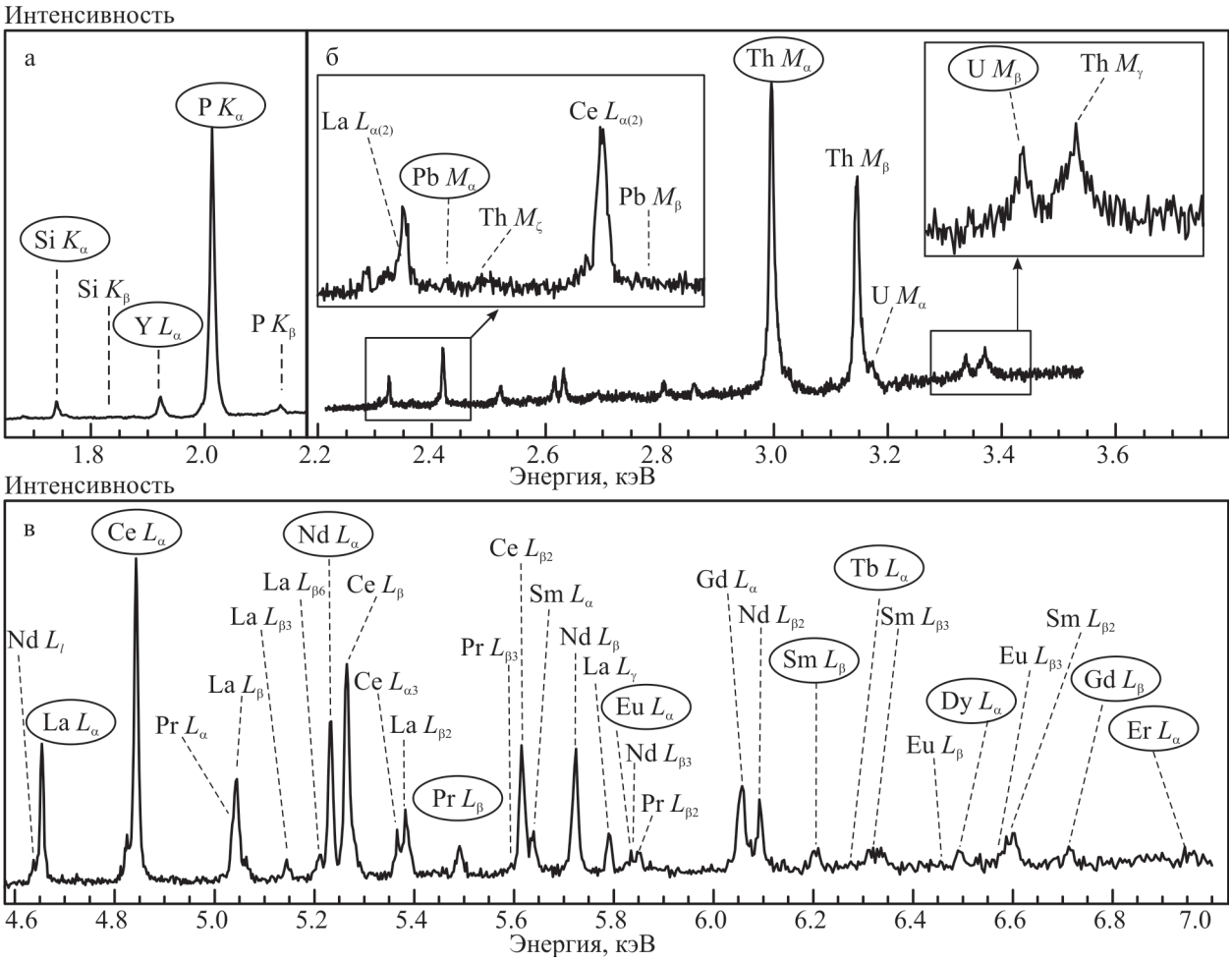

Рис. 1.19. Рентгеновские спектры монацита пегматитов Адуйского массива (Урал): а–в – кристаллы TAP, LPET и LiF, соответственно. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 250 нА. Здесь и далее на рис. 1.19–1.20 основные аналитические линии выделены овалом

Fig. 1.19. X-ray spectra of monazite (Aduiskii massif, the Urals): а–в – analyzing crystals TAP, LPET and LiF, accordingly

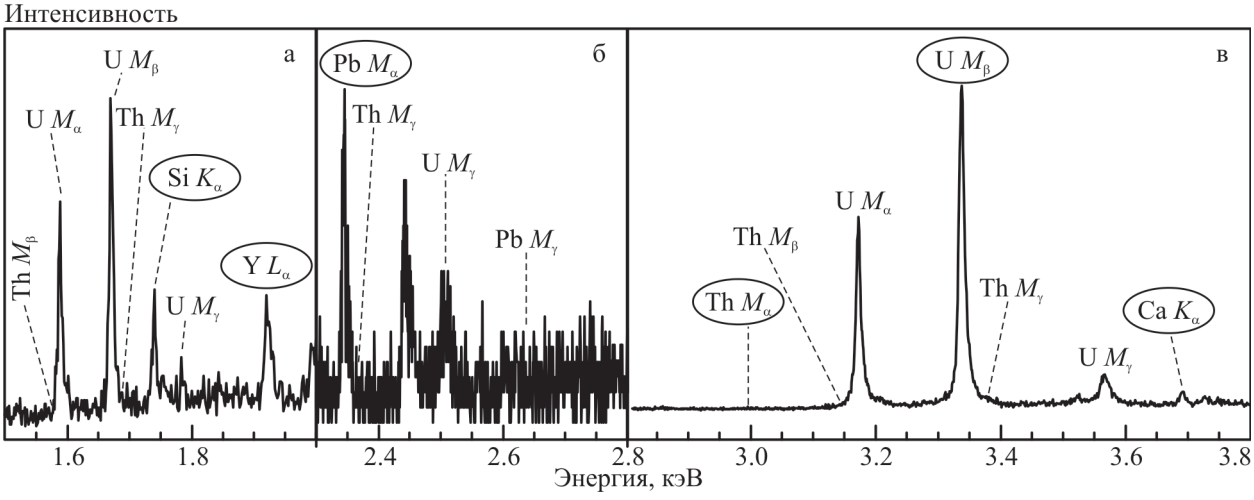

Рис. 1.20. Рентгеновские спектры уранинита из Пышминско-Ключевского массива (Урал): а–в – кристалл-анализаторы TAP, PET и LPET, соответственно. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 30 нА

Fig. 1.20. X-ray spectra of uraninite (sample ПК-12, Pyshminsko-Klyuchevskoye deposite, the Urals): а–в – analyzing crystals TAP, PET and LPET, accordingly

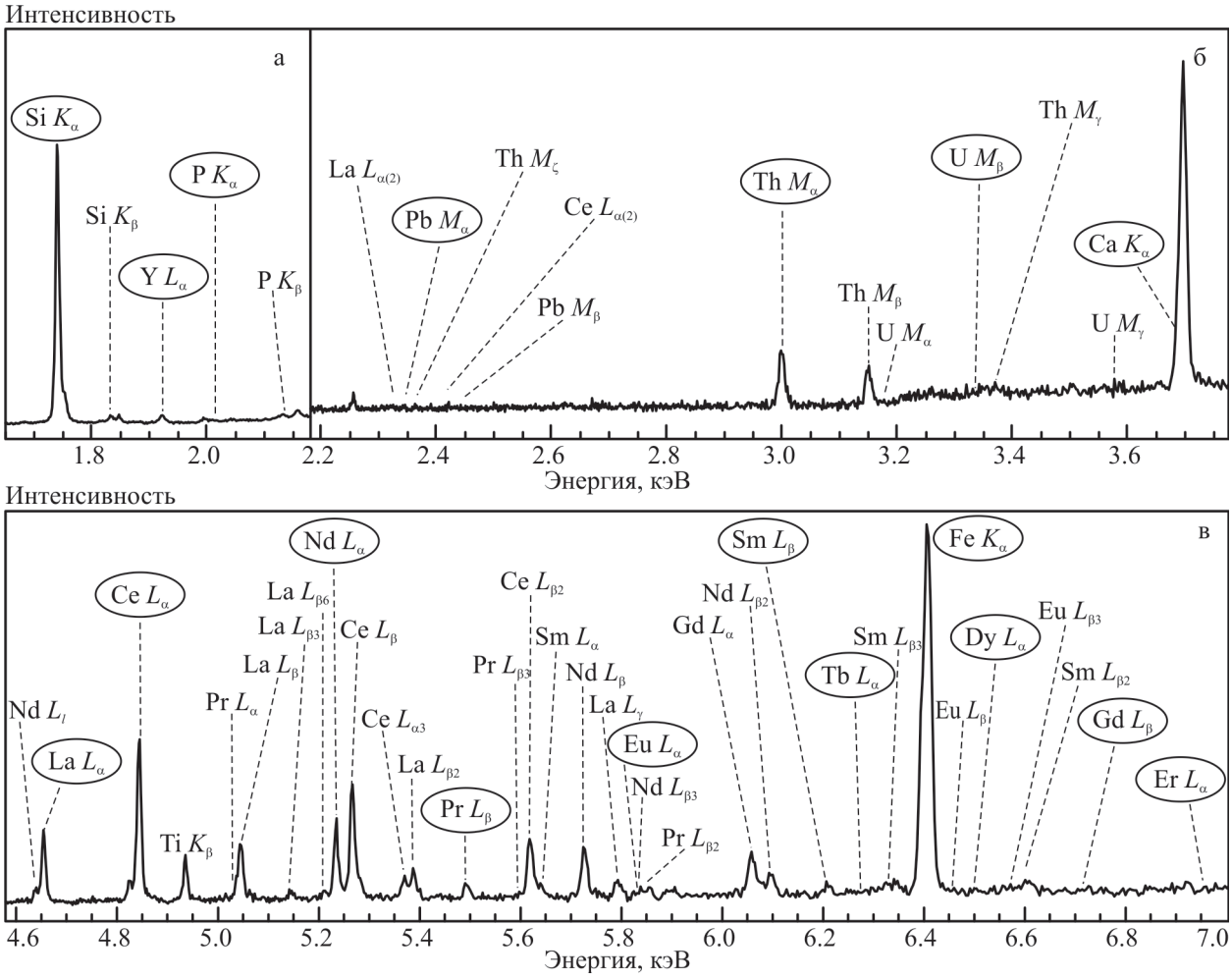

Рис. 1.21. Рентгеновские спектры чевкинита из гранитов Тыньярской площади (Западная Сибирь): а-в – кристалл-анализаторы TAP, PET и LiF, соответственно. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 250 нА

Fig. 1.21. X-ray spectra of chevkinite (Tynyar granite, Siberia): а-в – analyzing crystals TAP, PET and LiF, accordingly

В заключение заметим, что приведенные выше результаты получены на микроанализаторе JCXA-733; спектральное разрешение линий на микроанализаторе Cameca SX 100, использованном в настоящей работе, несколько выше (рис. 1.24), что позволяет проводить более корректное выделение линий Pb.

При планировании эксперимента на микроанализаторе Cameca SX 100, оборудованном пятью волновыми спектрометрами с различными кристаллами, нами проводилась оптимизация размещения аналитических линий элементов на анализаторах в зависимости от их рабочего спектрального диапазона и светосилы. Была выполнена также оптимизация порядка измерения аналитических линий на спектрометрах, при этом удалось существенно снизить общее время анализа.

Параметры электронного пучка. Для повышения точности измерение интенсивности каждого элемента целесообразно выполнять при оптимальном уровне его возбуждения; величина интенсивности достигает максимума при значении ускоряющего напряжения электронного пучка, превышающем энергию ее возбуждения в 3 раза. При анализе монацитов, как правило, используется напряжение в 15 кВ, сила тока пучка 150–250 нА при диаметре – 1–5 мкм (Suzuki, Adachi, 1991; Suzuki et al., 1994; Montel et al., 1996; Jercinovic, Williams, 2005; Pyle et al., 2002, 2005; Suzuki, Kato, 2008; Пилюгин, Муханова, 2008). Однако некоторые авторы используют при анализе напряжение в 20–25 кВ и меньшую силу тока пучка – 20–150 нА (Williams et al., 1999; Петров, 2007; Кориш, 2008; Савко и др., 2008). В наших экспериментах анализ мине-

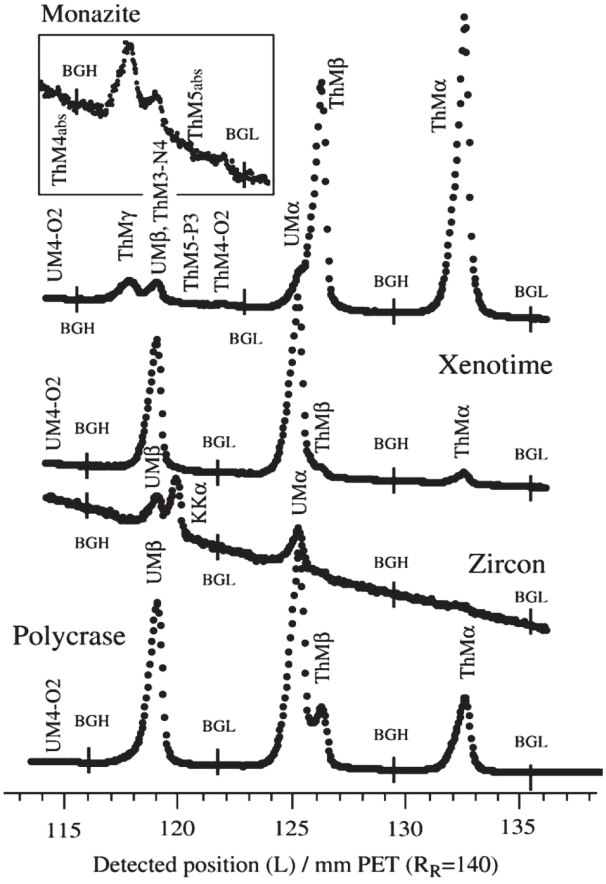

Рис. 1.22. Рентгеновские эмиссионные спектры в области Th M_γ–Th M_α монацита, ксенотима, циркона и поликраза, полученные на кристалле PET и ксеноновом детекторе закрытого типа. Вертикальные линии обозначают положения измерения фона; фон под пиком аппроксимируется линейной интерполяцией BGH и BGL (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 1.22. Detailed WDS intensity step scans around the Th M_γ–Th M_α region of monazite, xenotime, zircon and polycrase with a PET crystal and sealed Xe detectors. The main X-ray lines are indicated with notation. Vertical broad lines show positions chosen for background measurement. Note that the background under the line peak is approximated by linear interpolation of BGH and BGL. (Suzuki, Kato, 2008)

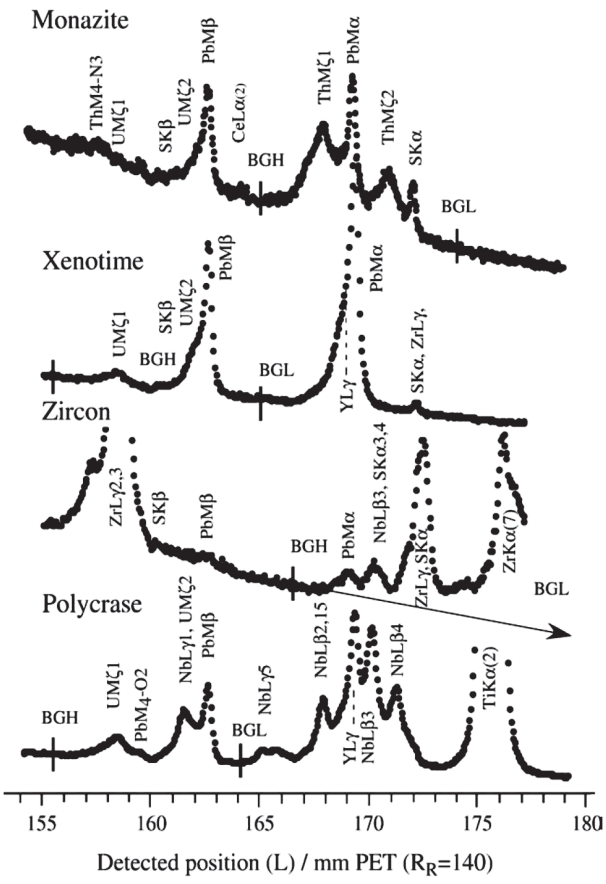

Рис. 1.23. Рентгеновские эмиссионные спектры в области Pb M_β–Pb M_α в монаците, ксенотиме, цирконе и поликразе, полученные на кристалле PET и ксеноновом детекторе закрытого типа. Вертикальные линии обозначают положения измерения фона (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 1.23. Detailed WDS intensity step scans around the Pb M_β–Pb M_α region of monazite, xenotime, zircon and polycrase with a PET crystal and sealed Xe detectors. The resolvable X-ray lines are indicated with notation (Suzuki, Kato, 2008)

ралов, как правило, проводился при напряжении 15 кВ (на рис. 1.25 в сопоставительных целях приведены рентгеновские спектры, измеренные при ускоряющих напряжениях 15 и 20 кВ). Величину 15 кВ можно считать оптимальной: ее увеличение вызывает снижение пространственного разрешения и повышение степени радиационного повреждения минералов, а также приводит к уменьшению времени эксплуатации катода электронной пушки.

Интенсивность характеристического рентгеновского излучения пропорциональна силе тока пучка электронов. Один из путей увеличения точности определения содержания элементов состоит в повышении интенсивности линий до оптимальной величины, соответствующей насыщению детектора (для микрозонда Cameca SX 100 этот предел составляет 20 000 имп/с); однако при этом поверхность образца не должна повреждаться пучком за время анализа. В наших экспериментах сила тока луча лежала в диапазоне от 30 до нескольких сотен нА, а время накопления сигнала составляло от десятков до нескольких сотен секунд. Если концентрации определяемых элементов значимо раз-

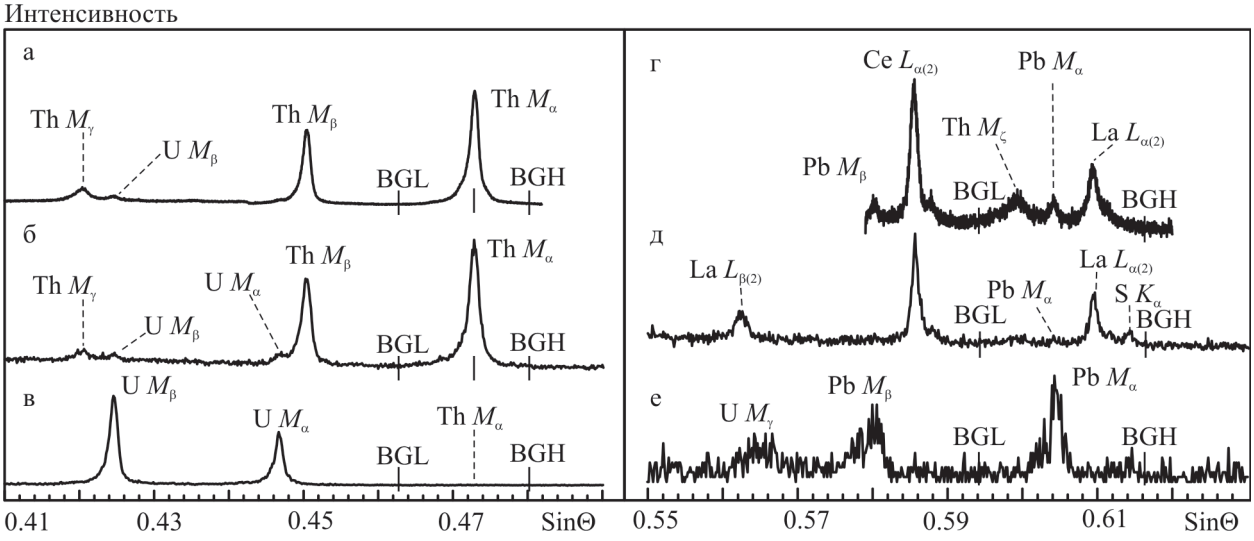

Рис. 1.24. Рентгеновские эмиссионные спектры в области линий Th M_γ–Th M_α (а–в, кристалл-анализатор PET на спектрометре Sp4) и область линий Pb M_β–Pb M_α (г–е, LPET, Sp3): а, г – твердый раствор монацит-хаттонит (250 нА), б, д – монацит (250 нА), в, е – уранинит (30 нА). BGL, BGH – положение измерения фона слева и справа от аналитической линии, соответственно

Fig. 1.24. WDS intensity step scans around Th M_γ–Th M_α region (а–в, PET analyzing crystals, spectrometer Sp-4) and around Pb M_β–Pb M_α region (г–е, LPET analyzing crystals, spectrometer Sp3)

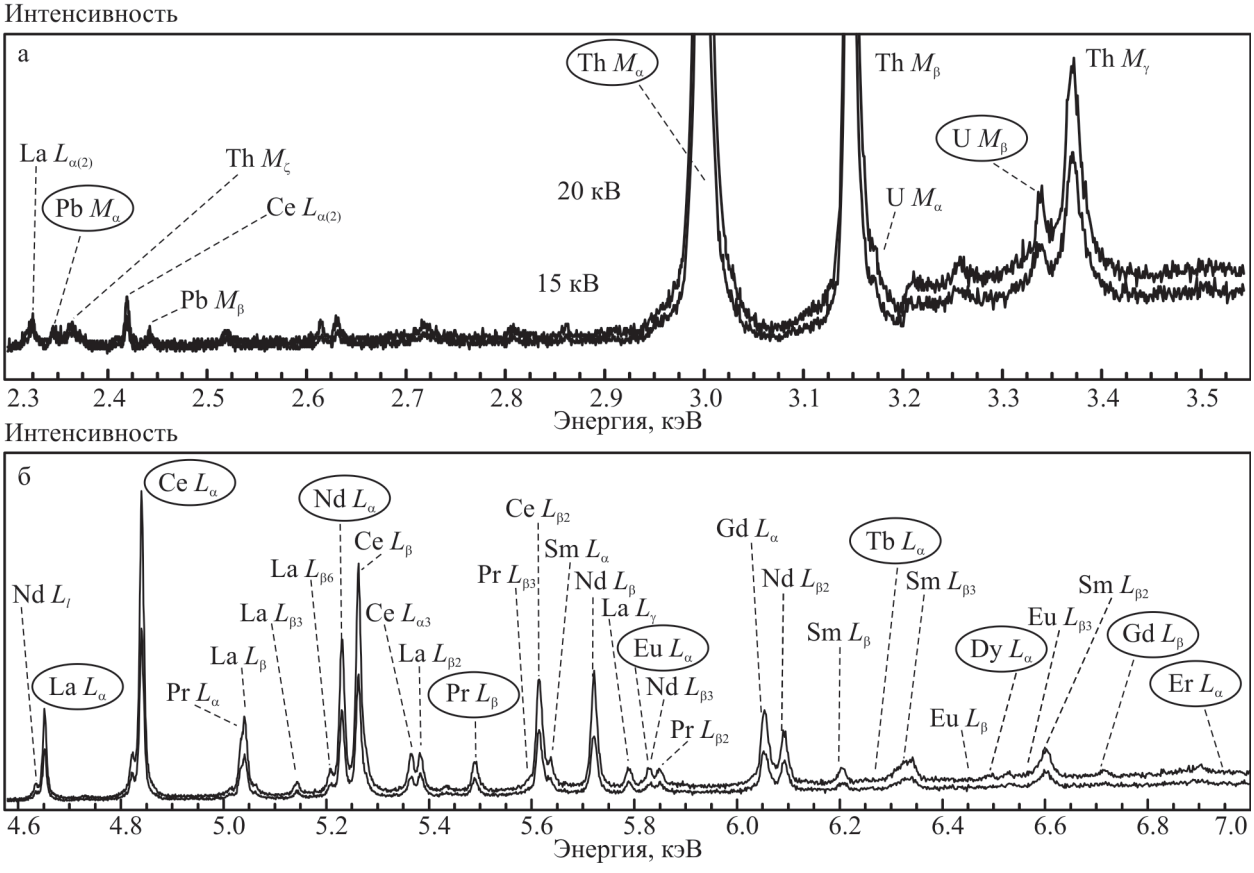

Рис. 1.25. Рентгеновские спектры монацита Блюмовской копи Ильменогорского массива: а–б – кристалл-анализаторы LPET и LLiF. Ускоряющее напряжение 20 кВ – верхний спектр, 15 кВ – нижний; сила тока пучка 100 нА

Fig. 1.25. X-ray spectra of monazite from Blyumovskaya mine of Il'menogorskii massif: а–б – LPET and LLiF analyzing crystals. 20 kV for the upper spectrum and 15 kV for the lower one. Electron beam current 100 nA

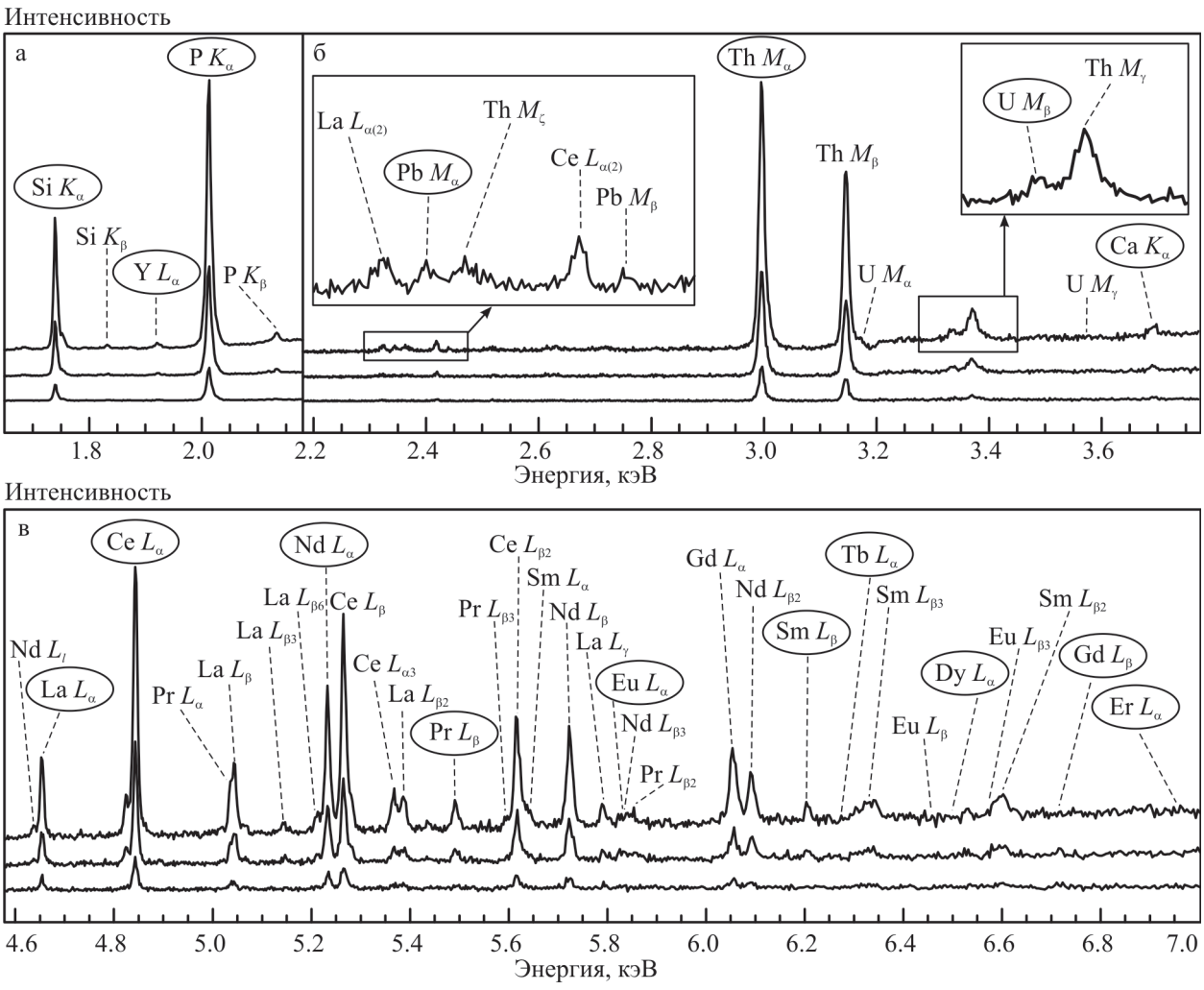

Рис. 1.26. Рентгеновские спектры твердого раствора монацит-хаттонит из Блюмовской копи Ильменских гор при силе токе пучка 30 (нижний спектр), 100 (средний) и 250 нА (верхний): а–в – кристалл-анализаторы TAP, PET и LiF, соответственно

Fig. 1.26. X-ray spectra of monazite-hattonite solid solution from Blyumovskaya mine of Ilmensky Mountains; electron beam current 30 nA (the lower spectrum), 100 nA (the medium one) and 250 nA (the upper one): а–в – TAP, PET and LiF analyzing crystals, accordingly

личаются (случай определения микроэлементов в чистой матрице), то при создании градуировочных зависимостей использовались два разных значения силы тока. В случае, когда анализируется образец, нестабильный под пучком, то использовался расфокусированный пучок при сохранении величины силы тока. На рис. 1.26 приведены рентгеновские спектры, полученные при силе тока 30, 100 и 250 нА; видно, что с ростом силы тока увеличивается интенсивность, что наиболее важно при определении низких концентраций.

Эффективность возбуждения вторичного рентгеновского излучения зависит от соотношения энергии падающего электрона и энергии возбуждения электронной оболочки. При этом объем, генерирующий рентгеновское излучение, увеличивается с ростом энергии падающих электронов; в работе (Pyle et al., 2005) с использованием метода Монте-Карло (илл. 5) показано, что его радиус объемной сферы, генерирующий рентгеновское излучение, увеличивается от 1 до 3 мкм с ростом энергии возбуждения от 15 кэВ до 25 кэВ. При высокой величине ускоряющего напряжения реализуется максимальная скорость счета и более высокое отношение пика к фону; скорость счета и отношение пика к фону для линии Pb M_α на стандартном Pb-стекле составляют 3.42 и 33, 4.07 и 36, 5.42 имп/с/нА и 38 при 15, 20 и 25 кВ, соответственно (Suzuki, Adachi, 1998).

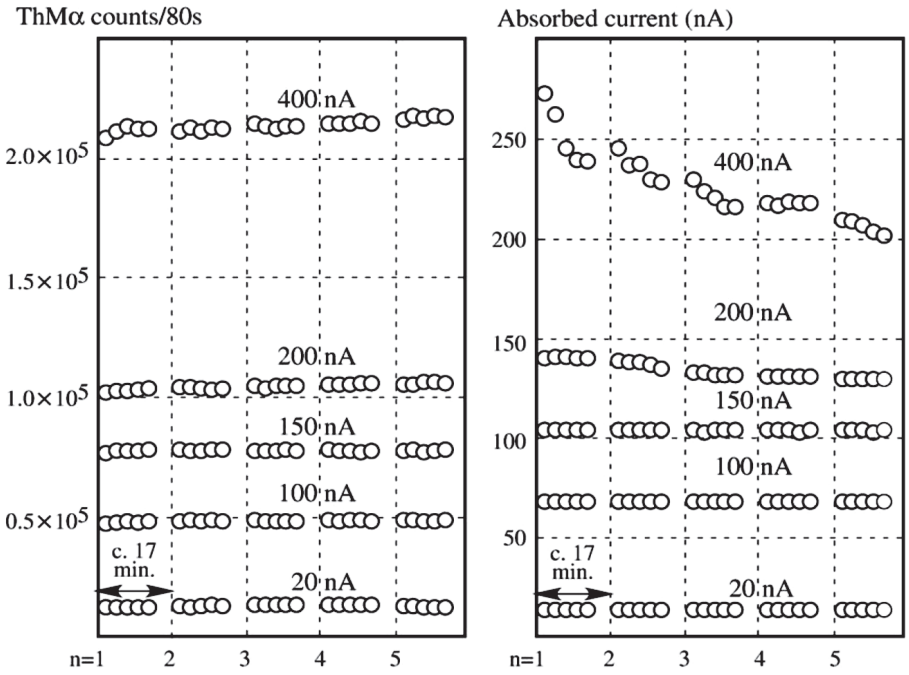

Рис. 1.27. Временные зависимости интенсивности рентгеновской линии Th M_α и поглощенного тока в монаците, полученные при различных значениях силы тока. Диаметр пучка 3 мкм; толщина углеродного напыления 25 нм, длительность периода 80 с. По оси X выделено пять временных циклов длительностью 160 с, включающие измерения фона с двух сторон от линий (80 с) и измерение линий Th, U, Pb, Y(80 с) (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 1.27. Th M_α X-ray intensity and absorbed current in monazite as a function of time and probe current at constant beam diameter of 3 μm. (Suzuki, Kato, 2008)

При анализе минералов-геохронометров, часто гетерогенных по составу, актуально достижение максимального пространственного разрешения, последняя задача решается повышением напряжения; для увеличения скорости счета импульсов используется повышенное значение тока пучка, но при этом происходит локальный разогрев пробы и ее повреждение. Использование напыления с высокой теплопроводностью, в частности золотого, уменьшает локальный разогрев, однако при этом несколько уменьшается скорость счета интенсивности линий, а также ослабляется энергия падающих электронов с искажением глубинного распределения рентгеновского излучения (Suzuki, Kato, 2008), что в конечном итоге приводит к неточностям при матричной коррекции. В цитированной работе детально исследована временная зависимость поглощенного тока и интенсивности рентгеновских линий в монаците (рис. 1.27); показано, что степень радиационного повреждения носит достаточно индивидуальный характер и различается даже для разных зон гетерогенного зерна минерала (Suzuki, Kato, 2008). В работе (Jercinovic, Williams, 2005) отмечено, что облучение зерна сопровождается появлением пятна на BSE-изображении поверхности минерала.

Отмечено, что даже при умеренных дозах, в частности, при токе 10–20 нА и диаметре пучка в 2 мкм облучение приводит к нагреву и обезвоживанию слюд, разложению карбонатов и фосфатов, миграции F и щелочных металлов в стеклах и полевых шпатах (Gunn et al., 1992; Stormer et al., 1993; Spray, Rae, 1995). Повреждение минерала пучком влияет на накопление заряда его поверхностью, что приводит к сдвигу длины волны во время анализа (Wallace, Carmichael, 1992). Необходимо учитывать увеличение температуры при длительной экспозиции под пучком (Jercinovic, Williams, 2005); однако оценить его количественно в сложных гетерогенных природных пробах достаточно трудно. В цитированной выше работе проанализированы изменения в монаците после экспозиции под пучком при напылением углеродом и золотом (илл. 6). Видно, что на поверхности минерала с углеродным напылением возникают яркие пятна: маленькие – при сфокусированном пучке, более крупные – при расфокусированном; на поверхности минерала с золотым напылением эти

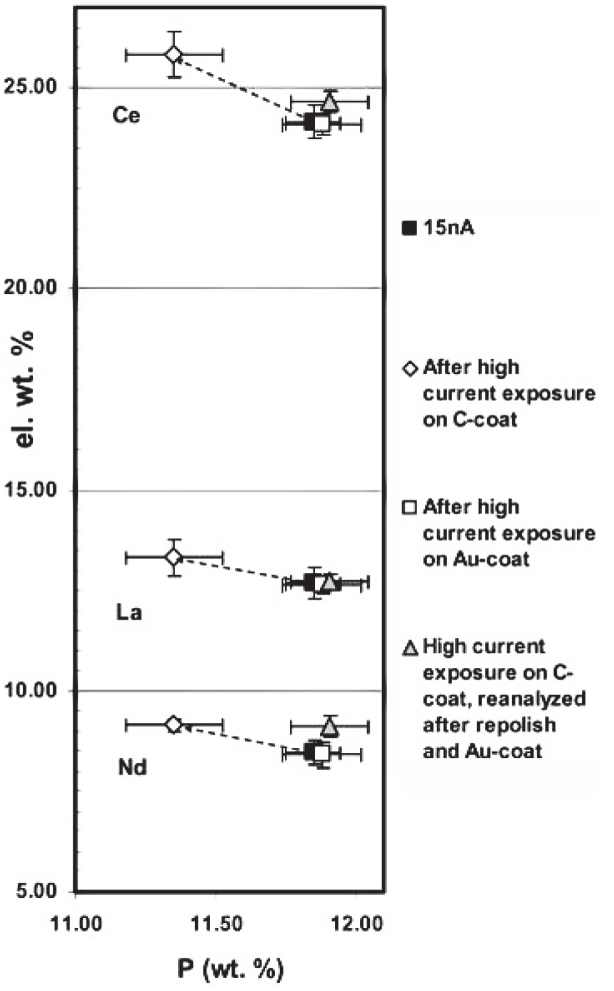

Рис. 1.28. Эффект изменения состава монацита с углеродным напылением после высокотоковой экспозиции (200 нА, 15 кВ, 30 мин, сфокусированный пучок). Отмечается потеря P относительно РЗЭ. Повторный анализ после полировки и напыления не фиксирует отличий состава. Высокотоковая экспозиция монацита, напыленного золотом, не вызывает подобных эффектов (Jercinovic, Williams, 2005)

Fig. 1.28. Compositional effects of high-current beam exposure (200 nA, 15 kV, focused beam for 30 min). (Jercinovic, Williams, 2005)

пятна существенно меньше. Яркие пятна свидетельствуют об изменении состава – увеличении величины среднего заряда Z поверхности под действием облучения.

Влияние излучения на минерал можно проанализировать, изучая состав основных элементов в точке до и после высокотокового облучения. Результаты подобного исследования в монаците представлены на рис. 1.28, из которого видно, что реализуется значительная потеря P с параллельным ростом содержания РЗЭ после экспозиции. Изменение состава соответствует увеличению среднего атомного номера почти на 7 % (Jercinovic, Williams, 2005). Таким образом, после проведения анализа (особенно при длительном времени экспозиции) в минерале происходят существенные перераспределения элементов (на повторном BSE-изображении наблюдаются белые пятна) – легкий P выгорает, а более тяжелые Th и РЗЭ концентрируются.

Стандартные образцы, условия измерения и параметры детектора. При методическом обосновании работ в области микроанализа U-Th-содержащих минералов и сегодня остается актуальной проблема выбора СО; как правило, в качестве СО используют химические аналоги минералов, при этом удается минимизировать факторы коррекции. Разными авторами используются различные СО, в частности, для Th, U и Nb – минерал эвксенит (Smellie et al., 1978), для Pb, Si и Ca – синтетические стекла, для Y и K – стекла с Y_2O_3 и K_2O, для S – барит, для Zr – циркон, для P – ксенотим (Suzuki, Adachi, 1998).

В работе (Cherniak et al., 2004) рассмотрены синтетические редкоземельные фосфаты, не содержащие Pb, как аналоги минералов монацита и ксенотима, которые могут использоваться в качестве СО при микрозондовом анализе; авторами были детально рассмотрены вопросы, связанные с наложением линий РЗЭ.

В настоящей работе в качестве СО использовались торианит, уранинит, пироп, ксенотим, синтетический Ce-, La-, Nd- и Sm-монацит, $Pb_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $EuPO_4$, $TrPO_4$ и $BaSO_4$. При анализе первоначально прописывались спектры СО; проводилось их сопоставление со спектрами анализируемых минералов; выявлялось положение линий и фона с двух сторон от линии анализируемого элемента (табл. 1.3).

Определение содержания U проводилось по M_β-линии (кристалл LPET), Pb и Th – по M_α-линиям (кристаллы LPET и PET, соответственно); Y – по L_α-линии (PET); Ce, La, Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Tm, Yb по L_α-линиям и Pr, Sm, Gd, Ho по L_β-линиям (LiF); Si, Ca, P, S – по K_α-линиям (TAP, PET, PET, PET, соответственно). Как правило, измерения СО и пробы проводились при одинаковых режимах электронного пучка; для СО с низкой концентрацией определяемых элементов использовалось повышенное (до 100–250 нА) значение тока пучка, а для СО с высоким содержанием – пониженное значение

Таблица 1.3. Аналитические условия и параметры измерения интенсивностей линий в U-Th-содержащих минералах

Table 1.3. Conditions and experimental parameters of U-Th-bearing minerals analysys

Параметры аналитической линии определяемого элемента и СО								Условия измерения					Параметры детектора				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Y	L_α	YPO_4	48.35	TAP	25114	-450	450	1	1	15	30	20	1300	2321	3	560	5000
Ca	K_α	Пироп	2.87	LPET	38387	-500	500	2	1	15	30	20	1329	939	3	741	3728
Pb	M_α	$Pb_2P_2O_7$	70.43	LPET	60416	-1000	1200	3	1	15	100	20	1870	860	3	560	2579
P	K_α	$CePO_4$	13.18	PET	70421	-300	400	4	1	15	100	20	1277	652	3	560	2232
Ce	L_α	$CePO_4$	59.60	LiF	63576	-600	600	5	1	15	100	20	1866	384	3	594	1956
Si	K_α	Пироп	19.75	TAP	27738	-500	500	1	2	15	30	20	1299	2285	3	560	5000
U	M_β	UO_2	88.15	LPET	42459	-1100	650	2	2	15	50	20	1315	845	3	590	3530
S	K_α	$BaSO_4$	13.74	LPET	61389	-530	500	3	2	15	100	20	1868	897	3	560	2540
Th	M_α	ThO_2	87.88	PET	47301	-1000	700	4	2	15	250	10	1283	746	3	560	3229
La	L_α	$LaPO_4$	59.39	LiF	66161	-600	600	5	2	15	100	20	1862	394	3	560	1910
Nd	L_α	$NdPO_4$	60.30	LiF	58842	-1000	600	5	3	15	100	20	1860	420	3	680	2038
Pr	L_β	$PrPO_4$	59.74	LiF	56069	-370	480	5	4	15	100	20	1862	423	3	738	2090
Sm	L_β	$SmPO_4$	61.29	LiF	49620	-400	500	5	5	15	100	20	1864	407	3	904	2222
Gd	L_β	$GdPO_4$	62.35	LiF	45863	-400	500	5	6	15	100	20	1865	407	3	1028	2304
Dy	L_α	$DyPO_4$	63.11	LiF	47401	-500	500	5	7	15	100	20	1866	412	3	973	2272
Eu	L_α	$EuPO_4$	61.54	LiF	52665	-500	755	5	8	15	100	20	1863	416	3	821	2154
Er	L_α	$ErPO_4$	63.78	LiF	44321	-500	500	5	9	15	100	20	1868	412	3	1082	2348
Tb	L_α	$TbPO_4$	62.59	LiF	49066	-620	800	5	10	15	100	20	1865	409	3	922	2232
Ho	L_β	$HoPO_4$	63.46	LiF	40927	-280	280	5	11	15	100	20	1869	412	3	1222	2442

Примечание. 1 – определяемый элемент, 2 – аналитическая линия, 3 – СО, 4 – содержание измеряемого элемента в СО (мас. %), 5 – кристалл-анализатор спектрометра, 6 – положение спектральной линии элемента $\mathrm{Sin}\,\Theta\cdot10^5$ (Θ – угол поворота кристалл-анализатора), 7 и 8 – положение фоно слева и справа относительно измеряемого пика ($\mathrm{Sin}\Theta\cdot10^5$, 9 – порядковый номер спектрометра, 10 – порядковый номер в последовательности измерения элемента в аналитической процедуре, 11 – ускоряющее напряжение, кВ, 12 – сила тока пучка электронов, нА, 13 – время измерения линии (накопления импульсов) на пике, с, 14 – напряжение пропорционального счетчика, В, 15 – коэффициент газового усиления счетчика, 16 – мертвое время, мкс, 17 – базовая линия, мВ (амплитуда импульсов, ниже которой импульсы отсекаются), 18 – «окно» счетчика, в пределах которого идет счет импульсов, мВ.

тока. В последнем случае возможно значительное искажение формы аналитической линии и сдвиг ее максимума (рис. 1.29), что приводит к появлению значимой ошибки.

Количественный анализ состава основан на сопоставлении интенсивности характеристического рентгеновского излучения элемента (I_x) в пробе минерала с ее интенсивностью (I_{CO}) в СО. При этом обе интенсивности должны быть измерены при одинаковых экспериментальных условиях, тогда по соотношению I_x/I_{CO} возможно определение содержания элемента. Интенсивность I_x характеристического излучения элемента, испускаемая образцом и регистрируемая спектрометром, является основой количественного анализа. Эта величина получается вычитанием непрерывного фона из измеренной интенсивности на пике. Как правило, фон определяется линейной интерполяцией измерений, сделанных по обе стороны от пика. Точность определения содержания элемента, в особенности при их малой концентрации, существенно зависит от корректности определения фона. При задании аналитических условий при калибровке (табл. 1.4) для каждого элемента особое внимание уделяется определению положения фона с двух сторон от пика, выбору силы тока пучка электронов в зависимости от используемого кристалла-анализатора и тока насыщения счетчика, а также выбору СО. В последующем проводятся повторные измерения и выполняется статистический анализ результатов, с целью оценки погрешности анализа проводятся повторные измерения СО. В табл. 1.4 представлены статистические характеристики по Ce, P и Pb, полученные для калибровочной зависимости в 25 точках образца при силе тока пучка 100 нА.

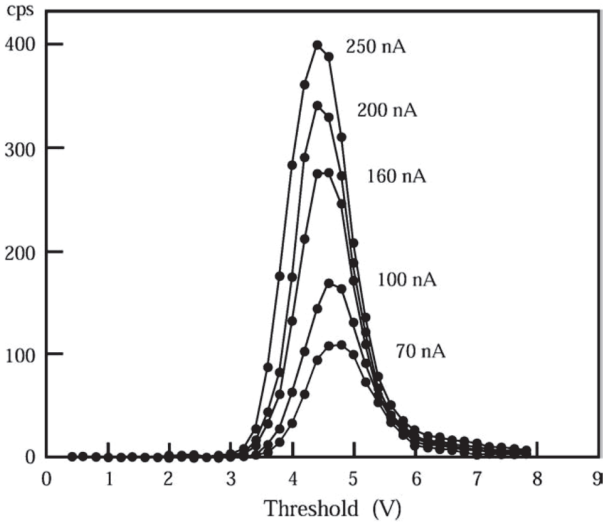

Рис. 1.29. Изменение формы линии Th M_a в монаците с 15 мас. % ThO_2 при разном токе пучка (70–250 нА) (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 1.29. Single-channel analyzer step scans of monazite (c. 15 wt. % ThO_2) with spectrometer at Th M_a position and a window width of 0.5 V under different probe currents from 70 to 250 nA (Suzuki, Kato, 2008)

Методы коррекции состава в рентгеновском микроанализе заложены в классической работе (Castaing, 1951); в настоящее время используются так называемые ZAF, PAP и X-Phi-коррекции. При ZAF-коррекции поправочные коэффициенты связаны с атомным номером элемента (Z), эффектом поглощения (A) и флуоресценции (F); PAP-коррекция основана на модели, предложенной в работе (Pouchou, Pichoir, 1984), при этом истинная концентрация рассчитывается по относительной интенсивности и так называемому K-отношению; X-Phi-коррекция основана на анализе функции распределения проникновения рентгеновского излучения

Таблица 1.4. Статистические характеристики калибровочной зависимости по Ce, P и Pb

Table 1.4. Statistic characteristics of Ce, P and Pb calibration dependence

Статистическая характеристика	Элемент, аналитическая линия		
	Ce L_a	P K_a	Pb M_a
Средняя разность интенсивностей (пик-фон), имп/нА	29.7411	37.8595	145.1655
Стандартное отклонение, %	0.424	0.370	0.191
Теоретическое отклонение, %	0.081	0.071	0.057
3σ, мас.%	0.758	0.146	0.403
Средняя интенсивность на пике, имп	3030.13	3830.66	14561.86
Средняя интенсивность на фоне, имп	59.67	49.38	146.08
Число точек измерения	25	25	25

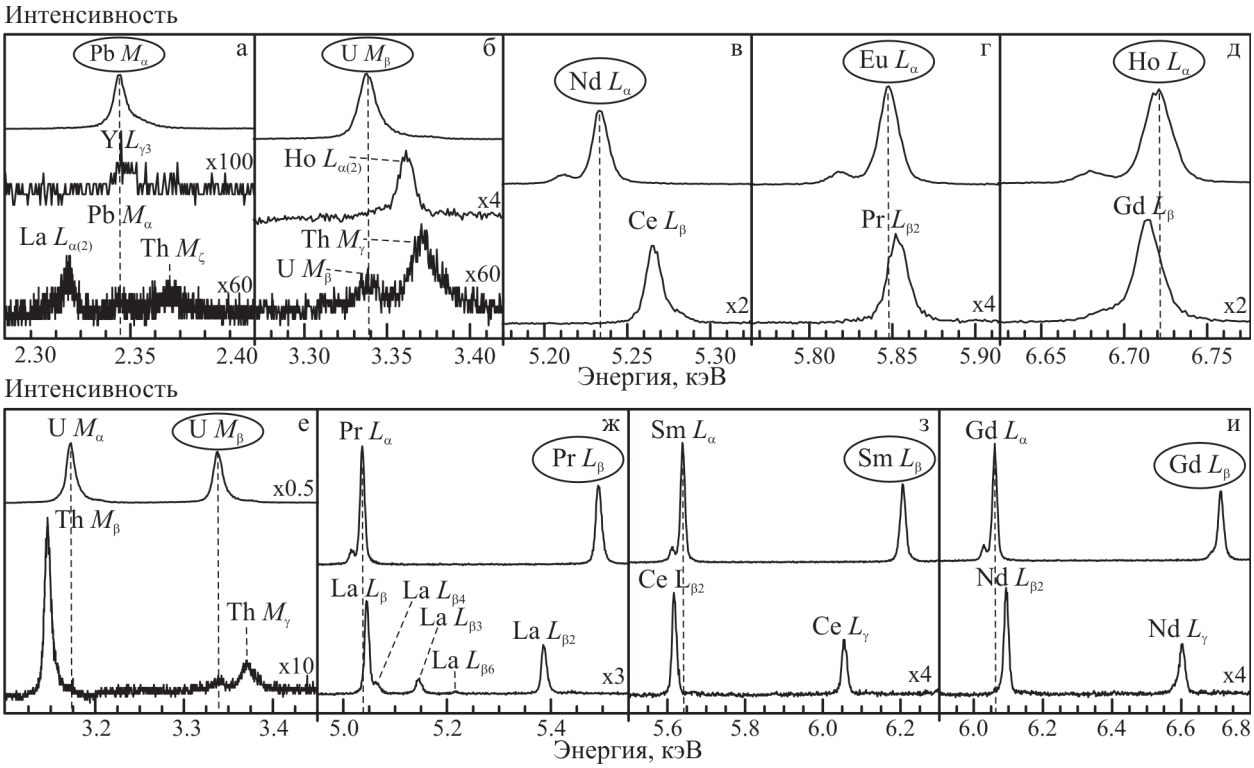

Рис. 1.30. Рентгеновские спектры в области наложения линий Pb, U, Th и РЗЭ: а – СО $Pb_2P_2O_7$ (верхний спектр, ток пучка 30 нА), YPO_4 (средний спктр, 30 нА), ильменогорский монацит (нижний спектр, 30 нА); б – UO_2 (30 А), $HoPO_4$ (250 А), ильменогорский монацит (30 А); в – $NdPO_4$, $CePO_4$ (250 нА); г – $EuPO_4$ (250 нА), $PrPO_4$ (250 нА); д – $HoPO_4$ (250 нА), $GdPO_4$ (250 нА); е – UO_2 (30 нА), ильменогорский монацит (30 нА); ж – $PrPO_4$ (250 нА), $LaPO_4$ (250 нА); з – $SmPO_4$ (250 нА), $CePO_4$ (250 нА); и – $GdPO_4$ (250 нА), $NdPO_4$ (250 нА); а, б, е – кристалл LPET; в–д, ж–и – кристалл LiF; а–д – измерение аналитических линий Pb, U, Nd, Eu, Ho с учетом наложения близких линий РЗЭ; е–и – измерение U, Pr, Sm и Gd по L_β и M_β-линиям во избежание наложение с интенсивной линией РЗЭ

Fig. 1.30. X-ray spectra around the Pb, U, Th, rare earth elements lines region

в образце и дает наиболее корректные результаты. В программном обеспечении микрозонда Cameca SX100 заложены расчеты PAP- и X-Phi-коррекции; первая использована нами при количественном анализе U-Th-содержащих минералов, а вторая – при пересчете числа импульсов в содержание элементов при картировании минералов.

Коррекция наложения пиков. После выбора условий измерения линий элементов проводилась коррекция наложений пиков: выбирались линии, на которые необходимо скорректировать спектральное наложение от соседних линий, а также линии перекрывания, которые должны быть подавлены, выбирались СО, по которым осуществлялась калибровка наложений (рис. 1.30, табл. 1.5).

Интенсивность линий перекрывания, измеренная во время калибровки, корректировалась с использованием X-Phi-процедуры, описанной выше. Все приведенные ниже количественные данные по концентрациям элементов в пробе вычислялись с учетом перекрывания линий (измеренная интенсивность наложения по СО корректировалась матричным эффектом в образце).

Время накопления сигнала на линии элемента. Длительность накопления импульсов на пике и фоне линии влияет на точность анализа, но ее увеличение ограничено сверху эффектом выгорания поверхности образца под пучком электронов, что вызывает необходимость оптимизации этой величины для разных минералов. В наших экспериментах при создании калибровочных зависимостей по СО время накопления импульсов на пике составляло 20 с и на фоне – 10 с; при анализе монацитов длительность накоплении сигнала для Th, U и Pb составляло 100–400 с, для остальных элементов – 10–20 с, при этом время измерения фона с

Таблица 1.5. Некоторые параметры коррекции и учета спектральных наложений при анализе U-Th-содержащих минералов

Table 1.5. Some correction parameters in spectral analysis of U-Th-bearing minerals

Измеряемая линия	Наложенная линия	Положение относительно измеряемой линии, $Sin\theta^{*}10^{5}$	CO	Интенсивность линии, имп/с/нА
Eu L_{α}	Pr $L_{\beta 2}$	-39	$PrPO_4$	8.35
Eu L_{α}	Nd L_{β}	1139	$NdPO_4$	0.38
Pb M_{α}	Th M_{ζ}	-420	ThO_2	1.70
Nd L_{α}	Ce L_{β}	-342	$CePO_4$	0.25
U M_{β}	Th $M\gamma$	-425	ThO_2	2.12
Pb M_{α}	Y $L\gamma_3$	98	YPO_4	0.65
Gd L_{β}	Ho L_{α}	-35	$HoPO_4$	53.00

каждой стороны от пика в два раза меньше времени набора импульсов на пике, таким образом общее время анализа одной точки минерала достигало 8–15 минут.

Нами была проанализирована динамика изменения погрешностей определения элементов Pb, U и Th при изменении времени экспозиции их аналитических линий (M_{β}-линии U, M_{α}-линий Th и Pb) в интервале от 5 до 600 с. Показано, что при увеличении времени погрешность ΔPb/Pb уменьшается от 0.09 до 0.03 % (при содержании 3 мас. % свинца в уранините), причем динамика существенна для разных минералов и однотипных минералов различного состава. В уранинитах, начиная с 200–300 с, тренд уменьшения погрешности выполаживается, минимальная погрешность достигается при 200 с, дальнейшее увеличение времени нецелесообразно. В торитах, начиная с 300 с, погрешность перестает уменьшаться; отмечено, что при 600 с и выше поверхность торита значительно «выгорает» под пучком и при этом искажаются содержания элементов. В торианите погрешность минимальна при 100–200 с. В монацитах, с увеличением времени погрешность постепенно уменьшается; но даже при 100 с крупные зерна минерала достаточно неустойчивы к локальному нагреву (их поверхность выгорает).

В настоящей работе время накопления аналитической линии элемента составляло 400 с для U, Th, Pb и 10 с для Y, La, Ce, Nd, Pr, Ca, Si, P, Eu, Sm, Tb, Dy, Er, Gd, Ho, S. Верхний предел накопления линии определяется как процессом выгорания поверхности образца, так и нецелесообразностью увеличения продолжительности единичного анализа, нижний – минимальным временем измерения, при котором реализуются приемлемые погрешности определения элементов, в частности, для U, Th и Pb достигнуты значения 1–3, 2–3 и 5–10 отн. %, соответственно.

Погрешность определения содержания элементов. Стандартное отклонение содержания (мас. %) и предел обнаружения (ppm) рассчитывались нами с использованием программного обеспечения микроанализатора Cameca SX 100 по формулам:

$$\sigma_{Ce} = 3\left(\frac{C_e}{\lambda_e}\right)\left(\sigma^2_{\lambda e} + \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_S}\right)^2 \sigma^2_{\lambda s}\right)^{1/2}$$

$$C_{\min} = \left(\frac{C_e}{P_e - \gamma_e B_e}\right)\left(\frac{\lambda(\alpha,\beta)}{2}\sqrt{1 + \frac{4B_e\gamma_e(1+\gamma_e)}{\lambda(\alpha,\beta)}}\right),$$

где C_e – содержание элемента в образце, λ_e и λ_s – интенсивность (имп/с/нА) на пробе и CO, соответственно, $\sigma_{\lambda e,}$ и $\sigma_{\lambda s}$ – стандартное отклонение интенсивности пиков в пробе и CO, соответственно, P_e и B_e – интенсивность (имп) на пике и фоне, соответственно, α, β и γ – некоторые коэффициенты.

В качестве примера выполнена оценка погрешности определения элементов для монацита из скв. 1 Верхнереченской площади (Западная Сибирь): в табл. 2.12 приведен химический состав зерен этого монацита, а значения стандартного отклонения содержания определяемых элементов приведены в табл. 1.6.

Для сравнения в табл. 1.7 приведены содержание, стандартное отклонение и пределы обнаружения для U, Th, Pb в ряде минералов-геохронометров. При использовании экспозиции 400 с и силы тока 150 нА, пределы обнаружения Pb, U и

Th в монаците при 2σ доверительном интервале составляют 100, 200 и 90 ppm, соответственно.

Метрологические характеристики для Th, U и Pb в минералах, достигнутые в настоящей работе (табл. 1.7), близки или даже превосходят таковые, представленные в публикациях последних лет. В частности, при исследовании монацита в настоящей работе удалось достичь значений предела обнаружения U, Th, Pb ($C_{min\ 0.95}$) до 130, 60 и 53 ppm, соответственно; в работе (Montel et al., 1996) предел обнаружения Pb в монаците составляет 200 ppm; в работе (Cocherie et al., 2005) предел обнаружения Th, U, Pb – 150 ppm, соответственно; в работе (Петров, 2007) для Th, U и Pb – 200 ppm, а в работе (Suzuki, Kato, 2008) – 90, 200 и 100 ppm, соответственно.

Элементное картирование U-Th-содержащих минералов – важнейшая составляющая методики их химического датирования. Картирование проводилась нами тремя различными способами. Первый способ состоял в измерении интенсивности пика и фона с последующим пересчетом интенсивностей в содержание элемента (илл. 7). Способ достаточно затратный по времени эксперимента, поскольку проводится запись не только интенсивности пика элемента, но и фона (длительность эксперимента составляет 6–8 часов на зерно); его целесообразно использовать для картирования зерен минералов с низким содержанием примесей Th, U и Pb (при малой величине отношения интенсивностей пика и фона) для получения

Таблица 1.6. Стандартное отклонение (мас. %) содержания элементов в 10 точках зерна верхнереченского монацита

Table 1.6. Standard deviation of monazite element composition (wt. %)

Элемент	Номер аналитической точки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Th*	0.35	0.42	0.30	0.28	0.29	0.37	0.23	0.28	0.26	0.38
U*	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Pb*	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
P	0.22	0.22	0.23	0.22	0.22	0.22	0.23	0.24	0.23	0.22
Ce	0.32	0.32	0.33	0.32	0.32	0.32	0.32	0.31	0.33	0.32
La	0.42	0.41	0.43	0.36	0.43	0.41	0.43	0.37	0.43	0.42
Nd	0.28	0.27	0.28	0.27	0.29	0.29	0.28	0.30	0.29	0.28
Pr	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Sm	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.20	0.19	0.18
Gd	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.13
Dy	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
Y	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
Si	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01

Таблица 1.7. Содержание, стандартное отклонение и предел обнаружения U, Th и Pb в ряде U-Th-содержащих минералов

Table 1.7. Composition, standard deviation and detection limit of U, Th, Pb in a number of U-Th-bearing minerals

№	Минерал, проба	Содержание, мас.%			Стандартное отклонение, %			Предел обнаружения, ppm		
		ThO_2	UO_2	PbO	Th	U	Pb	Th	U	Pb
1	Монацит, К-244*	15.57	0.81	0.19	3.1	1.5	5.1	230	114	108
2	Монацит, 1366б	12.67	0.31	1.20	3.1	3.0	1.3	232	100	108
3	Монацит-хаттонит	32.72	0.66	0.36	3.0	1.2	2.2	204	73	78
4	Уранинит**	0.97	88.38	4.58	7.2	1.2	1.4	686	496	258
5	Торианит	67.54	25.34	2.02	3.1	0.6	1.0	331	244	118
6	Торит	74.13	8.07	1.26	3.1	1.2	1.00	292	138	67
7	Коффинит	2.14	69.88	2.60	4.8	0.6	1.9	613	438	276

Примечание. * – Анализ монацитов и твердого раствора монацит-хаттонит выполнен при силе тока 250 нА; ** – анализ уранинита, торианита, торита и коффинита – при 80 нА.

количественных прецизионных карт распределения элементов. Второй способ, состоящий в измерении только интенсивности пика элемента с последующим пересчетом в его содержание (илл. 8), менее затратен по времени. Третий способ, состоящий в получении BSE-изображения зерна минерала наряду с измерением интенсивности пика элемента (илл. 9), позволял выделять некоторые дополнительные детали внутренней структуры зерен. Два последних способа использовались нами для выявления зональности зерен минералов с высоким содержанием Th, U и Pb (при высокой величине отношения интенсивностей пика и фона) и для проведения чисто качественных оценок композиционной гетерогенности зерен с низким содержанием этих элементов. Пересчет в карты распределения оксидов элементов проводился с использованием калибровочных зависимостей, X-Phi коррекции и с учетом наложения линий картируемых и основных элементов матрицы минерала, в частности, линий Pb M_{α} и Y $L_{\gamma 3}$ в монаците (илл. 10–12). Заметим, что микроанализатор SX 100 позволяет достаточно эффективно проводить картирование зерен: микронный (до 0.1 мкм) шаг передвижения столика микроанализатора дает возможность точно фиксировать электронный пучок на зерне размером до 5 мкм, а высокая (20 мм/с) скорость передвижения столика от одного положения до другого уменьшает холостое время между выполнением анализа в разных точках зерна. Для удобства обнаружения зерен в шлифах (шашках) нами использовался набор их BSE-изображений, которые в дальнейшем преобразовывались в некую единую мозаику (матрицу), при этом задавалось число строк и столбцов относительно центральной точки образца. Подобный прием существенно повышал скорость навигации к нужному зерну, а также открывал возможность по цвету (яркости) дифференцировать минералы и выделять монацит, уранинит, циркон и др. по среднему атомному весу их поверхности.

Изложенная методика микрозондового анализа состава U-Th-содержащих минералов-геохронометров позволяет детально изучить их композиционную микрогетерогенность, а также снизить пределы обнаружения и погрешности определения содержания элементов U, Th и Pb.

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия минералов с использованием микрозонда. Информация о структурном разупорядочении U-Th-содержащих минералов, в частности, силикатов может быть получена из исследований их РЭ спектров, возникающих при релаксации электронной подсистемы минералов после возбуждения первичным рентгеновским излучением или электронной бомбардировкой (см., например, (Курмаев и др., 1988)).

В настоящей работе исследования радиационных эффектов методом РЭС выполнены на микрозонде Cameca SX100; регистрации спектров Si K_{β} силикатов проводилась на кристалле LPET в интервале энергий 1800–1850 эВ, ток пучка – 30–250 нА, ускоряющее напряжение – 8–20 кВ в зависимости от необходимой глубины проникновения пучка в образец, число накоплений спектра подбиралось для достижения отношения сигнал/шум до 5–10 и выше. На рис. 1.31 приведен спектр Si K_{β} циркона (в соответствии с работой (Kanaya, Okayama, 1972) длины пробега электронов в циркона составляла 3.2, 9.3 и 15.0 мкм, соответственно при ускоряющем напряжении 8, 15 и 20 кВ).

Известно, что форма линий O K_{α} и Si K_{β} в силикатах, характеризующая распределение электронных состояний в валентной полосе минералов, может быть использована для анализа особенностей химической связи Si-O и координационного числа Si по кислороду, способа сочле-

Таблица 1.8. Метрологические характеристики микрозондового определения Th, U и Pb в минералах

Table 1.8. Metrological characteristics of Th, U and Pb microprobe analysis in minerals

Характеристика	Th	U	Pb
Относительное стандартное отклонение, %	3.0 – 7.2	0.6 – 3.0	1.1 – 5.2
Предел обнаружения элемента, ppm	130	60	53
Диапазон содержания оксида, мас. %	0.5 – 67.0	0.04 – 88.37	0.03 – 4.58

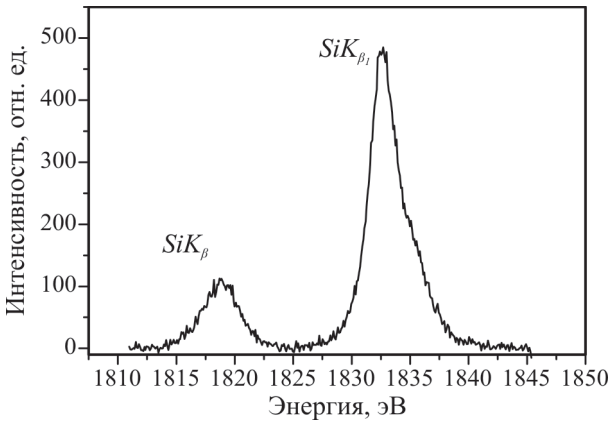

Рис. 1.31. Спектр Si K_β циркона из кимберлитов (Якутия). Микрозонд Cameca SX 100, сила тока 250 нА, ускоряющее напряжение 8 кВ

Fig. 1.31. Si K_β spectrum of zircon from kimberlites (Yakutia)

нения и ближайшего окружения кремнекислородных тетраэдров (Курмаев и др., 1988; Purton, Urch, 1989). В частности, на рис. 1.32 приведены Si K_β-эмиссионные полосы (ls-3p-переход) в различных модификациях SiO_2 – в аморфных супразиле и инфразиле, различающихся содержанием OH, а также в кристобалите, тридимите, кварце, коэзите и стишовите. Спектры в аморфном SiO_2, кристобалите и тридимите практически совпадают по форме и энергетическому положению. Относительные интенсивности коротковолновой полосы Si K_β-спектра в коэзите и кварце заметно различается, а в стишовите форма Si K_β-спектра претерпевает кардинальные изменения, связанные, по-видимому, с изменением ближайшего окружения ионов Si. Структура валентной полосы во всех перечисленных соединениях имеет четко выраженный трехполосный характер: низкоэнергетическая полоса имеет O 2p-характер, наиболее интенсивная полоса спектра сформирована сильно связывающими O 2p-Si 3p-состояниями, а высокоэнергетическая полоса образуется за счет слабо-связывающих O 2p-Si 3p-состояний. Все эти полосы проявляются в Si K_β-спектре за счет примешивания Si 3p-состояний прямым дипольным переходом 1s-3p.

Подобие Si K_β-эмиссионных полос в четырех кристаллических политипах – кристобалите, тридимите, кварце, коэзите и в аморфном SiO_2 отражает тот факт, что они имеют одинаковый ближний порядок. Некоторые различия в относительной интенсивности высокоэнергетичес-

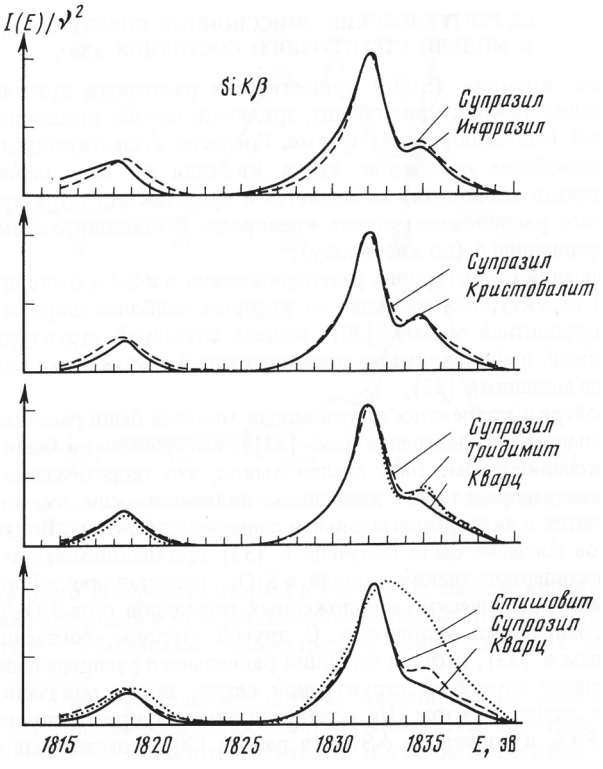

Рис. 1.32. Si K_β-эмиссионные полосы в аморфном и политипах кристаллического SiO_2 (Курмаев и др., 1988)

Fig. 1.32. Si K_β bands in amorphous SiO_2 and polytypes of crystalline SiO_2 (Курмаев и др., 1988)

кой подполосы, по-видимому, связаны с различным сочленением SiO_4 тетраэдров за счет различия углов Si-O-Si. В кристобалите и тридимите средние значения угла Si-0-Si близки (146.7 и 148°, соответственно), в то время как в коэзите и кварце они существенно отличаются (139 и 144°). В аморфном SiO_2 угол Si-O-Si может принимать значения от 120 до 180° со средним значением вблизи 150°.

Представляется перспективным поиск проявления радиационных повреждений циркона в РЭС. Анализ литературных данных и полученные выше результаты позволяют ожидать проявления указанных эффектов в РЭС валентных состояний O и Si. Особая привлекательность метода РЭС для исследования структурных повреждений циркона состоит в возможности его локальной реализации с пространственным разрешением до 1 мкм с использованием электронного микрозонда, а также возможность варьирования толщины анализируемого слоя (до нескольких мкм) при изменении энергии электронов зондирующего пучка. Подобные исследования ранее не проводились.

Таким образом, подводя итоги работы, отметим, что усовершенствованная авторами методика микрозондового анализа состава U-Th-содержащих минералов – монацита, уранинита, торианита, торита и коффинита позволяет значимо снизить пределы обнаружения и погрешности определения содержания элементов U, Th, Pb, повысить воспроизводимость данных при анализе. Методика включает получение и анализ BSE- изображений, энергодисперсионных спектров и элементное (U, Th, Pb и др.) картирование минералов, выделение в них фазовых включений и анализ композиционной гетерогенности; качественный анализ состава минералов с выбором аналитических линий, СО и условий измерения (ускоряющего напряжения, силы тока пучка, параметров детектора и др.); количественный анализ состава в точках с измерением характеристической интенсивности, учетом фона, коррекцией содержания, обусловленной как эффектами поглощения и флуоресценции веществом минерала, так и наложением пиков на рентгеновских спектрах, с выбором времени измерения элемента и оценкой погрешности его определения. Методика опробована на большом числе зерен U-Th-содержащих минералов из различных геологических объектов Урала и Сибири. Отмечена перспективность использования методики рентгеновской эмиссионной спектроскопии с использованием электронного микрозонда в исследованиях радиационных повреждений U-Th-содержащих минералов.