ГЛАВА 2. СОСТАВ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ И РАДИАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ МОНАЦИТОВ ИЗ РЯДА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ УРАЛА И СИБИРИ

CHAPTER 2. COMPOSITION, CRYSTALCHEMISTRY AND RADIATION DISORDERING EFFECTS IN MONAZITE FROM THE URALS AND SIBERIA

Монацит – наиболее часто используемый минерал-геохронометр в методике химического датирования; содержание в нем нерадиогенного Pb по сравнению с радиогенным минимально, посткристаллизационные потери U, Th и Pb малы ввиду достаточно хорошей сохранности структуры минерала при автооблучении, вследствие этого измеряемые значения U/Pb и Th/Pb-возраста во многих случаях конкордантны. Таким образом, использование методов химического датирования для монацита представляется достаточно обоснованным, тем не менее, минерал достаточно сильно подвержен вторичным изменениям, он может содержать нерадиогенный Pb.

Цель настоящего раздела – исследование кристаллохимии, радиационного разупорядочения и проблемы замкнутости U-Th-Pb-системы монацитов на примере проб из ряда геологических объектов Урала и Сибири.

Объекты исследования. Детальное описание исследованной коллекции минералов приведено в главе 1; ее основу составили зерна монацитов из пегматитов Ильменских гор (Южный Урал, Блюмовская копь и копь 244, пробы К-50, 244 В.А. Попова, В.И. Поповой; Ильмено-Вишневогорский комплекс, проба К-193 А.А. Краснобаева), из пегматитов Адуйского гранитного массива и его обрамления (Средний Урал, пробы Оз-2 и Оз-3 В.А. Губина), из гранитов Джабыкского массива (Урал, проба К-1061 А.А. Краснобаева и Е-4333 Т.А. Осиповой), из гнейсов и гранулитов Тараташского комплекса (Южный Урал, проба К-1366б и 1417 А.А. Краснобаева), из кислых гнейсов Заангарья Енисейского кряжа (пробы П.С. Козлова). Также изучены акцессорный монацит из гранитоидов Первомайского массива (Средний Урал, проба Т.А. Осиповой); монацит из гранитоидов доюрского кристаллического фундамента Западной Сибири и Ямала (скв. 28р Восточно-Шебурской; скв.1 Верхне-Реченской площади, пробы К.С. Иванова); монацит из метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива (пробы 700а и 8240 К.А. Савко).

2.1. Структура, изоморфизм и радиационные повреждения в монаците

Монацит (LREE)PO₄ – моноклинный ортофосфат легких РЗЭ; пространственная группа Р2₁/п (Mullica et al., 1984, 1985; Ni et al., 1995). Ортофосфаты тяжелых РЗЭ имеют тетрагональную структуру ксенотима, структурного аналога циркона, гафнона, торита и коффинита. Обзор структурных особенностей монацита приведен в работе (Boatner, 2002; Huminicki, Hawthorne, 2002). Ионы РЗЭ в монаците координированы полиэдром из 9 кислородных атомов (рис. 2.1); длина связи Ме-О с одним из них (2.78 Å) несколько превышает длины остальных восьми связей (2.53 Å). Эти полиэдры связаны общими ребрами и формируют цепи в направлении оси b. Цепи связаны между собой в направлении оси cпосредством PO₄-тетраэдров, которые имеют общие ребра с полиэдрами соседних цепей; таким образом, формируются слои, параллельные плоскости (100). Эти слои накладываются друг на друга в направлении a; при этом полиэдры MeO₉ соседних слоев имеют общие ребра, формируя наклонные цепи в направлении [101].



Рис. 2.1. Фрагмент структуры монацита: моноклинная сингония, пространственная группа P2₁/n; координация P3Э – полиэдр из 9 атомов кислорода; наличие в структуре четырех неэквивалентных атомов кислорода

Fig. 2.1. The fragment of monazite structure

Химический состав и изоморфизм. Монацит (LREE)PO₄ – моноклинный ортофосфат легких РЗЭ; пространственная группа Р2,/n (Mullica et al., 1984, 1985; Ni et al., 1995); структура изображена на рис. 2.1. Ортофосфаты тяжелых РЗЭ имеют тетрагональную структуру ксенотима, структурного аналога циркона, гафнона, торита и коффинита. Обзор структурных особенностей монацита приведен в работе (Boatner, 2002; Huminicki, Hawthorne, 2002). Ионы РЗЭ в монаците координированы неправильным полиэдром из 9 кислородных атомов; длины всех связей неэквивалентны (2.46–2.78 Å для Се РО₄) (рис. 2.2). Эти полиэдры связаны общими ребрами и формируют цепи в направлении оси b. Цепи связаны между собой в направлении оси с посредством РО₄-тетраэдров, которые имеют общие ребра с полиэдрами соседних цепей; таким образом, формируются слои, параллельные плоскости (100). Эти слои накладываются друг на друга в направлении а; при этом полиэдры МеО_о соседних слоев имеют общие ребра, формируя наклонные цепи в направлении [101]. Полиэдр связан с 7 тетраэдрами РО₄ – с двумя общими ребрами и с пятью вершинами.



Рис. 2.2. Реальное строение полиэдра LaO₉ (а) и его идеализированное изображение в виде экваториального пентагона (б). O1–O4 – неэквивалентные атомы кислорода (Mullica et al., 1984)

Fig. 2.2. Real structure of LaO_9 in monazite. O1–O4 – nonequivalent oxygens (Mullica et al., 1984)

Второй тип изоморфных замещений в РЗЭподрешетке – замещения брабантитового (чералитового) типа: $2LREE^{3+} \leftrightarrow Th^{4+} + Ca^{2+}$. Напомним, что брабантит (чералит) $CaTh(PO_4)_2$ – изоструктурный монациту минерал, образующий твердые растворы с монацитом и хаттонитом (Forster, 1998; Forster, Harlov, 1999). Наиболее типичны для природных монацитов содержания Th в диапазоне 0.03-0.10 ат./ф.ед. Аналогичные замещения возможны и при вхождении U в решетку монацита: $2LREE^{3+} \leftrightarrow U^{4+} + Ca^{2+}$, однако урановые минералы, изоструктурные монациту или формирующие с ним твердые растворы, отсутствуют, и такие замещения менее вероятны; типичные содержания U в природных монацитах менее 0.005 ат./ф.ед.

Экспериментально установлено (Montel et al., 2002), что при чералитовом типе замещения, помимо Ca²⁺, возможно участие двухвалентных катионов Sr²⁺, Ba²⁺, и, что наиболее важно, Pb²⁺. Синтезирован полный ряд составов в системе твердых растворов (PbTh(PO₄)₂)-(2LREE(PO₄)), т.е. решетка монацита не является полностью несовместимой с ионами свинца (Montel et al., 2002). Эти результаты указывают на то, что радиогенный свинец, вероятно, занимает в структуре монацита ту же позицию, что и родительские изотопы Th и U.

Второй тип замещений, наряду с чералитовым, обеспечивающий вхождение 4-валентных катионов в решетку монацита, – хаттонитовый (LREE³⁺ + P⁵⁺ \leftrightarrow Th⁴⁺ + Si⁴⁺), при котором замещения происходят одновременно в РЗЭ- и фосфат-



Рис. 2.3. Чералитовый (b) и хаттонитовый (c) тип изоморфизма в природных монацитах (Spear, Pyle, 2002) Fig. 2.3. Brabantite and huttanite type of isomorphism in monazite (Spear, Pyle, 2002)

ной подрешетках. Заметим, что хаттонит – моноклинный силикат тория ThSiO₄, который имеет тетрагональную модификацию – изоструктурный циркону торит ThSiO₄. Для синтетических твердых растворов монацит-хаттонит экспериментально установлена полная взаимная растворимость (Kucha, 1980). Аналогичное замещение обеспечивает и вхождение U в структуру монацита LREE³⁺+P⁵⁺↔U⁴⁺+Si⁴⁺.

Отметим, что кремний может входить в структуру монацита не только при указанном типе изоморфизма, но и в паре с галогенами, замещающими кислородные атомы в концентрации до $0.08 \text{ ar./}\phi.\text{eg.}$ (Baldwin et al.,2006): PO₄³⁻ \leftrightarrow SiO₃²⁻+F⁻. Такая схема вхождения Si в решетку может быть ответственной за часто фиксируемый в микрозондовых анализах монацита небольшой избыток атомов Si в формульной единице по сравнению с количеством, необходимым для зарядовой компенсации урана и тория (Williams et al., 2007).

В некоторых работах отмечается присутствие S в природных монацитах (Cressey et al., 1999; Jercinovic, Williams, 2005). Предполагается, что S занимает тетраэдрическую позицию; зарядовая компенсация возможна как за счет одновременного замещения тетраэдрической позиции Si, так и за счет замещения 9-координированной позиции Ca: S⁶⁺ + Si⁴⁺ \leftrightarrow 2P⁵⁺; S⁶⁺ + Ca²⁺ \leftrightarrow LREE + P⁵⁺. Высказано предположение, что вхождение S может приводить к частичному нарушению пропорциональности содержаний Th и Ca в образцах (Suzuki, Kato, 2008).

Как правило, в монацитах наблюдается зональность различного типа в распределении Th, U, Ce, La, Y, Ca и др. (Spear, Pyle, 2002; Williams et al., 2007). Для магматических монацитов, как и для большинства других магматических минералов, характерна концентрическая зональность, отражающая эволюцию состава расплава и композиционного равновесия кристаллизующегося монацита; особенно четко это проявляется в зональности по Th. Секториальная зональность подобных кристаллов может возникать вследствие того, что некоторые элементы (например, РЗЭ) могут преимущественно кристаллизоваться на той или иной поверхности роста кристалла (Cressey et al., 1999). В метаморфических монацитах возможно образование более сложной текстуры с разнообразными вариациями состава (Spear, Pyle, 2002); возможны случаи прорастания метаморфического монацита через зоны роста первичного кристалла или сложные «кусочные» конфигурации взаимопроникающих доменов разного возраста и состава. Поскольку монацит в метаморфических породах не является изолированной системой, то его состав и зональность определяются реакциями, включающими другие фазы, в том числе силикаты (например, гранат). При этом идентификация типа реакции, а также ее Р-Т-условий, в ходе которой монацит был образован, представляет собой достаточно сложную задачу. Решение подобных задач в совокупности с возможностью определения возраста в разных зонах монацита, в принципе, позволяет сделать заключение о времени и продолжительности метаморфических событий, скоростях нагрева-охлаждения и погружения-эксгумации орогенов, о времени и продолжительности гидротермальной активности и других особенностях геологических процессов (Spear, Pyle, 2002).

Проблема замкнутости U-Th-Pb-системы. Нарушения замкнутости системы или ее полная переустановка могут происходить вследствие как диффузионных потерь радиогенного Рb (термически активированных прыжков ионов Рь между вакансиями), так и рекристаллизации минерала или его растворения-осаждения. Температура закрытия системы, определяемая как «температура, при которой диффузия уменьшается настолько, что ее вклад не может быть обнаружен при заданном разрешении аналитического метода» (Williams et al., 2007) является функцией энергии активации и частотного фактора диффузии, скорости охлаждения, геометрической формы кристалла и диффузионной длины, в частности, для зерен монацита размером 10-100 мкм температура закрытия оценивается в 720-750 °С при скорости охлаждения 20 °/млн. лет (Сореland et al., 1988; Suzuki et al., 1994). Экспериментальные данные (Cherniak et al., 2000, 2004; Gardes et al., 2006; McFarlane, Harrison, 2006; Cherniak, Pyle, 2008) свидетельствуют 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., 2007). При температурах, меньших температуры закрытия, нарушение замкнутости U-Th-Pb-системы возможно при рекристаллизации или при растворении-осаждении монацита, протекающих уже при 350-550 °С (Spear, Pyle, 2002). Экспериментально показано (Seydoux-Guillaume et al., 2002), что растворение-осаждение монацита во флюидах различного состава приводит к изменению содержания Рb 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 Рb удаляется из решетки и не входит в структуру рекристаллизованного монацита, то изотопная система полностью переустанавливается, и измеренный возраст данной области кристалла соответствует рекристаллизационного события. Отметим, что искажение или полная «переустановка» U-Th-Pb-системы минерала под действием внешних воздействий, 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., 2007; Suzuki, Kato, 2008).

2.2. Состав, элементное картирование и кристаллохимические особенности монацита из ряда геологических объектов Урала и Сибири

2.2.1. Монацит пегматитов Блюмовской копи 50, Ильменские горы, Южный Урал

Исследован индивид монацита размером до 4 мм (илл. 13) из амазонитового пегматита, секущего гнейсовое обрамление Ильменогорского щелочного массива в 2–3 км юго-восточнее здания Института минералогии УрО РАН; отмечается в ассоциации с другими редкоземельными минералами (ксенотимом, микролитом, плюмбопирохлором и др.). Детальное минералогическое описание строения жилы амазонитового пегматита приведено в работе (Попова и др., 2010). На BSE-изображении индивида монацита с нанесенными точками, в которых был выполнен микрозондовый анализ его состава, явно проявляется секториальность, обусловленная вариациями среднего атомного номера минерала (илл. 13). На распределении элементов Се, La, P, Si и Th (илл. 14) в центральном участке индивида также достаточно явно проявляется секториальность, связанная с их фракционированием на кристаллографически неэквивалентных поверхностях

роста вследствие различия взаимодействия элементов с минералообразующей средой: кроме того фиксируются включения самостоятельных ториевых фаз. Анализ распределения элементов показывает, что BSE-контраст обусловлен значительными различиями концентраций Th по секторам; выделяется высоко-ториевый сектор I, низко-ториевый II и сектор III с промежуточной концентрацией Th. Отмечено, что обогащение по Тh сопровождается обогащением по Si и обеднением по P, Ce и La. Общие вопросы, связанные с секториальностью монацита, обсуждались в работах (Cressey et al., 1999; Townsend et al., 2001; Williams et al., 2006); секториальность монацита из амазонитового пегматита Ильменских гор отмечалась в работе (Попова, Чурин, 2009). В работе (Cressey et al., 1999) обнаружено предпочтительное вхождение La в поверхности {011} по сравнению с {101} и {100}; Nd – в {101} и {100} по сравнению с {011}; для Се какого-либо фракционирования установлено не было; авторами было высказано предположение о влиянии ионного радиуса LREE на их вхождение в различные поверхности роста монацита. В цитированной работе (Попова, Чурин, 2009) на основе анализа фракционирования элементов в монацитах

гранитных пегматитов Урала, в том числе монацита из Блюмовской копи, высказано предположение о влиянии не только размеров катионов, но и кинетики кристаллизации различных поверхностей роста кристаллов. В общем случае можно полагать, что секториальность связана с преимущественным обогащением отдельными элементами той или иной поверхности роста кристалла вследствие различия характеристик взаимодействия поверхностей (адсорбционных, кинетических) с минералообразующей средой.

В табл. 2.1 приведен химический состав монацита К-50 по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I (приложение I) представлены вариации его состава по данным для серии из 87 анализов, распределенных по всем секторам кристалла.

Содержание LREE (0.62–0.68, 0.73–0.75, 0.69– 0.73 ат./ф.ед.) значимо варьирует по секторам I– III, причем отмечена обратно-пропорциональная связь с содержанием Th (рис. 2.4); во всех секторах доля отдельных РЗЭ в общем содержании LREE варьирует незначительно: доля Се составляет 0.54–0.56, La и Nd – 0.18–0.20 и Pr – 0.06– 0.07 (незначительное повышение доли La/LREE отмечено лишь для сектора I). На тройной диа-

Таблица 2.1. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита К-50

Onorra					X	имическ	ий сост	ав*				
Оксид	23	25	26	29	35	36	39	42	60	62	64	67
ThO ₂	32.47	32.09	31.50	34.01	21.99	22.04	21.68	21.38	24.39	24.43	25.33	25.52
UO ₂	0.66	0.65	0.63	0.69	0.49	0.49	0.48	0.48	0.56	0.56	0.57	0.57
PbO	0.36	0.35	0.34	0.38	0.25	0.24	0.24	0.24	0.27	0.28	0.29	0.29
P_2O_5	17.85	17.98	18.13	17.22	22.01	21.73	21.84	22.06	20.51	20.60	20.27	20.39
Ce ₂ O ₃	21.58	22.05	22.05	21.00	25.33	25.68	25.90	26.06	24.43	24.54	23.92	23.91
La ₂ O ₃	7.37	7.78	7.79	7.19	9.13	8.75	8.95	9.02	8.16	8.21	8.11	7.90
Pr ₂ O ₃	2.59	2.33	2.45	2.47	3.07	2.92	3.01	2.95	3.07	2.87	2.92	2.88
Nd ₂ O ₃	7.83	7.76	7.98	7.57	9.50	9.45	9.45	9.47	8.73	9.00	8.71	8.75
Sm_2O_3	0.93	0.93	0.87	0.88	0.99	1.05	1.07	1.14	1.12	1.05	1.14	0.97
Gd ₂ O ₃	0.42	0.14	0.39	0.10	0.23	0.42	0.27	0.37	0.38	0.45	0.50	0.51
Dy ₂ O ₃	0.02	0.05	0.04	0.02	0.04	0.08	0.01	0.06	0.04	0.04	0.01	0.08
Y ₂ O ₃	0.50	0.47	0.48	0.50	0.74	0.70	0.74	0.75	0.75	0.77	0.72	0.73
SiO ₂	7.02	6.95	6.85	7.38	4.68	4.65	4.65	4.66	5.49	5.51	5.66	5.73
CaO	0.13	0.13	0.14	0.13	0.23	0.22	0.23	0.24	0.24	0.23	0.22	0.22
Сумма	99.73	99.76	99.69	99.72	98.68	98.44	98.51	98.86	98.13	98.55	98.35	98.45
Т, млн. лет	246	246	244	249	248	244	244	251	247	252	251	251
ΔT , млн. лет	14	14	14	14	16	16	16	16	15	15	15	15

Table 2.1. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-50

Примечание. * - точки 1-32, 33-57 и 58-87 расположены в секторах I, II и III, соответственно (см. илл. 13).



Рис. 2.4. Соотношение содержаний U, Y, LREE, HREE и Th в монаците K-50 (а) и La-Ce-Nd в монацитах из геологических объектов Урала и Сибири (б). IV – краевая зона монацита K-50 (а); овалом выделены точки, соответствующие монациту K-50 и 700а (б). 1 – монацит K-50; 2 – K-244; 3 – K-193; 4 – O3-2; 5 – O3-3; 6 – E-4333; 7 – K-1061; 8 – K-1366; 9 – K-1417; 10 – Мл-6; 11 – 9-05; 12 – В.-Реч.; 13 – В.-Шеб.; 14 – 700а; 15 – 8240 Fig. 2.4. Chemical composition of monazite (a – sample K-50, Ilmensky Mountains, the Urals; 6 – samples from the Urals and Siberia)

грамме La-Ce-Nd (рис. 2.4, б) все исследованные в настоящей работе монациты из различных геологических объектов Урала и Сибири занимают достаточно узкое поле в области составов La: Ce:Nd=0.2:0.45:0.2; точки, соответствующие монациту К-50, несколько выделяются из общей совокупности более высоким содержанием Ce.

Содержание HREE относительно низкое (0.013–0.027 ат./ф.ед.) и варьирует по секторам незначительно (пониженные значения характерны для сектора I); зональности в распределении HREE практически не фиксируется. Содержание Y в образце – низкое: 0.010–0.015 – для сектора I и 0.016–0.018 а./ф.ед. – для II–III (при типичных содержаниях Y в монацитах – до 0.10 а./ф.ед. (Heinrich et al., 1997)).

Отличительной особенностью монацита К-50 является высокая концентрация Th, превышающая типичные значения для минерала (Williams et al., 2006; Spear, Pyle, 2002) и значимо (от 0.20-0.23 до 0.31-0.35 ат./ф.ед., рис. 2.4) изменяющаяся по секторам I-III. Содержание U (0.004-0.007 ат./ф.ед.) типичное для минерала, причем отмечена пропорциональная связь с содержанием Th. Вхождение в структуру монацита четырехвалентных примесей U⁴⁺ и Th⁴⁺ требует компенсации их избыточного заряда, что, как правило, осуществляется ионами Са и Si. В монаците К-50 содержание Са низкое (0.010-0.012 - в секторах II-III и 0.006-0.007 ат./ф.ед. – в секторе I, рис. 2.3); напротив, содержание Si - достаточно высокое, причем отмечена пропорциональная связь с содержанием (Th + U + Pb) и обратно-пропорциональная – с Р (рис. 2.3). Данная закономерность однозначно указывает на доминирующую роль хаттонитового изоморфизма (LREE³⁺ + P⁵⁺ \leftrightarrow Th⁴⁺ (U⁴⁺) + Si⁴⁺) над чералитовым ($2LREE^{3+} \leftrightarrow Th^{4+} (U^{4+}) +$ Ca²⁺). Заметим, что хаттонит (ThSiO₄) – редкий моноклинный минерал, изоструктурный монациту; его тетрагональная модификация торит изоструктурна циркону (Forster et al., 2000); экспериментально установлена полная взаимная растворимость в системе монацит-хаттонит (Kucha, 1980). Монацит может выступать субстратом для нуклеации и роста хаттонита (Harlov et al., 2005). B pacore (Townsend et al., 2001) pacсмотрены свойства вторичного монацита, образованного в условиях пластической деформации пород при температурах в области 400 °C за счет частичного (зонального) замещения первичного монацита твердым раствором монацит-хаттонит с полной переустановкой его Th-U-Pb системы; содержание Th, Si в таких монацитах составляет порядка 0.10 ат./ф.ед.; содержание Са понижено; секториальности по HREE не фиксируется; подчеркивается, что причина секториальности по Th вторичного монацита не ясна. Данные о твердых растворов монацит-хаттонит с содержанием хаттонита до 30 %, как это реализуется в монаците К-50, нам неизвестны.

Для монацита К-50 характерна ярко выраженная секториальность (илл. 14); причем для секторов II-III достаточно строго выполняется условие полной зарядовой компенсации примесей радиоактивных элементов и элементов-компенсаторов их избыточного заряда – равенство содержаний (Th + U + Pb = Si + Ca) (рис. 2.5). Напротив, для сектора I наблюдается незначительный дефицит (Si + Ca) по сравнению с (Th + U + Pb), причем величина последнего практически постоянна во всех исследованных точках сектора и составляет 0.02 ат./ф.ед. Наличие дефицита ионов-компенсаторов Si и Ca может быть следствием участия в зарядовой компенсации Th, U и Pb катионных (анионных) вакансий радиационной природы; однако при этом нельзя исключить и роль неких неучтенных нами гетеровалентных примесей, в частности, S. Таким образом, можно констатировать, необычной чертой монацита К-50 является преобладание хаттонитовой схемы изоморфизма над чералитовой; для большинства природных образцов, как правило, вклады обеих схем соизмеримы или преобладает чералитовый тип (Williams et al., 2006; Spear, Pyle, 2002).

Изученный образец представляет собой редко встречающийся высокоториевый монацит с составом – $[LREE_{0.95-x}$ (Th, U)_x Ca_{0.01}Y_{0.02} HREE_{0.02}](P_{1-x}, Si_x)O₄, где LREE=Ce, La, Nd, Pr; HREE=Sm, Gd, Dy и x=0.19–0.34.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Блюмовский монацит представляет собой редко встречающийся высокоториевый тип с доминирующим хаттонитовым изоморфизмом; секториальность по Th (и Si) может быть следствием неэквивалентности условий (адсорбционных, кинетических) роста твердорастворной

2.2.2. Монацит пегматитов копи 244, Ильменские горы, Южный Урал

Исследовано зерно монацита (илл. 15) размером до 1.5 мм из копи 244 в пегматитах среди гнейсов и амфиболитов Селянкинской толщи в средней части Ильменского заповедника в 3 км западнее оз. Таткуль. Монацит отмечается в породе с альмандином, цирконом, ильменитом и ганитом. На BSE-изображении монацита



Рис. 2.5. Соотношение содержаний (Si+Ca), P, Si, Ca и (Th+U+P) в монаците K-50. Штрих-пунктир соответствует условию равенства содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма

Fig. 2.5. Chemical composition of monazite (sample K-50, Ilmenskiye Mountains, the Urals)

фазы на кристаллографически различных поверхностях кристалла; для всех секторов кристалла установлена однотипность кристаллохимических свойств, что позволяет предполагать близость условий (времени?) кристаллизации всех секторов кристалла (их монохронность?); значение отношения $\beta = (Si + Ca)/(Th + U + Pb)$ в подавляющем числе исследованных точек кристалла отклоняется от 1 менее чем на 5 %, что позволяет предполагать замкнутость Th-U-Pb-системы минерала (исключение составляют лишь единичные точки в малых краевых областях кристалла).

К-224 достаточно явно по яркости выделяются две концентрические зоны – центральная (далее зона I) и периферическая (зона II) (илл. 15).

В табл. 2.2 приведен химический состав зерна по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I (приложение I) представлены вариации состава по данным для серии

Околия		Химический состав*										
Оксид	2	10	17	25	31	37	64	78	84	104		
ThO ₂	14.81	16.09	15.70	18.03	18.73	20.18	14.73	15.28	12.94	13.15		
UO ₂	0.66	0.77	0.76	1.20	1.11	1.06	0.74	0.94	0.59	0.65		
PbO	0.20	0.21	0.21	0.25	0.26	0.27	0.20	0.20	0.17	0.17		
P_2O_5	25.78	25.35	25.72	23.14	22.81	22.48	24.72	24.59	26.96	26.51		
La ₂ O ₃	12.91	12.39	12.28	11.25	11.92	11.64	12.86	12.67	12.93	13.42		
Ce ₂ O ₃	25.89	24.84	25.16	24.95	24.80	24.66	26.58	25.90	26.68	26.28		
Pr ₂ O ₃	2.66	2.51	2.58	2.62	2.62	2.68	2.82	2.71	2.67	2.66		
Nd ₂ O ₃	9.56	9.38	9.51	10.10	9.27	9.36	10.10	9.45	9.82	9.30		
Sm ₂ O ₃	1.46	1.43	1.41	1.55	1.38	1.24	1.28	1.37	1.47	1.37		
Gd ₂ O ₃	1.05	1.14	1.16	0.99	0.83	0.81	1.00	1.00	0.92	1.13		
Dy ₂ O ₃	0.20	0.26	0.32	0.12	0.22	0.13	0.16	0.27	0.24	0.22		
Eu ₂ O ₃	0.02	0.07	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Tb ₂ O ₃	0.06	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.08		
Y ₂ O ₃	0.77	0.90	0.89	0.45	0.56	0.36	0.50	0.81	0.81	0.83		
SiO ₂	2.57	2.81	2.75	4.29	4.37	4.67	3.22	3.34	2.31	2.24		
CaO	0.87	1.00	0.95	0.23	0.25	0.23	0.34	0.40	0.77	0.95		
Сумма	99.47	99.19	99.46	99.22	99.13	99.77	99.30	98.94	99.28	98.97		
Т, млн. лет	281	261	274	268	271	270	273	259	265	261		
ΔТ, млн. лет	24	22	23	20	20	20	24	22	25	25		

Таблица 2.2. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита K-244 Table 2.2. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-244

Примечание: * – нумерация точек в зонах I и II кристалла согласно илл. 15.

из 100 анализов, радиально распределенных по зерну и представляющих как его центр, так и периферию. На рис. 2.6, а представлено распределение РЗЭ (Sun, 1982) в монаците К-244; видно, что кристалл характеризуется значительным обогащением LREE и ярко выраженной отрицательной Eu-аномалией, последнее типично для монацита из гранитоидов (Williams et al., 2007).

Содержание LREE (0.72–0.79), HREE (0.031– 0.044) и Y (0.008–0.023 ат./ф.ед.) мало различается по зонам (рис. 2.6); соотношение La/Nd лежит в интервале 1.2–1.5 и несколько понижается от центра к периферии кристалла. Содержания Th (0.10–0.20) и U (0.005–0.012 ат./ф.ед.) повышены и изменяются взаимно-пропорционально; в их распределении по кристаллу наиболее значимо выражена зональность (рис. 2.6); контраст BSE-изображения в первую очередь связан с различиями по содержанию Th: 0.10–0.16 ат./ф.ед. в центральной зоне и 0.14– 0.20 ат./ф.ед. на периферии.

Вхождение в структуру монацита четырехвалентных примесей U и Th требует компенсации их избыточного заряда, что может осуществляться ионами Ca и Si. Представляется, что вклад Са в зарядовую компенсацию примесей U и Th в монаците К-244 – незначителен ввиду невысокого содержания Са (0.01-0.04 ат./ф.ед.). Отмечено, что содержание Са существенно различается для зон I и II, но остается практически постоянным в пределах каждой из них - 0.04 и 0.01 ат./ф.ед., соответственно. В высоко-ториевой периферийной зоне II содержание Са понижено, а в низко-ториевой центральной зоне I напротив - повышено, т.е. чералитовый тип замещения (2LREE³⁺ ↔ $Th^{4+}(U^{4+}) + Ca^{2+})$ в данном образце носит второстепенный характер. Напротив содержание Si достигает 0.22 ат./ф.ед. и изменяется прямо-пропорционально содержанию Th (U) и обратно-пропорционально Р (рис. 2.7), что явно указывает на преобладание в монаците К-244 хаттонитового типа изоморфизма (LREE³⁺ + P⁵⁺ \leftrightarrow Th⁴⁺ (U⁴⁺) + Si⁴⁺).



Рис. 2.6. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, (а) и соотношение содержаний U, Y, LREE, La/Nd и Th (б) в монаците К-244. Пунктиром выделены зоны I и II

Fig. 2.6. Chemical composition of monazite (sample K-244, Ilmenskiye Mountains, the Urals)

В центральной зоне I состав образца может быть описан как $[LREE_{0.90-x} (Th,U)_x Ca_{0.04} Y_{0.02} HREE_{0.04}](P_{1-x}, Si_x)O_4$ (здесь LREE=Ce, La, Nd, Pr, HREE=Sm, Gd, Dy, x=0.08–0.14), а на периферии как $[LREE_{0.92-x} (Th,U)_x Ca_{0.02} Y_{0.02} HREE_{0.04}]$ (P_{1-x} , Si_x)O_4 (здесь x=0.12–0.22).

Для всех исследованных точек кристалла удовлетворительно выполняется равенство содержаний (Th + U + Pb = Si + Ca) (рис. 2.7); параметр β = (Si + Ca)/(Th + U + Pb) составляет 0.96–1.03 как в центре кристалла, так и на периферии, и условие полной зарядовой компенсации примесей выполняется достаточно строго.



Рис. 2.7. Соотношение содержаний Са, Si, P, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монаците К-244. Штрихпунктир соответствует равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма; сплошная линия – равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si) при хаттонитовом типе

Fig. 2.7. Chemical composition of monazite (sample K-244, Ilmensky Mountains, the Urals)

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Монацит К-244 представляет собой редко встречающийся высокоториевый тип с доминирующим хаттонитовым изоморфизмом; в образце ярко выражена концентрическая зональность по составу и кристаллохимии U, Pb и Th, на основании чего нельзя исключать различие условий (времени?) кристаллизации зон; параметр β отклоняется от 1 менее чем на 5 % как в центре зерна, так и на его периферии, на основании чего Th-U-Pb-систему минерала можно предполагать замкнутой. Вследствие различия кристаллохимических характеристик зон монацита представляется более целесообразным проводить его датирование независимо для каждой из них.

2.2.3. Монацит Ильмено-Вишневогорского комплекса, Южный Урал

Исследовано пять зерен монацита К-193 размером до 150 мкм (илл. 16). В табл. 2.3 приведен химический состав зерен по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. І представлены вариации состава по данным для серии из 50 анализов, охватывающих различные участки в центре и на периферии кристаллов (илл. 16).

На рис. 2.8, а представлено распределение РЗЭ (Sun, 1982) в монаците К-193; видно, что кристалл характеризуется значительным обогащением LREE и ярко выраженной отрицательной Eu-аномалией.

Зерна существенно неоднородны по составу; выделяется как минимум три (I–III) зоны, различающиеся содержанием Th, U, Ca, Si и соотношением РЗЭ (рис. 2.8). В центральной части зерна Б (зона I) повышенно содержание Th (0.085– 0.155 ат./ф.ед.), в то время как содержание LREE и отношение La/Nd понижены. В зонах II–III содержание Th значительно снижено (0.05–0.08), корреляции с содержанием U не прослеживается.

Зоны II и III достаточно четко дискриминиру-

ются по соотношению U/(Ca + Si) (рис. 2.9), при этом зона II выделяется только на зерне B (точки 26–42); для этого зерна характерна пропорциональная связь концентраций радиоактивных элементов U (Th) и суммарного содержания элементов-компенсаторов их заряда (Ca + Si). Зона III выделяется как на кристалле A, так и на Б; для нее характерно постоянство содержания (Ca + Si) на уровне 0.08 ат./ф.ед. при значительных (от 0.003 до 0.009 ат./ф.ед.) вариациях концентрации U.

Вхождение в структуру монацита четырехвалентных примесей U и Th вызывает вхождение ионов Ca и Si, которые компенсируют их избыточный заряд. На рис. 2.10 представлены вариации содержаний (Th + U + Pb) и (Si + Ca), Ca, Si. Видно, что ни в одной из зон условие зарядовой компенсации примесей Th, U и Pb строго не выполняется: для всех зон в той или иной степени наблюдается недостаток (Th + U + Pb), и параметр $\beta = (Si + Ca)/(Th + U + Pb)$ отличен от 1. Вклады чералитового и хаттонитового типов изоморфизма близки по величине, но несколько

Onorra					Химич	неский о	состав*				
Оксид	7	9	10	13	14	15	16	17	20	21	22
ThO ₂	7.82	7.26	6.48	7.62	9.60	7.66	6.98	11.23	7.60	13.53	7.63
UO,	0.58	0.62	0.83	0.89	0.61	0.45	0.90	0.60	0.50	0.64	0.50
PbO	0.11	0.10	0.10	0.12	0.12	0.10	0.11	0.14	0.09	0.16	0.10
P ₂ O ₅	29.41	29.05	29.81	29.74	28.76	29.56	29.95	28.28	29.00	27.62	29.28
Ce ₂ O ₃	28.20	28.65	28.63	27.90	26.76	28.79	28.53	25.73	28.93	24.43	28.84
La ₂ O ₃	16.07	16.36	16.36	15.74	14.80	16.50	16.18	14.06	16.74	13.56	16.56
Pr ₂ O ₃	2.60	2.71	2.53	2.65	2.60	2.63	2.62	2.45	2.60	2.40	2.69
Nd ₂ O ₃	8.27	8.54	8.43	8.38	8.69	8.39	8.43	8.72	8.15	8.68	8.57
Sm ₂ O ₃	0.87	0.95	0.90	0.87	1.11	0.84	1.04	1.00	0.85	0.99	0.84
Gd ₂ O ₃	0.80	0.65	0.82	0.77	0.91	0.74	0.95	0.83	0.61	0.84	0.60
Dy ₂ O ₃	0.34	0.28	0.45	0.31	0.43	0.28	0.37	0.44	0.27	0.44	0.31
Er ₂ O ₃	0.07	0.10	0.14	0.10	0.17	0.11	0.14	0.15	0.08	0.15	0.12
Eu ₂ O ₃	0.11	0.13	0.12	0.12	0.11	0.07	0.08	0.13	0.04	0.18	0.09
Y ₂ O ₃	2.09	1.80	2.13	2.11	2.39	1.74	2.07	2.46	1.70	2.45	1.71
SiO ₂	0.78	0.89	0.58	0.67	1.17	0.76	0.61	1.52	0.89	1.88	0.89
CaO	1.23	1.09	1.33	1.44	1.51	1.21	1.36	1.51	1.11	1.55	1.12
Сумма	99.34	99.20	99.67	99.42	99.72	99.85	100.33	99.32	99.19	99.52	99.89
Т, млн. лет	271	244	257	267	246	261	262	254	244	250	256
ΔТ, млн. лет	33	32	32	30	28	34	31	27	33	24	33

Таблица 2.3. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита К-193 Table 2.3. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-193

Примечание. * - нумерация точек в зонах I, II и III кристаллов А-В согласно илл. 16.



Рис. 2.8. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, (а) и соотношение содержаний U, Y, La/Nd, HREE и Th (б) в монаците K-193

Fig. 2.8. Chemical composition of monazite (sample K-193, Ilmeno-Vishnevogorsky complex, the Urals)

различны в разных зонах, в частности, в зоне I доминирует хаттонитовый тип. Для всех трех зон кристаллов параметр β значимо отклоняется от 1: он составляет 1.06–1.19 в зонах I–II и 1.34–1.66 – в III, что отражает нарушение схем компенсации зарядов в зернах – нарушение замкнутости их Th-U-Pb-системы. Можно предполагать, что для зоны II на зерне В Th-U-Pb-система претерпела существенные нарушения; представляется обоснованным отбраковывать соответствующие точки при датировке. С учетом существенно различных кристаллохимических особенностей зон I и III можно предполагать различие условий эволюции (возраста?).

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Состав монацитов К-193 достаточно сложный, зерна – неоднородны;



Рис. 2.9. Соотношение концентраций (Са + Si) и U в монаците К-193

Fig. 2.9. Chemical composition of monazite (sample K-193, Ilmeno-Vishnevogorsky complex, the Urals)



Рис. 2.10. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монаците K-193. Штрих-пунктир соответствует равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма; сплошная линия – равенству (Th + U + Pb = Si) при хаттонитовом и точечная – равенству (Th + U + Pb = Ca) при чералитовом типе

Fig. 2.10. Chemical composition of monazite (sample K-193, Ilmeno-Vishnevogorsky complex, the Urals)

выделяется центральная зона, обогащенная Th, Y и HREE, с пониженным значением La/Nd с преобладающим хаттонитым изоморфизмом; существенное отклонение параметра β от 1 для этой зоны позволяет предполагать нарушение этих точек должны быть отбрако

2.2.4. Монацит гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал

Исследованы крупные индивиды монацита O3-2 (илл. 17), выделенные из жилы 1 Костоустовского участка в 4 км к юго-западу от пос. Oзерное, и O3-3 (илл. 19) из жилы гранитного пегматита «Ильменорутиловая» в 1 км к западносеверо-западнее жилы 1. В первой пробе кристаллы монацита размером до 1 см отмечаются совместно с ксенотимом, апатитом, аннитом и ильменитом (пегматитовая жила залегает в биотитовых гранитах Адуйского массива), во второй – размером до 0.8 см с ксенотимом, ильменорутилом и ильменитом. замкнутости Th-U-Pb-системы; высказано предположение о полихронности зерен. По-видимому, одно из зерен претерпело существенные изменения в составе – отклонение параметра β от 1 составляет для него 34–66 %. Представляется, что при выполнение датировок данные для этих точек должны быть отбракованы.

На илл. 17 представлено BSE-изображение обломка индивида монацита Oз-2, а также подробные BSE-карты его отдельных фрагментов. На BSE-изображениях наблюдается зональность, связанная с изменением среднего атомного номера соединения, в виде концентрических полос в центральной зоне образца (далее зона I); кроме того, в периферийных зонах (далее зона II) фиксируются множественные включения фаз ксенотима, брабантита и др. Анализ распределения элементов (илл. 7, 10, 17) показывает, что вариации яркости BSE-изображения в цент-

Таблица 2.4. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита O3-2 Table 2.4. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite Oz-2

0				X	имическ	ий соста	ı₿ [*]			
Оксид	2	6	15	17	19	27	30	47	64	73
ThO ₂	7.47	11.37	8.71	11.97	5.80	10.39	11.03	9.78	10.42	7.48
UO,	0.56	0.29	0.29	0.75	0.55	0.17	0.77	0.13	0.15	0.45
PbO	0.10	0.12	0.10	0.15	0.09	0.11	0.15	0.10	0.11	0.10
P ₂ O ₅	29.15	28.12	28.74	27.75	29.28	28.25	27.98	28.18	27.99	29.34
La ₂ O ₃	13.23	12.63	13.16	11.77	13.69	12.68	12.00	13.78	12.71	13.11
Ce ₂ O ₃	26.69	25.98	25.52	24.41	27.50	26.39	24.36	27.14	26.55	26.42
Pr ₂ O ₃	2.94	2.62	2.84	2.61	2.98	2.88	2.58	2.81	2.86	2.94
Nd ₂ O ₃	9.92	9.86	10.43	9.55	10.08	10.22	9.48	10.16	10.09	9.76
Sm ₂ O ₃	1.97	2.02	1.98	1.97	1.97	2.03	1.91	1.94	2.10	1.84
Eu ₂ O ₃	0.16	0.07	0.05	0.05	0.02	0.08	0.09	0.04	0.19	0.08
Gd ₂ O ₃	1.32	1.47	1.58	1.42	1.42	1.44	1.45	1.68	1.59	1.60
Tb ₂ O ₃	0.08	0.12	0.09	0.18	0.10	0.07	0.13	0.09	0.08	0.11
Dy ₂ O ₃	0.97	0.59	0.56	0.80	0.65	0.47	0.83	0.31	0.49	0.69
Ho ₂ O ₃	0.04	0.09	0.01	0.18	0.11	0.10	0.16	0.00	0.05	0.06
SiO ₂	0.84	1.35	1.09	1.61	0.59	1.15	1.46	1.21	1.30	0.85
Y ₂ O ₃	3.19	1.72	2.60	3.18	2.71	1.22	3.31	1.05	1.20	3.01
CaO	1.02	1.14	0.92	1.11	0.85	1.10	1.11	0.95	0.97	0.95
Er ₂ O ₃	0.32	0.06	0.03	0.19	0.19	0.00	0.14	0.00	0.00	0.17
Сумма	99.97	99.61	98.67	99.64	98.60	98.76	98.94	99.34	98.85	98.95
Т, млн. лет	250	234	242	250	267	242	258	241	243	254
ΔТ, млн. лет	33	21	24	19	27	23	20	24	23	24

Примечание. * – точки 2, 17, 19, 30, 73 соответствуют центральной зоне I кристалла и 6, 15, 27, 47, 64 – периферической зоны II. ральной части кристалла обусловлены, в основном, вариациями распределения Th и в меньшей степени U и Pb; картина зональности совпадает с таковой для Ce – обеднение по Th, U и Pb соответствует обогащению по Ce; концентрической зональности по Y не наблюдается. В периферической области кристалла на распределении элементов Y, U, Ce наблюдаются участки сложной формы, не проявляющиеся ни на BSE-изображении, ни на карте распределения Th. Периферийная область по сравнению с центральной существенно обеднена Y, U и напротив обогащена Ce.

Известно (Cressey et al., 1999; Spear, Pyle, 2002; Williams et al., 2006), что в монацитах встречаются различные типы зональности в распределении Th, U, Ce, La, Y и Ca: для магматических проб типична концентрическая зональность, особенно четко проявляющаяся по Th и отражающая эволюцию состава расплава и композиционного равновесия с кристаллизующимся минералом; секториальная зональность возникает изза преимущественного обогащения некоторыми элементами (РЗЭ и др.) той или иной поверхности роста кристалла. Наличие зональности концентрического типа в центральной области адуйского монацита не противоречит представлениям об его генезисе; зональность сложной формы на периферии кристалла характерна для проб, измененных под действием термохимических процессов – рекристаллизации минерала или его растворения-осаждения (Williams et al., 2006). Наличие большого числа включений на периферии образца и их отсутствие в центре, повидимому, свидетельствует о факте вторичных изменений периферической области.

На илл. 18 представлены типичные рельефы поверхности (трехмерные, псевдо-объемные изображения), полученные с использованием растровой электронной микроскопии для монацита Оз-2 в исходном состоянии и после облучения высокоэнергетическими ионами гелия; наглядно видно различие между исходной и радиационно-поврежденной поверхностями минерала. На илл. 18 также демонстриру-

Таблица 2.5. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита Оз-3

		Химический состав*											
Оксид	9	18	23	25	28	31	36	43	82	84			
ThO ₂	6.43	6.32	5.63	7.41	7.59	7.71	6.32	7.94	7.07	7.31			
UO,	0.26	0.29	0.28	0.41	0.38	0.45	0.32	0.37	0.06	0.06			
PbO	0.07	0.07	0.07	0.09	0.10	0.10	0.08	0.10	0.08	0.08			
P ₂ O ₅	27.94	28.24	28.26	28.28	28.36	27.68	27.82	27.61	26.93	26.46			
La ₂ O ₃	15.40	16.03	15.94	13.72	13.66	13.74	15.51	13.53	13.69	13.88			
Ce ₂ O ₃	29.71	29.44	29.67	27.67	28.06	27.10	28.91	27.85	28.88	28.93			
Pr ₂ O ₃	2.79	2.65	2.88	2.94	2.76	2.72	2.68	2.84	2.98	2.92			
Nd ₂ O ₃	9.10	9.06	9.09	9.84	9.87	9.91	9.39	10.17	10.45	10.13			
Sm ₂ O ₃	1.51	1.46	1.53	1.73	1.65	1.79	1.45	1.73	1.94	1.80			
Gd ₂ O ₃	1.05	1.06	1.13	1.23	1.19	1.30	1.07	1.20	1.24	1.25			
Tb ₂ O ₃	0.04	0.05	0.02	0.05	0.03	0.13	0.07	0.08	0.00	0.01			
Dy ₂ O ₃	0.46	0.56	0.50	0.76	0.63	0.72	0.54	0.60	0.36	0.32			
Ho ₂ O ₃	0.05	0.03	0.02	0.10	0.09	0.07	0.11	0.13	0.04	0.00			
Er ₂ O ₃	0.13	0.07	0.11	0.22	0.16	0.18	0.13	0.11	0.00	0.00			
Y ₂ O ₃	2.22	2.29	2.37	3.20	3.15	3.43	2.53	2.90	0.73	0.83			
SiO ₂	1.03	1.04	0.89	1.11	1.12	1.08	0.99	1.21	0.76	0.96			
CaO	0.71	0.87	0.82	0.77	0.79	0.88	0.89	0.74	0.85	0.73			
SO ₃	0.01	0.06	0.06	0.01	0.00	0.02	0.09	0.00	0.00	0.00			
Сумма	98.92	99.59	99.28	99.52	99.59	99.01	98.89	99.10	96.04	95.68			
Т, млн. лет	240	231	242	257	263	255	247	259	258	266			
Δ T, млн. лет	28	28	30	25	25	24	28	25	31	31			

Table 2.5. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite Oz-3

Примечание. * – точки 9, 18, 23, 36 соответствуют зоне I; 25, 28, 31, 43 – зоне II и 82, 84 – зоне III зоне кристалла.



Рис. 2.11. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, в монацитах Оз-2,-3 (а,б) Fig. 2.11. REE distribution pattern for monazite (samples Oz-2, 3, Aduiskii massif, the Urals)

ется влияние на минерал лазерного импульсного пучка с мощностью 0.45 и 0.9 мДж (YAG:Ndлазер, размер кратера 50 мкм); видно, что после облучения значительно изменяются и термодинамические характеристики пробы – эффективность ее испарения под действием лазера: параметры кратера (его форма и размеры) в исходном и облученном образцах различны. Можно заключить, что процессы, развивающиеся при воздействии лазера на поверхность образца, зависят не только от плотности энергии на пробе, но и от состояния радиационного разупорядочения поверхности.

На илл. 19 представлено BSE-изображение обломка индивида монацита Oз-3; на илл. 20 показаны карты распределения элементов Th, Y, Ce и Pb в его центральной части. На BSE-изображениях зональность не наблюдается, однако она явно видна на картах распределения Th и Y: выделяется низкоториевая низкоиттриевая зона I, высокоториевая высокоиттриевая зона II; при этом обе зоны имеют полосчатую структуру; в зоне II выделяются отдельные фрагменты практически с нулевым содержанием Y (зона III).

В табл. 2.4–2.5 приведен химический состав двух кристаллов монацитов Оз-2, 3 по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I представлены вариации их состава по данным для серий из 93 и 80 анализов, представляющих как центр, так и периферию кристаллов Оз-2, 3, соответственно.

На рис. 2.11, а представлено распределение РЗЭ (Sun, 1982) в монаците Оз-2; видно, что кристалл характеризуется значительным обогащением LREE и ярко выраженной отрицательной Eu-аномалией.

В центральной зоне I монацита Оз-2 содержание LREE составляет 0.66–0.76, а на периферии в зоне II – 0.71–0.82 ат./ф.ед.; при этом доля каждого из легких лантаноидов практически постоянна и составляет порядка 0.54, 0.26 и 0.20 для Се, La и Nd, соответственно. Содержание HREE достаточно высокое – 0.05–0.07 ат./ф. ед.; заметим, что, как правило, в монацитах различного генезиса оно не выше 0.02 ат./ф.ед. (Spear, Pyle, 2002; Heinrich et al., 1997); зональности в распределении HREE не наблюдается. Содержание Y значимо варьирует по образцу: в центральной зоне I кристалла оно достаточно высокое – до 0.08 ат./ф.ед., а на периферии – не выше 0.04 ат./ф.ед., фиксируется пропорциональная связь содержания Y и U; заметим, что обычно концентрация Y в монацитах не выше 0.10 ат./ф.ед. (Heinrich et al., 1997).

Содержание Th в монаците O3-2 меняется в достаточно широких пределах – от 0.04 до 0.12 ат./ф.ед.; вариации наблюдаются как в центральной зоне кристалла, так и на периферии. Известно (Williams et al., 2006), что высокие содержания Th (до 0.15 ат./ф.ед.) типичны для монацитов из гранитоидов. В отличие от Th содержание U существенно различно по зонам: в центре – 0.004–0.007, а на периферии оно понижено до 0.002 ат./ф.ед. При этом внутри зон имеет место корреляция содержаний Th и U, а на периферии коррелируют Y и Th (рис. 2.12).

Во всех точках монацита Оз-2 приближенно сохраняется равенство суммарных содержаний (Th + U + Pb) и (Si + Ca) (рис. 2.11). Исходя из схем изоморфизма 2LREE³⁺→Th⁴⁺(U⁴⁺)+Ca²⁺ и $LREE^{3+}+P^{5+} \rightarrow Th^{4+}(U^{4+})+Si^{4+}$, можно предположить, что в этом монаците реализуются замещения катионов Th и U как чералитового, так и хаттонитового типа, причем их вклады соизмеримы. При этом фиксируется ряд различий в изоморфизме для центральной и периферической зон. В первой содержание Са практически постоянно, а содержания Si и (Th + U + Pb) пропорциональны, т.е. компенсация избыточного заряда Th в этой зоне обеспечиваются, в основном, вхождением примеси Si. Напротив, в периферической зоне концентрация Si менее свя-



Рис. 2.12. Соотношение содержаний (Ce+La+Nd), Y и U и соотношение U, Y и Th в монаците O3-2. I, II – центральная зона и периферия кристалла





Рис. 2.13. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах O3-2 и O3-3 (a, б). 1, 2 – центральная зона I и периферия II кристалла O3-2; пунктир – зоны I и II–III кристалла O3-3 Fig. 2.13. Chemical composition of monazite (samples Oz-2, 3, Aduiskii massif, the Urals)



Рис. 2.14. Вариации содержания U, Y, LREE и отношения La/Nd в зависимости от содержания Th в монаците O3-3. Залитые круги – зоны I–II, незалитые – зона III

Fig. 2.14. U, Y, LREE, La/Nd vs. Th, in monazite (sample Oz-3, Aduiskii massif, the Urals)

зана с концентрацией Th, и вариации последней в большей степени скоррелированы с вариациями содержания Са. Это указывает на различие схем изоморфизма (условий образованияпреобразования?) центральной и периферических зон кристалла. Представляются более корректным проведение независимых датировок центральной зоны и периферии монацита Оз-2. Для адуйского монацита Оз-2 установлено, что в 84 проанализированных точках из 100 отношение в составляет 0.95-1.05 (т.е. отклонение от 1 не превышает 5 %) и лишь в 18 точках на периферии кристалла и в его центре оно равно 0.90-0.95 и 1.05-1.10, соответственно. Эти данные свидетельствуют о малой степени нарушения замкнутости Th-U-Pb-системы минерала. Можно предполагать, что отбраковка указанных 18 точек при определении возраста кристалла может повысить надежность и корректность его определения.

На рис. 2.11, б представлено распределение РЗЭ в алуйском монашите Оз-3: кристалл характеризуется значительным обогащением LREE и ярко выраженной отрицательной Eu-аномалией. Для кристалла типична значительная композиционная гетерогенность, выделяется три зоны (I-III), различающихся соотношением компонентов (U, Y, соотношение La/Nd и др.). Содержание LREE в зонах I и III составляет 0.82-0.87, а в зоне II – 0.77–0.82 ат./ф.ед. (рис. 2.14). Обращает на себя внимание значимое различие отношения La/Nd в зоне I и в зонах II-III - 1.7-1.8 и 1.4, соответственно. Содержание HREE в образце достаточно высокое - 0.04-0.05 в зоне I и 0.05-0.06 в зонах II и III. Содержание У варьирует в широких пределах от 0.01-0.03 в зоне III до 0.05 в зоне I и 0.06-0.08 ат./ф.ед. в зоне II. Имеет место выраженная корреляция содержания Y и U как в целом по образцу, так и внутри каждой из перечисленных зон. Содержание Th - 0.05-006 в зоне I, 0.06-0.08 в зоне III и 0.07-0.09 ат./ф.ед. в зоне II. Содержание U резко изменяется от зоны к зоне и составляет 0.001 в зоне III, 0.002-0.003 – в зоне I и 0.003-0.004 ат./ф.ед. в зоне II. Отметим, что в зоне I фиксируется S (до 0.0025 ат./ф.ед.), в зоне II ее содержание не превышает 0.0010 ат./ф.ед. Химический состав зон II и III монацита Оз-3 подобны центральной и периферическим зонам монацита Оз-2.

На рис. 2.13 представлены данные по соотношению содержания Ca, Si, (Si+Ca) и (Th+U+Pb)в монаците Оз-3, которые позволяют предполагать, что зарядовая компенсация четырехвалентных примесей Th и U осуществляется преимущественно по хаттонитовому типу (имеет место корреляция концентраций Si и (Th+U+Pb+S)); содержание Са в образце примерно постоянно (0.03-0.04 ат./ф.ед.). Фиксируется различие зон I и II-III по степени выполнения условия зарядовой компенсации: параметр β составляет для нее 1.15-1.27, тогда как для зон II и III – 1.02–1.12. Избыточное содержание (Si+Ca) может быть следствием частичной потери Pb в зоне I; однако нельзя исключать и присутствие F (или Cl), с которыми может быть связано избыточное содержание Si.

Полученные данные по химическому составу и особенностям изоморфизма в монаците Оз-3 позволяют предполагать различие условий образования зонального кристалла. Представляется, что при датировании кристалла точки со значениями параметра β более 1.05 должны быть отбракованы.

2.2.5. Монацит гранитоидов Джабыкского массива, Южный Урал

Изучены монациты размером 200–300 мкм из двуслюдяного (проба Е-4333) и биотитового (проба К-1061) гранитов Джабыкского плутона; зерна «распылены» по всей матрице гранитоидов. Оптически выявляется сложная зональность зерен, фазовые включения не фиксируются. На илл. 21 представлены BSE-изображения зерен монацитов К-1061 и Е-4333. В зерне Е-4333 проявляется концентрическая зональность, которая обусловлена вариациями содержания Th (в центральной темной области – порядка 1, в более светлых областях – до 7 мас. % ThO₂); в зернах К-1061 также наблюдается зональность по содержанию Th – оно увеличивается от центра кристаллов к краям от 3 до 10 мас. %.

В табл. 2.6–2.7 приведен химический состав зерен монацитов К-1061 и Е-4333 по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I представлены вариации их состава по данным для серии из 59 и 44 микрозондовых анализов, охватывающих все зоны кристаллов К-1061 и Е-4333.



Рис. 2.15, а. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, в монаците E-4333

Fig. 2.15, a. REE distribution pattern for monazite E-4333 (Dzhabyksky massif, the Urals)

На рис. 2.15, а представлено распределение РЗЭ (Sun, 1982) в монаците E-4333; видно, что кристалл характеризуется значительным обогащением LREE и ярко выраженной отрицательной Eu-аномалией. Выраженной зональности в распределении элементов по кристаллам K-1061 и E-4333 не выявлено. Оба монацита относятся к цериевым разновидностям и отличаются пере-

Таблица 2.6. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита K-1061 Table 2.6. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-1061

	1									
Оконч				X	имическ	ий соста	ıb*			
Оксид	6	12	16	19	20	28	32	33	49	57
ThO ₂	8.79	4.34	5.74	4.94	7.88	4.09	5.72	3.75	5.59	5.30
UO ₂	0.71	0.16	0.15	0.33	0.23	0.18	0.16	0.14	0.20	0.23
PbO	0.13	0.05	0.08	0.06	0.10	0.04	0.07	0.04	0.07	0.05
P_2O_5	29.53	28.81	28.38	28.06	27.57	29.46	29.09	29.25	28.89	29.15
Ce ₂ O ₃	26.99	31.58	31.36	30.86	29.73	31.49	31.17	32.12	31.32	30.90
La ₂ O ₃	14.79	16.83	15.56	17.73	14.64	17.14	15.83	17.06	16.72	16.81
Pr ₂ O ₃	2.58	3.04	3.11	3.01	3.08	3.02	3.13	3.05	2.90	2.94
Nd ₂ O ₃	8.74	9.84	10.45	9.53	10.43	9.92	10.14	9.99	10.08	9.91
Sm_2O_3	1.20	0.96	1.31	1.06	1.55	0.91	1.40	1.03	1.05	1.03
Gd ₂ O ₃	0.99	0.53	0.89	0.69	0.89	0.71	0.75	0.42	0.49	0.47
Dy ₂ O ₃	0.52	0.08	0.20	0.23	0.22	0.16	0.11	0.11	0.06	0.14
Y ₂ O ₃	2.24	0.71	0.61	0.91	0.78	0.80	0.57	0.60	0.38	0.54
SiO ₂	0.50	0.58	0.81	0.78	1.14	0.56	0.85	0.57	0.97	0.72
CaO	1.69	0.93	0.57	0.86	0.71	0.81	0.55	0.63	0.61	1.11
Сумма	99.39	98.44	99.22	99.06	98.95	99.29	99.53	98.74	99.31	99.29
Т, млн. лет	274	242	286	224	278	213	278	239	247	191
ΔT , млн. лет	29	54	47	44	36	54	47	62	46	45

Примечание. * – точки 12, 19, 28, 33, 49 соответствуют центральной зоне кристалла; 6, 16, 20, 32, 57 – периферической.



Рис. 2.15, б, в. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах К-1061 и Е-4333 Fig. 2.15, б, в. Chemical composition of monazite (samples K-1061, Е-4333, Dzhabyksky massif, the Urals)

Таблица 2.7. Химический состав (мас. %) в точка	х и значения возраста (м	млн. лет) монацита Е-4333
Table 2.7. Chemical composition (wt. %) and age (M	(a) of monazite E-4333	

Околя	Химический состав									
Оксид	13	21	22	25	30	31	32	39	40	44
ThO ₂	5.10	5.90	7.85	6.64	5.85	5.97	5.81	6.47	6.36	5.88
UO ₂	0.33	0.39	0.59	0.43	0.35	0.36	0.35	0.40	0.41	0.39
PbO	0.07	0.08	0.11	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
P_2O_5	29.20	28.56	28.42	28.36	28.78	28.61	28.70	28.59	28.78	28.94
Ce ₂ O ₃	29.87	30.01	28.75	29.35	29.86	29.42	29.73	29.48	29.64	30.11
La ₂ O ₃	17.30	16.81	16.02	16.67	16.90	17.05	17.16	16.70	16.47	16.74
Pr ₂ O ₃	2.90	2.91	2.84	2.72	2.75	2.73	2.75	2.86	2.77	2.86
Nd ₂ O ₃	9.53	9.75	9.43	9.54	9.56	9.68	9.54	9.61	9.56	9.53
Sm ₂ O ₃	1.14	1.19	1.00	1.11	1.17	1.33	1.24	1.16	1.30	1.15
Gd ₂ O ₃	0.87	0.67	0.66	0.97	1.02	0.86	0.80	0.82	1.00	0.85
Dy ₂ O ₃	0.22	0.29	0.30	0.29	0.28	0.32	0.19	0.29	0.18	0.17
Eu ₂ O ₃	0.03	0.04	0.08	0.11	0.13	0.10	0.13	0.06	0.08	0.05
Y_2O_3	1.02	1.04	1.04	1.08	1.02	1.03	1.00	1.03	1.05	1.01
SiO ₂	0.69	0.98	1.22	1.10	1.00	1.05	0.99	1.06	1.04	1.00
CaO	0.83	0.76	0.88	0.82	0.72	0.74	0.73	0.79	0.83	0.74
SO ₃	0.24	0.19	0.11	0.21	0.19	0.20	0.18	0.19	0.22	0.19
Сумма	99.41	99.64	99.41	99.53	99.66	99.60	99.39	99.62	99.82	99.68
Т, млн. лет	260	260	273	268	270	264	258	259	255	252
ΔТ, млн. лет	45	40	33	38	42	41	42	38	38	40

менным составом со значительными вариациями по Th, U, P3Э и др., что может быть следствием их вторичных изменений. Содержание Y и легких (La, Ce, Pr, Nd, Sm) лантаноидов до 0.05 и 0.90 ат./ф.ед.; содержания Ca и U – до 0.08 и 0.01 ат./ф.ед.; соотношение La/Nd составляет 1.60 и 1.97 в монацитах K-1061 и E-4333, соответственно.

На рис. 2.13, б большинство аналитических точек кристалла K-1061 лежат на линии, соответствующей равенству суммарных содержаний примесей (Si+Ca) и (Th+U+Pb); для них значение параметра β составляет 1.00–1.07, что позволяет говорить о замкнутости Th-U-Pb-системы;

представляется, что при датировании точки со значениями β>1.07 должны быть отбракованы.

На рис. 2.15, в аналитические точки, представляющих зерно Е-4333, достаточно значимо отклоняется от линии, соответствующей равенству суммарных содержаний примесей (Si+Ca) и (Th+U+Pb); для этих точек значение параметра β составляет 1.11–1.26, что позволяет говорить о нарушении в них замкнутости Th-U-Pb-системы (в остальных точках значение β более 1.4). Представляется, что при датировании точки из краевых областей со значениями β >1.05 должны быть отбракованы.

2.2.6. Монацит Тараташского массива, Южный Урал

Изучены зерна акцессорных монацитов из биотит-амфибол-плагиоклазового пегматита, залегающего среди гранитизированных метаморфических пород (проба К-1366б), и из очковых гнейсов (К-1417) Тараташского массива (илл. 22–24). Зерна монацита К-1366б имеют короткопризматический габитус с размером до 200–300 мкм по удлинению. На илл. 23 представлен центральный участок зерна в рентгеновском характеристическом излучении Th M_a , Y L_a , U M_β , Pb M_a и Ce L_a -линии; наблюдается секториальная зональность с «ядром» в левой части. Зерна монацита К-1417 не имеют кристаллографической огранки; в отдельных зернах хорошо проявлена спайность; размер индивидов достигает 400–500 мкм по удлинению. На илл. 24 представлено BSE-изображение зерен монацита К-1417, зональность не выявлена.

Таблица 2.8. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита К-1366б Table 2.8. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-1366б

Оконд				X	имическ	ий соста	і в [*]			
Оксид	1	7	12	14	30	37	39	41	46	48
ThO ₂	12.67	12.66	10.24	10.47	10.79	12.38	10.71	11.62	11.55	12.94
UO ₂	0.31	0.34	0.29	0.14	0.29	0.31	0.29	0.29	0.11	0.38
PbO	1.20	1.18	0.96	0.93	1.03	1.15	1.01	1.08	1.03	1.24
P_2O_5	26.69	27.21	28.02	27.31	27.67	27.17	27.56	27.35	27.42	26.83
Ce ₂ O ₃	26.47	26.34	27.66	28.34	27.32	26.48	27.56	26.93	27.66	26.22
La ₂ O ₃	15.53	14.63	15.52	15.89	15.52	14.67	16.25	15.64	15.41	14.88
Pr ₂ O ₃	2.53	2.62	2.62	2.66	2.67	2.53	2.50	2.52	2.47	2.40
Nd ₂ O ₃	8.62	8.87	8.92	9.14	9.12	8.87	8.64	8.51	9.08	8.64
Sm_2O_3	0.97	0.97	0.92	1.02	1.04	1.06	0.93	0.90	0.99	0.97
Gd_2O_3	0.67	0.53	0.69	0.64	0.76	0.60	0.58	0.65	0.47	0.73
Dy ₂ O ₃	0.15	0.17	0.14	0.08	0.23	0.16	0.14	0.17	0.02	0.17
Y_2O_3	0.61	0.70	0.67	0.24	0.70	0.67	0.60	0.62	0.23	0.72
SiO ₂	2.05	1.95	1.50	1.85	1.59	1.93	1.68	1.83	1.83	2.14
CaO	1.15	1.21	1.10	0.78	1.12	1.17	1.05	1.13	1.06	1.17
Сумма	99.62	99.40	99.25	99.50	99.85	99.16	99.49	99.25	99.32	99.42
Т, млн. лет	1965	1930	1929	1922	1969	1928	1948	1931	1944	1948
Δ T, млн. лет	90	88	92	95	93	89	92	90	94	87

Примечание. * – нумерация точек на зерне согласно илл. 22.



Рис. 2.16. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах К-1366б (a) и К-1417 (б) Fig. 2.16. Chemical composition of monazite (samples K-13666, K-1417, Taratashsky massif, the Urals)

Оконд				ав						
Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ThO ₂	4.74	5.26	4.35	4.14	4.73	5.81	5.30	5.30	4.69	4.36
UO ₂	0.08	0.10	0.09	0.10	0.07	0.09	0.11	0.10	0.10	0.10
PbO	0.44	0.47	0.40	0.37	0.43	0.52	0.48	0.48	0.43	0.40
P_2O_5	29.03	28.76	29.30	29.24	29.63	29.05	28.96	29.03	29.02	29.28
Ce ₂ O ₃	31.10	30.57	30.98	31.11	31.22	30.82	30.71	30.55	30.91	31.17
La ₂ O ₃	16.15	16.83	16.00	16.62	16.42	16.84	16.31	16.61	15.73	16.35
Pr ₂ O ₃	2.91	2.90	3.03	3.03	2.84	2.90	2.90	2.90	3.15	3.00
Nd ₂ O ₃	10.42	10.33	10.79	10.67	10.40	10.10	10.58	10.34	10.69	10.73
Sm ₂ O ₃	1.11	1.14	1.15	1.17	0.95	1.09	1.09	1.06	0.91	1.11
Gd ₂ O ₃	0.88	0.69	0.72	0.78	0.68	0.60	0.74	0.69	0.82	0.84
Dy ₂ O ₃	0.19	0.14	0.24	0.14	0.17	0.13	0.19	0.21	0.23	0.06
Y ₂ O ₃	0.81	0.82	0.94	0.94	0.60	0.60	0.86	0.84	0.93	0.94
SiO ₂	0.67	0.89	0.65	0.62	0.62	0.88	0.83	0.92	0.73	0.66
CaO	0.58	0.52	0.53	0.55	0.63	0.63	0.57	0.51	0.55	0.51
Сумма	99.12	99.42	99.19	99.48	99.38	100.05	99.63	99.54	98.90	99.51
Т, млн. лет	1969	1915	1929	1875	1931	1912	1924	1920	1933	1969
ΔТ, млн. лет	127	119	129	129	126	115	118	119	125	127

Таблица 2.9. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита К-1417 Table 2.9. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-1417

Примечание. * – нумерация точек на зерне согласно илл. 24.

В табл. 2.8–2.9 приведен химический состав зерен монацитов К-1366б, 1417 по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I представлены вариации состава по данным для серий из 62 и 95 анализов, представляющих как центр, так и периферию зерен К-1366б и К-1417, соответственно.

Состав образцов типичен для природных монацитов, причем не выявлено каких-либо зон, принципиально отличающихся по примесному составу и схемам изоморфизма. В монаците К-1366б содержание LREE составляет 0.77-0.82, Y - 0.005-0.016, HREE - 0.020-0.027, Th - 0.09-0.12 и U - 0.001-0.003 ат./ф.ед., причем последнее несколько увеличивается с ростом содержания Th. Доля Ce/LREE составляет 0.50-0.51, для La эта величина – 0.28–0.30, для Nd – 0.15–0.17, для Pr – 0.04–0.05; отношение La/Nd – 1.64–1.94. Во всех исследованных точках монацита К-1366б строго выполняется условие полной зарядовой компенсации примесей с близкими по величине вкладами хаттонитовой и чералитовой схем изоморфизма. На рис. 2.16, а практически все аналитические точки с точностью до погрешности ложатся на линию, соответствующую равенству суммарных содержаний (Si+Ca) и (Th+U+Pb), и значение параметра β не отклоняется от 1 более чем на 2 %. Это позволяет говорить о замкнутости Th-U-Pb-системы минерала.

В монаците К-1417 содержание LREE несколько выше, чем в К-1366б и составляет 0.81-0.89, Y - 0.008-0.024, HREE - 0.017-0.034 ат./ф.ед.; напротив, содержание Th несколько ниже чем в К-1366б и составляет 0.03-0.10, U — 0.0005—0.0015 ат./ф.ед. и для отдельных точек 0.0020-0.0040. Отношение La/Nd - 1.49-1.89. Компенсация заряда гетеровалентных примесей Th и U осуществляется как по чералитовой, так и по хаттонитовой схемам с преобладанием последней в монаците К-1417: содержание Si и Th изменяется синхронно от 0.03 до 0.10 ат./ф.ед., в то время как содержание Са практически постоянно и составляет от 0.02 до 0.03 ат./ф.ед. для всей области содержаний Th. Отмечено, что на рис. 2.16, б практически все аналитические точки ложатся несколько выше линии, соответствующей равенству суммарных содержаний (Si+Ca) и (Th+U+Pb); значение параметра β составляет 1.04-1.16, причем для половины точек его отклонения от 1 превышают 10 %. Этот результат указывает на возможные потери радиогенного Рb в отдельных зонах зерна К-1417 в отличии от зерна а К-1366б, в котором условие зарядовой компенсации примесей выполняется достаточно строго, что позволяет предполагать замкнутость его Th-U-Pb-системы. Представляется, что при датировании зерна К-1417 точки с повышенным значением параметра β должны быть отбракованы.

2.2.7. Монацит кислых гнейсов Заангарья, Енисейский кряж

В кислых гнейсах из района среднего-нижнего течения р. Гаревки, правого притока р. Енисей, монацит (проба 9-05) слагает акцессорную вкрапленность и образует короткопризматические индивиды (до 100 мкм) с коронарными структурами (илл. 25), сложенными апатитом (рис. 1.6), обогащенным РЗЭ; последнее свидетельствует о возможном замещении монацита. Детальное описание геологического строения Гаревского участка приведено в работе (Лиханов и др., 2009).

Известно, что коронарные структуры возникают, в частности, при гидротермальном изменении монацита – его частичном замещении апатитом, алланитом, эпидотом по периферии кристалла (Finger et al., 1998). В цитированной работе показано, что элементы REE, Y, Th, U, P, содержащиеся в монаците, консервируются короной, потери Pb в неизмененной части монацита малы, благодаря чему Th-U-Pb система практически сохраняется. Отметим, что в работе (Lanzirotti, Hanson, 1996), напротив, установлен факт дискордантных возрастов, свидетельствующий о значительных потерях радиогенного Pb при замещении монацита апатитом в процессе изменения пород. В работах (Hawkins, Bowring, 1997, 1999; Fitzsimons et al., 1997) причиной обрастания монацита названы магматические флюиды.

В табл. 2.10 приведен химический состав зерна монацита 9-05 по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I (прил. I) представлены вариации состава по данным для серии из 53 анализов, представляющих как его центр, так и периферию.

Зональности в распределении элементов



Рис. 2.17. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита 9-05

Fig. 2.17. Chemical composition of monazite (sample 9-05)

в зернах не выявлено. Содержание LREE в зернах составляет 0.79-0.88 ат./ф.ед.: соотношение La/Nd – 1.2–1.3; содержание HREE – 0.035-0.063; Y - 0.005-0.045; Th - 0.03-0.05, U – 0.004–0.008 ат./ф.ед.; корреляции содержания U и Th (Y и Th) не прослеживается. Содержание Са и Si составляет 0.04-0.06 и менее 0.02 ат./ф.ед., что указывает на преобладание чералитового типа замещения над хаттонитовым (на рис. 2.17 точки ложатся на линию, соответствующую равенству содержаний примесей при чералитово типе изоморфизма Th и U). Фиксируется значительный избыток суммарного содержания (Si+Ca) над (Th+U+Pb), вследствие чего параметр β существенно отличен от 1 и составляет 1.13-1.63(!). Можно предполагать, что избыточное содержание Si обусловлено наличием в образцах F с замещением типа $PO_4^{3-} \leftrightarrow SiO_2^{2-} + F^-$ (Baldwin et al., 2006; Williams et al., 2007). Присутствие F может быть связано с замещением монацита апатитом, что согласуется с наличием коронарных апатитовых структур. Исходя из формального критерия, при датировании зерна точки со значениями β>1.05 должны быть отбракованы,

Таблица 2.10. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита 9-05 Table 2.10. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite 9-05

Околд					Хими	ческий	состав				
Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ThO ₂	4.86	4.98	4.68	4.63	4.42	3.87	4.26	3.85	3.93	4.00	3.79
UO ₂	0.47	0.49	0.46	0.48	0.42	0.44	0.49	0.41	0.43	0.48	0.47
PbO	0.22	0.22	0.20	0.22	0.19	0.18	0.21	0.17	0.18	0.18	0.18
P ₂ O ₅	30.10	29.55	29.87	30.04	31.47	30.01	30.13	30.04	29.97	29.79	29.82
Ce ₂ O ₃	27.63	27.60	27.79	27.89	26.34	29.92	29.20	30.05	30.12	29.56	29.96
La ₂ O ₃	13.74	13.90	13.99	13.66	13.34	14.71	14.24	14.95	14.64	14.84	14.61
Pr ₂ O ₃	3.11	2.89	3.11	2.96	2.85	3.17	3.13	3.24	3.37	3.33	3.15
Nd ₂ O ₃	11.21	11.10	11.18	11.32	11.07	11.99	12.20	12.16	11.81	12.04	12.22
Sm ₂ O ₃	1.85	1.80	1.83	1.78	1.67	1.76	1.92	1.94	1.87	1.86	1.88
Gd ₂ O ₃	1.62	1.43	1.47	1.61	1.43	1.14	1.33	1.11	1.22	1.16	1.35
Dy ₂ O ₃	0.73	0.70	0.60	0.68	0.53	0.11	0.20	0.10	0.13	0.12	0.16
Eu ₂ O ₃	0.09	0.05	0.14	0.05	0.08	0.06	0.05	0.11	0.07	0.00	0.15
Y ₂ O ₃	1.97	1.93	1.69	1.97	1.85	0.36	0.50	0.31	0.47	0.41	0.37
SiO ₂	0.22	0.39	0.25	0.21	0.23	0.31	0.31	0.31	0.30	0.32	0.31
CaO	1.14	1.17	1.08	1.15	3.01	1.07	1.09	0.87	0.87	0.86	0.84
Сумма	99.11	98.29	98.39	98.76	99.06	99.10	99.29	99.61	99.41	98.95	99.27
Т, млн. лет	792	774	766	821	771	795	812	771	794	760	783
ΔТ, млн. лет	62	60	63	64	65	71	66	71	71	67	70

однако представляется, что вопрос об отбраковке точек в монаците 9-05 остается спорным. Для всех точек зерна соблюдается равенство содержаний примесей Са и (Th+U+Pb), т.е. явно доминирует чералитовый тип изоморфизма ионов Th и U. Нельзя исключить, что при этом возможно выполнение датировок.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. В монаците 9-05 преобладает чералитовый тип изоморфизма, содержание Si при этом постоянно и относительно невелико. Наличие на периферии образцов «короны» из апатита позволяет предполагать, что в процессе эволюции монацит был преобразован и частично замещен апатитом, что подтверждается наличием постоянного по величине избыточного содержания Si. С учетом противоречивых литературных данных полученные результаты оставляют открытым вопрос о замкнутости Th-U-Pb системы минерала.

2.2.8. Монацит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал

Монацит (илл. 26) размером до 100 мкм слагают акцессорную вкрапленность в лейкогранитах массива; последние по своей петрологогеохимической характеристике приближаются к редкометальным. Минерал встречается по всей матрице гранитоида. В табл. 2.11 приведен химический состав зерна монацита Мл-6 по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. І представлены вариации состава по данным для серии из 10 анализов, представляющих все области зерна.

Выраженной зональности в распределении

элементов по зерну не выявлено. Монацит относится к цериевым разновидностям; его состав достаточно фиксирован; представляется, что существенных вторичных изменений минерал не испытывал. Содержание Y и легких лантаноидов до 0.045 и 0.94 ат./ф.ед.; содержания Ca и U – до 0.08 и 0.01 ат./ф.ед.; соотношение La/Nd составляет 1.39. На диаграмме (Th + U + Pb)-(Si + Ca) (рис. 2.18) небольшая часть (3 из 10) аналитических точек, представляющих краевые области кристалла, достаточно значимо отклоняется от линии, соответствующей равенству сум-

Таблица 2.11. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита Мл-6 Table 2.11. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite Ml-6

Onona			Химическ	сий состав		
Оксид	1	2	3	4	5	6
ThO ₂	7.87	8.83	8.39	7.68	8.52	8.47
UO ₂	1.09	0.89	0.33	0.19	0.76	0.27
PbO	0.12	0.13	0.10	0.09	0.13	0.10
P_2O_5	29.03	29.54	28.76	28.81	28.74	28.89
La ₂ O ₃	13.43	12.67	13.75	15.32	13.53	14.17
Ce ₂ O ₃	27.15	25.76	28.10	30.13	27.52	28.43
Pr ₂ O ₃	2.84	2.76	2.94	3.00	2.85	3.07
Nd ₂ O ₃	10.53	10.43	10.77	10.93	10.42	10.57
Sm ₂ O ₃	1.72	2.01	1.77	1.25	1.65	1.62
Gd_2O_3	1.41	1.67	1.32	0.57	1.05	1.21
Dy ₂ O ₃	0.49	0.62	0.43	0.05	0.36	0.36
Y_2O_3	1.95	2.15	1.62	0.42	1.29	1.25
SiO ₂	0.42	0.44	0.65	1.00	0.74	0.61
CaO	1.21	1.64	1.37	1.05	1.57	1.50
Сумма	99.27	99.58	100.31	100.50	99.14	100.55
Т, млн. лет	254	270	255	264	281	260
ΔТ, млн. лет	27	28	33	38	31	33



Рис. 2.18. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита Мл-6

Fig. 2.18. Chemical composition of monazite (sample MI-6, Pervomaisky massif, the Urals)

марных содержаний примесей при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма Th и U; для этих точек значение параметра β составляет 0.83, 1.40, 1.53, что позволяет гово-



Рис. 2.19. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита В.-Реч.

Fig. 2.19. Chemical composition of monazite (sample V.-Rech., Western Siberia)

рить о нарушении в них замкнутости Th-U-Pbсистемы (в остальных точках β =0.98–1.10). Представляется, что при датировании зерна точки со значениями β >1.05 должны быть отбракованы.

2.2.9. Монацит из гранитов фундамента Ямала, Верхне-Реченская площадь, скв. 1

Минерал обычно тяготеет к скоплениям биотита и слагает хорошо образованные короткопризматические индивиды размером до 100 мкм по удлинению (илл. 4, илл. 27). В табл. 2.12 приведен химический состав В.-Реч. монацита по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. І представлены вариации состава по данным для серии из 30 анализов, представляющих как его центр, так и периферию.

Монацит относится к цериевым разновидностям и отличается переменным составом с существенными вариациями по Th (от 5.37 до 16.31 мас. %), U, P3Э и др. Установлено, что зерно верхне-реченского монацита гетерогенно и имеет отчетливую зональность по Th; на BSE-изображениях выделяются светлые каймы. Содержание Y и легких лантаноидов – до 0.06 и 0.86; Са и U – до 0.055 и 0.007 ат./ф.ед.; соотношение La/Nd составляет 0.89– 1.45. На рис. 2.19 практически все аналитические точки в пределах погрешности ложатся на линию, соответствующую равенству суммарных содержаний (Si+Ca) и (Th+U+Pb), что свидетельствует о суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма Th и U в минерале; значение параметра β составляет 0.97–1.03, что позволяет говорить о замкнутости его Th-U-Pb-системы.

0	Химический состав									
Оксид	1	2	3	6	8	9	11	12	20	21
ThO ₂	11.20	13.38	9.62	7.24	6.93	8.50	6.76	7.87	8.24	5.37
UO ₂	0.66	0.76	0.64	0.76	0.46	0.44	0.81	0.44	0.49	0.64
PbO	0.15	0.17	0.12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.08
P_2O_5	27.30	26.61	27.90	28.88	29.89	28.60	29.38	28.18	27.85	29.88
La ₂ O ₃	12.50	11.93	13.05	12.74	11.20	12.79	12.80	13.90	14.64	13.64
Ce ₂ O ₃	26.84	25.81	27.46	26.86	26.72	27.66	26.82	28.70	29.13	27.92
Pr ₂ O ₃	2.87	2.88	2.92	2.93	3.26	3.17	2.95	3.08	2.97	2.98
Nd ₂ O ₃	11.17	10.64	11.15	11.13	12.57	11.58	11.37	11.36	10.41	11.26
Sm ₂ O ₃	1.72	1.64	1.60	1.85	2.46	1.73	2.11	1.53	1.36	1.69
Gd ₂ O ₃	1.20	1.15	1.13	1.45	1.71	1.20	1.52	1.08	0.92	1.50
Dy ₂ O ₃	0.31	0.32	0.41	0.57	0.50	0.34	0.55	0.26	0.20	0.57
Y ₂ O ₃	1.28	1.33	1.36	2.31	1.80	1.13	2.57	1.06	0.94	2.24
SiO ₂	2.27	2.69	1.87	1.08	0.57	1.37	0.94	1.56	1.83	0.92
CaO	0.42	0.46	0.47	0.85	1.16	0.71	0.95	0.37	0.46	0.65
Сумма	99.90	99.77	99.70	98.74	99.32	99.32	99.65	99.47	99.55	99.34
Т, млн. лет	258	256	250	257	268	250	265	248	256	261
ΔT , млн. лет	34	30	36	40	46	31	40	43	42	27

Таблица 2.12. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита В.-Реч. Table 2.12. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite V.-Rech.

2.2.10. Монацит гранитоидов фундамента Западной Сибири, Восточно-Шебурская площадь, скв. 28р



В гранитоидах скважины В.-Шеб. 28р (гл. 2528 м) обнаружены достаточно крупные акцессорные монациты короткопризматического габитуса, размером около 100 мкм; на илл. 28 приведены их изображения в отраженных и вторичных электронах. В табл. 2.13 приведен химический состав зерен монацита В.-Шеб. по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I представлены вариации состава по данным для серии из 11 анализов, представляющих как его центр, так и периферию.

Монацит относится к цериевым разновидностям и отличается переменным составом со значительными вариациями по Th, U, P3Э и др., что может быть следствием вторичных изменений минерала. Минерал обладает слож-

Рис. 2.20. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) (ат./ф.ед.) для зерен монацита В.-Шеб.

Fig. 2.20. Chemical composition of monazite (V.-Sheb. sample, Western Siberia)

0	Химический состав										
Оксид	1	4	5	7	8	9	10	11			
ThO ₂	14.33	14.79	12.68	15.12	13.40	13.87	15.23	15.86			
UO ₂	0.17	0.18	0.16	0.43	0.17	0.18	0.53	0.50			
PbO	0.16	0.16	0.13	0.19	0.15	0.15	0.19	0.20			
P_2O_5	25.90	26.13	26.64	24.24	25.73	25.54	24.84	26.27			
La ₂ O ₃	15.10	14.99	15.62	11.85	15.15	15.42	11.53	11.11			
Ce ₂ O ₃	26.84	26.82	27.82	25.66	27.33	27.28	22.82	24.78			
Pr ₂ O ₃	2.48	2.42	2.76	2.97	2.62	2.61	2.53	2.91			
Nd ₂ O ₃	9.09	9.31	9.15	10.32	9.41	9.33	9.09	10.51			
Sm ₂ O ₃	0.85	0.97	1.00	1.88	1.00	0.97	2.04	1.93			
Gd ₂ O ₃	0.36	0.44	0.47	0.98	0.44	0.31	1.58	0.90			
Dy ₂ O ₃	0.00	0.11	0.04	0.16	0.05	0.00	0.64	0.20			
Eu ₂ O ₃	0.13	0.13	0.08	0.17	0.07	0.06	0.18	0.12			
Y ₂ O ₃	0.15	0.15	0.16	0.53	0.17	0.13	2.03	0.64			
SiO ₂	2.33	2.34	2.04	1.87	2.24	2.34	1.11	1.98			
CaO	1.19	1.26	1.16	1.75	1.29	1.19	2.58	1.74			
SO ₃	0.20	0.21	0.17	0.00	0.25	0.17	0.00	0.00			
Сумма	99.29	100.44	100.10	98.13	99.4 7	99.56	96.93	99.65			
Т, млн. лет	251	245	242	268	255	242	272	274			
ΔТ, млн. лет	26	25	27	24	27	26	24	24			

Таблица 2.13. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита В.-Шеб. Table 2.13. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite V.-Sheb.

Примечание. * - нумерация точек в кристалле согласно илл. 28.

ной зональностью; выделяется область каймы с резко отличающимся от остальной части зерна примесным составом: содержание Y и тяжелых лантаноидов в кайме повышено до 0.02 и 0.05 ат./ф.ед. (в центре 0.003 и 0.02, соответственно); содержания Са и U повышены до 0.09 и 0.005 ат./ф.ед. (в центре 0.05 и 0.001, соответственно); соотношение La/Nd составляет 0.95–1.31 (в центре 1.66–2.07). Эти результаты указывают на значительное различие центральной части зерна и его каймы, что позволяет предпо-

лагать факт вторичных преобразований краевой части кристалла. На рис. 2.20 подавляющее большинство аналитических точек из центра зерна с точностью до погрешности ложится на линию, соответствующую равенству суммарных содержаний примесей (Th + U + Pb) и (Si + Ca); параметр β для них составляет 0.99–1.07 (для точек краевых зон β =1.12–1.56); представляется, что при датировании кристалла последние должны быть отбракованы.

2.2.11. Монацит метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива

Исследовано крупное, удлиненное (50×100 мкм) зерно монацита из кордиерит-силлиманит-гранатового гнейса (проба 700а), а также зерно монацита удлиненной формы (50×10 мкм) из гранат-мусковит-силлиманитового сланца (проба 8240). Их изображения в рентгеновских лучах Y, U, Pb, Th и во вторичных электронах с указанием расположения аналитических точек представлены на илл. 29, 30.

В табл. 2.14–2.15 2.2 приведен химический состав зерен монацитов 700а и 8240 по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. І представлены вариации их состава по данным для сериям из 29 и 12 анализов, представляющих как центр, так и периферию зерен 700а и 8240, соответственно.

0110117	Химический состав								
Оксид	8	9	10	15	16	21	22	25	31
ThO ₂	3.17	3.15	3.08	3.10	3.10	3.50	3.25	3.38	3.63
UO ₂	0.12	0.11	0.12	0.17	0.10	0.55	0.53	0.62	0.64
PbO	0.34	0.33	0.32	0.33	0.32	0.51	0.49	0.52	0.56
P ₂ O ₅	30.31	29.86	30.05	30.43	30.44	29.90	29.92	30.34	29.88
Ce ₂ O ₃	28.26	28.05	28.14	28.94	28.37	29.71	30.14	29.28	29.27
La ₂ O ₃	13.69	13.46	13.50	14.02	13.86	14.59	15.04	14.52	14.47
Pr ₂ O ₃	3.03	3.09	3.22	3.29	3.19	3.24	3.29	3.36	3.14
Nd ₂ O ₃	12.68	12.80	12.89	12.53	12.60	12.88	12.81	12.80	12.98
Sm ₂ O ₃	1.61	1.52	1.62	1.56	1.61	1.58	1.61	1.68	1.59
Gd ₂ O ₃	1.63	1.57	1.59	1.41	1.40	0.98	0.88	1.01	1.08
Dy ₂ O ₃	0.79	0.83	0.79	0.65	0.75	0.27	0.19	0.23	0.23
F	0.25	0.31	0.25	0.29	0.24	0.30	0.27	0.25	0.25
Y ₂ O ₃	3.27	3.27	3.31	2.99	3.25	0.95	0.88	0.93	0.98
SiO ₂	0.18	0.23	0.22	0.19	0.20	0.27	0.22	0.30	0.31
CaO	0.68	0.70	0.74	0.54	0.52	0.90	0.85	0.93	0.97
Сумма	100.00	99.26	99.83	100.43	99.95	100.11	100.38	100.15	99.98
Т, млн. лет	2099	2092	2057	2011	2041	2063	2075	2064	2070
Δ T, млн. лет	192	196	195	179	195	137	140	132	129

Таблица 2.14. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита 700a Table 2.14. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite 700a

Примечание. * – точки №№ 8, 9, 10, 15, 16 – центральная (низко-иттривая) зона, 21, 22, 25 и 31 – периферическая (высоко-иттривая) зона.

Таблица 2.15. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита 8240 Table 2.15. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite 8240

Содоржание	Химический состав								
Содержание	1	3	4	6	7	9	10	11	12
ThO ₂	2.40	2.57	1.98	2.25	2.41	2.43	2.46	2.31	2.39
UO,	0.43	0.42	0.38	0.51	0.53	0.53	0.44	0.46	0.38
PbO	0.36	0.38	0.31	0.39	0.40	0.40	0.38	0.37	0.35
P ₂ O ₅	28.68	28.76	28.86	28.95	28.47	28.75	29.13	29.26	29.32
Ce_2O_3	28.78	29.77	31.14	30.46	30.33	30.19	30.69	30.59	30.61
La ₂ O ₃	14.01	14.42	14.69	14.38	14.69	14.23	14.55	14.59	14.76
Pr ₂ O ₃	3.41	3.29	3.44	3.37	3.52	3.48	3.54	3.61	3.37
Nd ₂ O ₃	13.04	13.27	13.61	13.58	13.59	13.72	13.54	13.71	13.50
Sm ₂ O ₃	2.22	1.93	1.93	1.94	2.11	2.00	2.00	1.93	1.89
Gd ₂ O ₃	1.62	1.22	1.02	1.30	1.19	1.12	0.96	1.00	1.17
Dy ₂ O ₃	0.36	0.26	0.04	0.12	0.08	0.09	0.05	0.07	0.11
Eu ₂ O ₃	0	0	0.08	0.14	0.10	0.15	0.14	0.10	0.10
F	0.33	0.33	0.36	0.29	0.27	0.33	0.27	0.29	0.33
Y ₂ O ₃	1.30	0.74	0.34	0.32	0.33	0.36	0.30	0.33	0.58
SiO ₂	0.27	0.32	0.32	0.32	0.31	0.33	0.41	0.40	0.35
CaO	0.62	0.66	0.53	0.65	0.66	0.65	0.64	0.62	0.57
Сумма	97.83	98.32	99.05	98.96	98.98	98.74	99.48	99.65	99.79
Т, млн. лет	2049	2061	2039	2074	2034	2041	2048	2036	2046
ΔT , млн. лет	163	161	180	155	150	151	160	160	170



Рис. 2.21. Соотношение содержаний U, LREE, HREE, Y и Th для монацитов 700а и 8240. 1, 2 – центр зерна и его периферия

Fig. 2.21. U, LREE, HREE, Y vs Th in monozites (samples 700a, 8240)

Зерно монацита 700а имеет зональное строение; его центральные и краевые части отчетливо различаются по содержанию РЗЭ, Ү и U; при этом по содержанию Th они близки (рис. 2.21). Концентрация LREE в центральной зоне достаточно высокая (0.87-0.89 ат./ф.ед.), напротив содержание HREE и Y - низкое (около 0.02 ат./ф.ед.). В краевой зоне кристалла концентрация HREE и Y возрастает до 0.03 и 0.06-0.07 ат./ф.ед., соответственно. В составе LREE доля Се составляет около 47-49 % при соотношении La/Nd 1.08–1.21; содержание Th – 0.027– 0.032 ат./ф.ед., U в центральной зоне – 0.005, а в краевой понижается до 0.001 ат./ф.ед. Таким образом, воронцовский монацит 700а характеризуется ярко выраженной зональностью с обогащением краевой зоны кристалла ионами HREE, Y и обеднением по U, при этом различий в изоморфизме по зонам не прослеживается. По F зональность не проявлена.

Зерно монацита 8240 достаточно однородно по составу; выделяется лишь небольшая краевая

зона, в которой, как и в монаците 700а, повышены концентрации HREE и Y (до 0.03 ат./ф.ед.), а концентрации LREE – понижены (рис. 2.21). По содержанию Th центральная и периферическая зоны схожи. Концентрации LREE в центральной части – высокие (0.91–0.94 ат./ф.ед.), содержание HREE и Y – менее 0.02 ат./ф.ед.), содержание HREE и Y – менее 0.02 ат./ф.ед. В составе LREE доля Се составляет 47–48 % при соотношении La/Nd 1.07–1.13. Содержания Th и U (0.018–0.024 и 0.003–0.005 ат./ф.ед.) близки к таковым в монаците 700а. Присутствует F в концентрации 0.03–0.04 ат./ф.ед.

В монаците 700а преобладает чералитовый тип изоморфизма (рис. 2.22). Параметр β варьирует от 1.07 до 1.24 как для точек центральной части, так и каймы кристалла, т.е. фиксируется некоторый избыток ионов (Si+Ca) над (Th+U+Pb). Представляется, что в данном монаците он может быть следствием не только вторичных преобразований минерала и нарушения замкнутости его Th-U-Pb-системы, но и вхождения Si и Ca по другим схемам, в частности, при



Рис. 2.22. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для монацитов 700a и 8240. 1, 2 – центр зерна и его периферия

Fig. 2.22. Chemical composition of monazite (samples 700a, 8240)

замещении ортофосфорной группировки кремнекислородной с компенсацией заряда ионами фтора – $PO_4^{3-} \rightarrow SiO_3^{2-}+F^-$ (Baldwin, 2006). Последнее предположение подтверждается наличием в монаците значительного (до 0.03–0.04 ат./ф.ед) количества F. По содержанию F и значению параметра β зональности не проявляется.

В монаците 8240 более выражен чералитовый тип изоморфизма по сравнению с хаттонитовым (рис. 2.22); содержание Si практически постоянно в пределах зерна. Параметр β варьирует от 1.25 до 1.46, т.е. фиксируется избыток ионов (Si + Ca) над (Th + U + Pb), однако достаточно низкое значение дисперсии содержаний примесей по зерну 8240 оставляет под вопросом вывод о перспективности его корректной датировки. Представляется, что периферическая зона кристалла существенно изменена за счет вторичный преобразований. В целом, можно говорить о том, что оба изученных монацита 8240 и 700а близки по составу и кристаллохимии. **Выводы.** Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Изучение состава, зональности и изоморфизма в монаците – необходимые этапы, предшествующие химическому датирования минерала и создающие основу для выявления возрастной гетерогенности (полихронности) зерен; в ряде случаев они позволяют также констатировать факт его вторичных преобразований. Представляется, что кроме анализа эмпирических кристаллохимических критериев закрытости минералов необходимы экспериментальные и теоретические исследования радиационных повреждений структуры минералов-геохронометров.

2.3 Радиационное разупорядочение структуры монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири по спектроскопическим данным^{*}

Внимание материаловедов постоянно привлекает явление радиационного разупорядочения структуры минералов-геохронометров, что вызвано как интересом к фундаментальной проблеме взаимодействия излучения с веществом, так и прикладными задачами – значительным влиянием этого фактора на корректность датировок. В процессе радиационной деструкции структуры выделяется несколько стадий. Начальная стадия разупорядочения – образование разнообразных радиационных дефектов (вакансий, междуузельных атомов и др.); их появление приводит к радиационному расширению минералов – росту постоянных их решетки. На конечных стадиях авторадиационной деструкции возможна значительная аморфизация структуры. Существенным отличием радиационного повреждения монацита по сравнению с другим минералом-геохронометром 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). Однако даже повреждения невысокой степени в монаците многократно усиливают его химическую реакционную способность, ускоряют вторичные преобразования и могут приводить к «переустановке» U-Th-Pb-системы. Отметим, что, в отличие от циркона, спектроскопические исследования радиационного беспорядка в монаците осложнены тем обстоятельством, что в последнем присутствует структурное разупорядочение химической природы, связанное с высокими концентрациями примесных элементов и образованием твердых растворов (Podor, 1995; Terra et al., 2008; Podor, Cuney, 1997; Bregiroux et al., 2007). Исследованиям радиационных повреждений монацита посвящено ограниченное число публикаций (см. например, Seydoux-Guillaume et al., 2002; Seydoux-Guillaume et al., 2004; Picot et al., 2008). **Цель настоящего раздела** – исследование с использованием рентгенографии и рамановской микроспектроскопии радиационного разупорядочения монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири.

Рентгеновская дифракция. Исследование выполнено на примере монацита Оз-2 Адуйского массива, материала которого было достаточно для подготовки порошковых проб; его дифрактограмма представлена на рис. 1.6. Образец характеризуется четкими рефлексами, свидетельствующими о высокой степени кристалличности. Постоянные решетки, рассчитанные двумя способами - по положению рефлексов и методом полнопрофильного анализа по Ритвельду с использованием программы FullProf, представлены в табл. 2.16, где они сопоставлены с литературными данными (Ni et al., 1995). Значения постоянных решетки ионацита Оз-2, определенные двумя способами, близки между собой; при этом постоянные а и b несколько ниже, а постоянные с и β несколько выше соответствующих значений для синтетического и природного образцов, представленных в работе (Ni et al., 1995).

В работе (Seydoux-Guillaume et al., 2002) на примере радиационно-поврежденного монацита из пегматитов Бразилии с содержанием примесей Th и U – 0.253 и 0.005 ат./ф.ед. было показано, что его структура мозаична и состоит из двух различных монацитовых «фаз» А и В с несколько отличающимися постоянными решетки. В цитированной работе высказано предположение о том, что фаза А, расширенная на 1 % по объему, является высококристаллической и содержит захваченный радиогенный Не, в то время как фаза В сильно повреждена ядрами отдачи и состоит из «островков» с решеткой, свободной от радиогенного Не, но расширенной за счет атомов внедрения и сжатой за счет вакансий. В работе (Seydoux-Guillaume et al., 2004) показано, что соотношение указанных фаз может меняться в природных монацитах в зависимости от дозы автооблучения; для древних образцов фаза В доминирует над А, что соответствует наличию искажений во всей решетке; эффектов

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Галаховой О.Л. Главатских С.П., Вовкотруб Э.Г.



Рис. 2.23. Пик 200 на дифрактограмме монацита Оз-2 (точки) и его разложение на лоренцевы составляющие А и В (пунктир). Сплошная линия – суммарная кривая для составляющих А и В

Fig. 2.23. Profile of 200 peak in monazite Oz-2 (points) and its A and B decomposition by Lorenz function (dotted line)

аморфизации не выявлено. Степень искажения решетки может быть охарактеризована величиной ширины пика, связанного с фазой В.

С целью анализа возможного сосуществования в образце Оз-2 двух монацитовых «фаз» с различной степенью повреждения структуры рефлекс 200 в области 20=26–28° был разложен на две лоренцевы составляющие А и В (рис. 2.23); для составляющей А получено положение максимума 27.00° с шириной FWHM 0.11°, в то время как для составляющей В 27.08° и 0.20°, соответственно. Характеристики лоренцевых компонент близки к полученным в работах (Seydoux-Guillaume et al., 2002; 2004) при несколько меньшей ширине пика В –0.20° по сравнению с 0.27–



Рис. 2.24. Зависимость объема элементарной ячейки монацита Оз-2 от температуры его изохронного отжига на воздухе

Fig. 2.24. Unit cell volume of monazite Oz-2 vs. annealing temperature

0.43° в трех пробах монацитов, исследованных авторами. Отношение интенсивностей пиков А/ В в Оз-2 составляет 0.2, что, следуя представлениям авторов цитированных работ, соответствует случаю доминирования фазы с искаженной решеткой В по сравнению с А; при этом степень искажения фазы В невысока.

Изменение структурных параметров монацита Оз-2 при его изохронном отжиге на воздухе в течении 30 мин иллюстрирует рис. 2.24. Видно, что в диапазоне температур 700–1200 К объем элементарной ячейки монацита уменьшается на 1.3 %; это указывает на протекание процессов восстановления кристаллической структуры при указанных условиях. Пик 200 после

Таблица 2.16. Постоянные решетки монацита Оз-2 Адуйского массива в сопоставлении с литературными данными

№ Постоя реше	Постоящина	Монаци	ит Оз-2	Данные работы (Ni, 1995)			
	решетки	По положению рефлексов	По Ритвельду	Природный монацит	Синтетический монацит		
1	a, Å	6.778	6.787	6.7902	6.7880		
2	b, Å	6.995	6.996	7.0203	7.0163		
3	c, Å	6.471	6.478	6.4674	6.4650		
4	β, °	103.487	103.74	103.38	103.43		

Table 2.16. Lattice constants of monazite Oz-2



Рис. 2.25. Типичные рамановские спектры монацитов Оз-2 (центральная и периферийная зоны – 1, 2), К-244 (зоны с пониженным и повышенным содержанием Са – 3, 4), К-340, К-193 (5, 6), К-1366б (зоны с пониженным и повышенным содержанием Th – 7, 8)

Fig. 2.25. Raman spectra of monazites

отжига при температуре 1273 К аппроксимируется двумя компонентами A и B шириной 0.11° с положением максимумов 27.00° и 27.10°, соответственно; отношение интенсивностей A/B после этого отжига составляет 1.3. Полученные данные позволяют сделать вывод о восстановлении после отжига структуры фазы B монацита и уменьшении ее доли. Таким образом, рентгенографические данные позволяют диагностировать наличие радиационного вклада в структурное разупорядочение структуры монацита.

Рамановская микроспектроскопия. Исследованы особенности радиационного разупорядочения микрокристаллов монацита, для которых было невозможно проведение ренгеновских дифракционных измерений. Типичные рамановские спектры монацитов представлены на рис. 2.25. Видно, что образцы характеризуются различной степенью структурного совершенства; внешние проявления структурного разупорядочения наиболее заметны для образцов К-193

Ширина рамановской линии, см-



Рис. 2.26. Зависимость ширины рамановской линии v_1 от содержания РЗЭ (La+Ce+Nd) в монацитах К-1366б (зоны с повышенным и пониженным содержанием Th – 1, 2), К-340, К-193 (3, 4), К-1035 (зоны с пониженным и повышенным содержанием U – 5, 6), К-244 (зоны с повышенным и пониженным содержанием Ca – 7, 8), Оз-2 (периферийная и центральная зоны – 9, 10)

Fig. 2.26. Raman v_1 line width vs (La+Ce+Nd) content in monazites

и К-1366б (для последнего – в зоне с пониженным содержанием Th). Известно, что наиболее структурно-чувствительной полосой на рамановском спектре монацита является полоса $v_1(PO_4)$, обусловленная симметричными валентными колебаниями; в работе (Seydoux-Guillaume, 2002) была установлена зависимость ее ширины от температуры отжига, что авторы связали с восстановлением радиационно-поврежденной кристаллической структуры минерала. При этом следует отметить, что в монаците, в отличие от циркона, уширение спектров может быть обусловлено как радиационным разупорядоченим, так и структурной неупорядоченностью химической природы, связанной с повышенной концентрацией примесных элементов и образованием твердых растворов (Podor, 1995; Terra et al., 2008; Podor, Cuney, 1997; Bregiroux et al., 2007). Очевидно, что такие факторы, как разнообразие схем изоморфизма, структурные искажения решетки радиационной природы, возможность термического восстановления структуры в процессе геологической истории, наблюдаемый в ряде случаев фазовый распад при химических и термичес-



Рис. 2.27. Вариации ширины рамановской линии v_1 в зависимости от содержания Th (a, в) и Pb (б, г) в периферийной (1) и центральной (2) зоне монацита O3-2 (a, б) и в зоне с пониженным (1) и повышенным (2) содержанием Ca монацита K-244 (в, г)

Fig. 2.27. Raman v, line width vs. Th (a, B) and Pb (δ , r) in Oz-2 (a, δ) and K-244 (B, r) monazites

ких воздействиях, должны приводить к сложной зависимости структурных и спектроскопических параметров монацита от его состава и дозы облучения.

На рис. 2.26 представлены вариации ширины полосы симметричных валентных колебаний $v_1(PO_4)$ в зависимости от степени замещения основных РЗЭ Се, La, Nd примесными элементами (Th, U, Ca, Si, Y, РЗЭ и др.). Явно выделяется тренд I изменения ширины полосы в зависимости от состава монацитов: в его рамках ширина увеличивается в среднем от 12 до 23 см⁻¹ при уменьшении величины (Ce+La+Nd) от 0.8 до 0.6 ат./ф.ед. Указанному тренду соответствует большинство исследованных монацитов; данная зависимость качественно близка к таковой для синтетических твердых растворов $Ln_{1-2x}Th_xCa_xPO_4$ и $Ln_{1-2x}U_xCa_xPO_4$, полученной в (Podor, 1995). Таким образом наши данные по природным пробам позволяют констатировать фактор химического разупорядочения структуры во всех исследованных монацитах.

В то же время в ряде монацитов зафиксировано уширение линий на рамановских спектрах, не связанное с замещениями элементов в подрешетке лантаноидов; на рис. 2.26 этим образцам соответствуют поля II (монацит К-193) и III (монацит К-1366б). Особенностью образца К-193 является существенное (самое большое в ряду изученных монацитов) нарушение чералитовой и хаттонитовой схем зарядовой компенсации примесей (см.п. 2.2.3), обусловленное, вероятно, вторичными химическими преобразованиями. По-видимому, химические процессы (выщелачивание элементов, гидратация и проч.) приводят и к заметным структурным искажениям. Образец К-1366б, напротив, хорошо подчиняется условию полной зарядовой компенсации примесей (см.п. 2.2.6), на основании чего было высказано предположение о замкнутости его Th-U-Pb-системы. Однако высокие значения возраста (1900 млн. лет) в совокупности с достаточно высоким содержанием Th указывают на большую накопленную дозу самооблучения данного образца: оценочное значение $D_{\alpha}^{\text{расч}}$ составляет для него 27.9 10¹⁹ а-расп./г и является самым высоким в ряду изученных нами монацитов (см.п. 5.5.4). В этой связи можно предполагать, что дополнительным фактором разупорядочения монацита К-1366б является радиационное воздействие.

В рамках общего тренда I на диаграмме «ширина полосы-состав» удается выявить ряд индивидуальных особенностей образцов, в частности, для монацита Оз-2 выявлена корреляция ширины полосы v_1 и содержания Th (рис. 2.27, a), Si и, в меньшей степени, Са. Очевидно, такая корреляция обусловлена замещениями катионов по чералитовой и хаттонитовой схемам и связанными с ними искажениями фосфорно-кислородной подрешетки при вариациях состава катионов в ближайшем окружении РО,-тетраэдров. В то же время, при одинаковом содержании Th линии на рамановских спектрах центральной зоны кристалла Оз-2 шире, чем таковые на спектрах периферийной зоны. Можно предполагать, что этот факт связан с вторичными преобразованиями и рекристаллизацией периферии кристалла; в этом случае дополнительный вклад в разупорядочение центральной зоны вносит радиационная составляющая. Последнее подтверждается корреляцией ширины полосы с концентрацией радиогенного Рb (рис. 2.27, б), которая также отражает количество α-распадов и тем самым, степень радиационного повреждения монацита. Отметим, что анализ корреляционных соотношений «ширина полосы-состав» осложнен тем, что вариации содержания разных элементов связаны между собой.

Диаграммы «ширина полосы-состав» для монацита К-244 (рис. 2.27, в, г) во многом подобны таковым для монацита Оз-2. Однако, в отличие от образца Оз-2, корреляционная зависимость ширины полосы от содержания Th является в образце 244 общей для обеих зон; в результате нет оснований для предположений о различиях радиационой истории зон (что было предположено для пробы Оз-2), и можно считать, что условия (и время?) формирования зон с пониженным и повышенным содержанием Са в монаците К-244 близки. Более высокие содержания радиогенного Рb в образце К-244 согласуются с уширением линий рамановского спектра и указывают на более высокую степень радиационного разупорядочения его структуры по сравнению с монацитом Оз-2.

Таким образом, радиационное разупорядочение структуры может быть выявлено в монаците методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Степень структурного разупорядочения сложным образом зависит от химического состава и дозы радиационного воздействия. В условии близости радиационной истории образцов зависимость параметра уширения линий рамановских спектров подчиняется общему тренду, отражающему увеличение разброса структурных параметров фосфорно-кислородной подрешетки с ростом степени замещения основных редкоземельных катионов примесными. Дополнительный вклад радиационного разупорядочения может быть выявлен путем термических воздействий на образец, приводящих к залечиванию радиационных повреждений. Этот вклад фиксируется в древних образцах, подвергнутых значительным радиационным нагрузкам, а также в пробах с высоким содержанием радиоактивных элементов и не испытавших термальных воздействий. Установлено, что вторичные химические преобразования могут приводить как к дополнительному структурному разупорядочению химической природы (в случае выщелачивания элементов, гидратация матрицы и др.), так и к восстановлению кристаллической структуры при рекристаллизации.