Серия «Аналитика – наукам о Земле»

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

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

ЕКАТЕРИНБУРГ
2011

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

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

Серия «Аналитика – наукам о Земле»



Екатеринбург
2011

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

«Analytics to Earth Sciences» Series

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

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

Responsible editor academician of RAS N.P. Ushkin

Ekaterinburg
2011

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

Серия «Аналитика – наукам о Земле»

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

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

Ответственный редактор академик РАН Н.П. Юшкин

Екатеринбург
2011

УДК 550.93+550.41

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ISBN 978-5-94332-091-0



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

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение **9**

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

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

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

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

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

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

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

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

Заключение **266**

Литература. **269**

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

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

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

РЭС – рентгеновская эмиссионная спектроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

BSE – обратно-рассеяные (отраженные) электроны

SE – вторичные электроны

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СО – стандартный образец

РЗЭ – редкоземельные элементы

РАЭ – радиоактивные элементы

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

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

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

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

СКО – среднеквадратическое отклонение

СКВО – среднеквадратическое взвешенное отклонение

ТФ – термодинамическая функция

АО – атомная орбиталь

МО ЛКАО – молекулярные орбитали

ЛКАО – линейная комбинация атомных орбиталей

e – заряд электрона

ДТА – дифференциальный термический анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

ИКС – инфракрасная спектроскопия

КРС – колебательная рамановская спектроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ
INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

Кратко остановимся на основных составляющих настоящей работы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

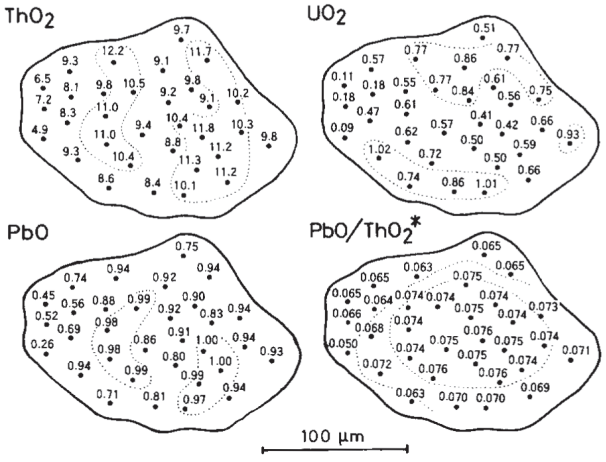


Рис. 1. Распределение содержаний ThO_2, UO_2, PbO и отношения PbO/ThO_2^* в зерне монацита из докембрийских гнейсов (конгломераты Камиасо, Мино Тиррано); цифры у аналитических точек – содержание оксидов (мас.%) и значение отношения PbO/ThO_2^*; форма изолиний в распределение значений PbO/ThO_2^* повторяет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

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

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

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

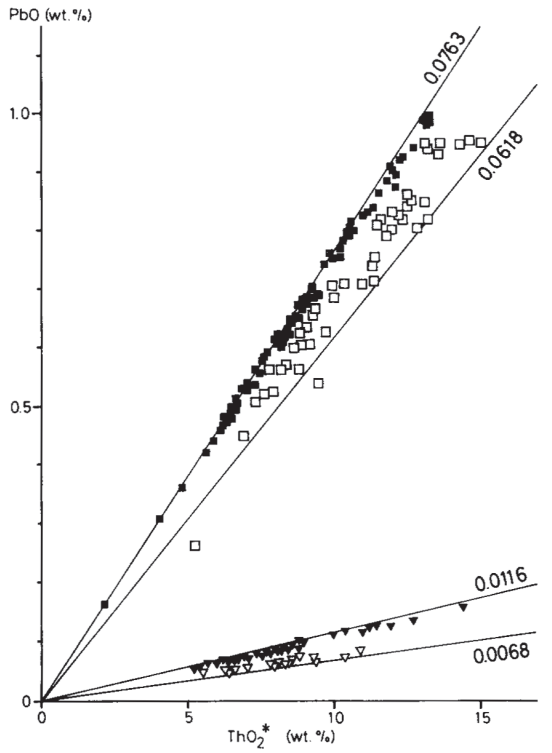


Рис. 2. ThO_2^*-PbO-данные для зерен монацита из гнейсов в конгломератах Камиасо (залитый и незалитый квадраты – центр и край зерна, соответственно) и из гранат-силиманитовых гнейсов Гида Террана (залитый и незалитый треугольники - центр и край зерен, соответственно); линии соответствуют отношению PbO/ThO_2^*=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

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

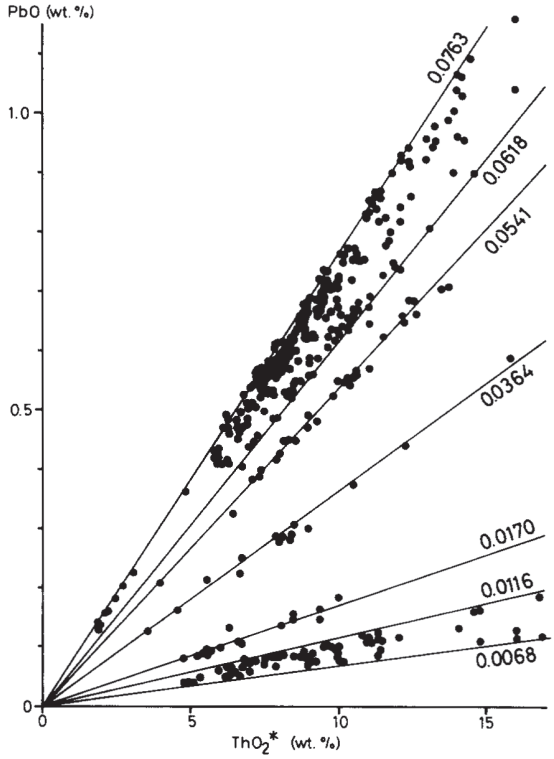


Рис. 3. ThO_2^*-PbO-данные для 368 зерен обломочных монацитов из юрских песчаников северного региона; линии соответствуют отношению PbO/ThO_2^*=0.0763, 0.0618, 0.0541, 0.0364, 0.0170, 0.0116 и 0.0068 и возрасту 1740, 1420, 1250, 850, 450, 274 и 161 млн. лет, соответственно (Suzuki et al., 1991)

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

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

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

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

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

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

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

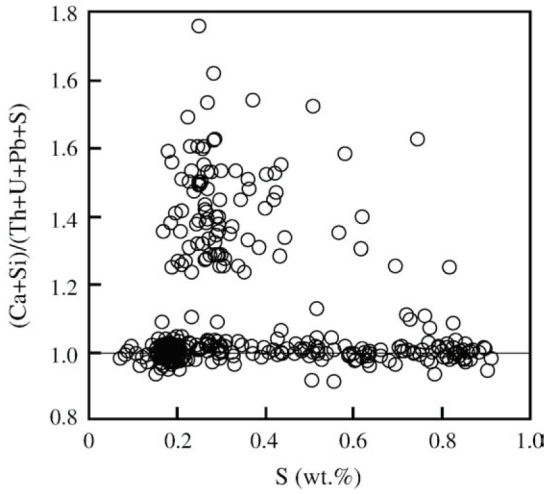


Рис. 4. Соотношение (Ca+Si)/(Th+U+Pb+S) и S для S-содержащего монацита из различных типов пород с возрастом порядка 1500 млн. лет (Suzuki, Kato, 2008)

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

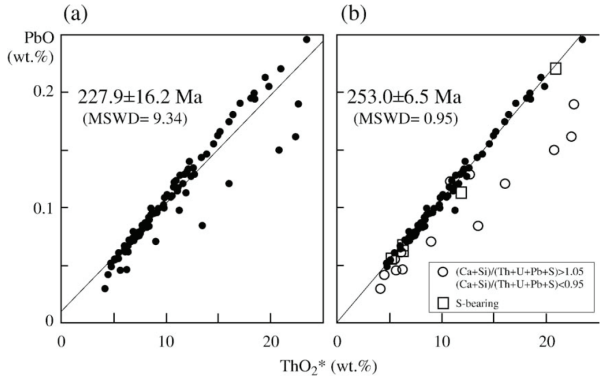


Рис. 5. PbO-ThO_2^*-данные для 85 аналитических точек в 14 зернах монацита из высокотемпературных метаморфических пород силлиманит-ортоклазовой зоны (область Чунгчон, Корейский полуостров): а – значительная дисперсия данных, изохронный возраст определен со значительной погрешностью; б – точки, для которых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

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

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

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

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

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

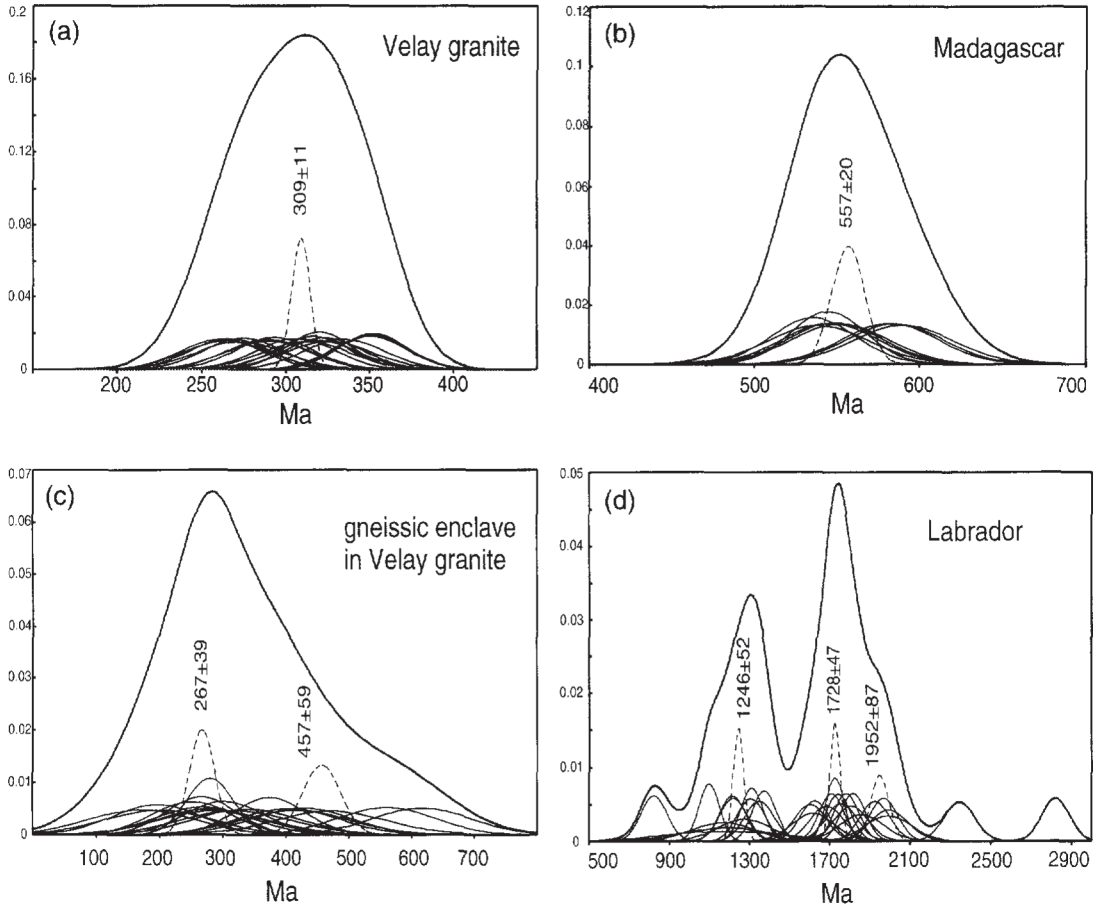


Рис. 6. Гистограммы распределения возрастов; тонкие куполообразные кривые - плотности вероятности для единичного определения возраста; широкая огибающая линия – сумма всех плотностей вероятности; штриховые линии - значения возраста после статистической обработки данных (Montel et al., 1996)

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

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

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

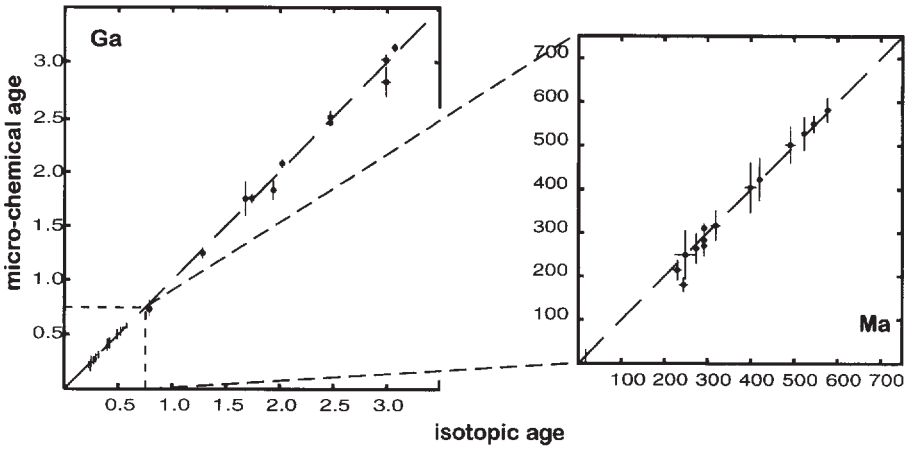


Рис. 7. Сопоставление химических микрозондовых и изотопных датировок монацитов (Montel et al., 1996)

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

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

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

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

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

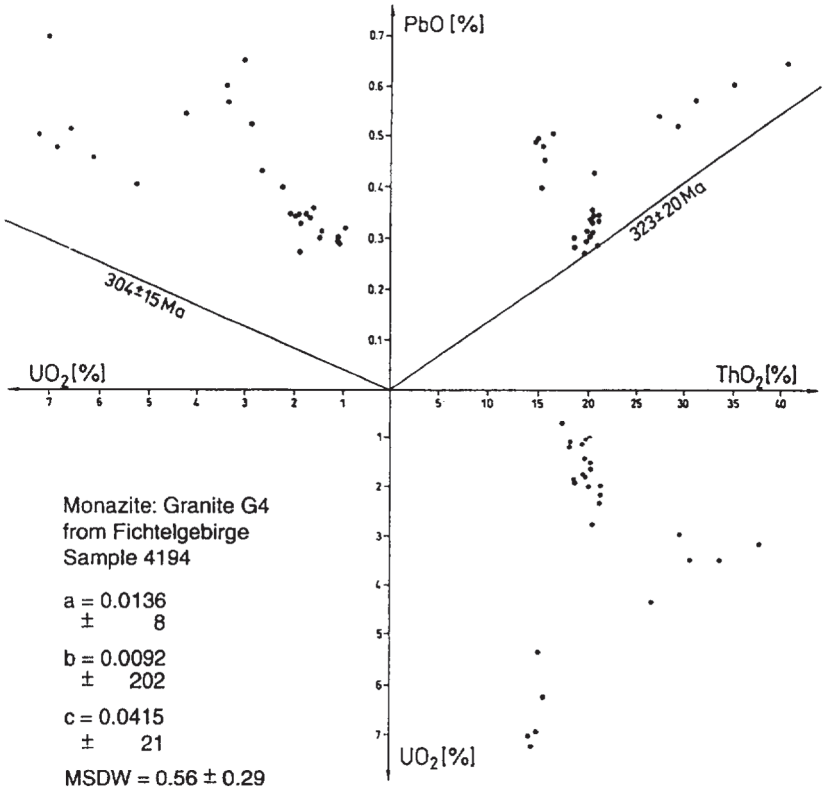


Рис. 8. Проекции состава монацита (образец 4194) из трехмерной системы координат на три ортогональные координатные плоскости (ThO_2 vs. PbO), (UO_2 vs. PbO) и (ThO_2 vs. UO_2); внизу слева – уравнение плоскости регрессии $PbO^к = a^*ThO_2{}^к + b + c^*UO_2{}^к$, где a, c и b – некоторые константы (Rhede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

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

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

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

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

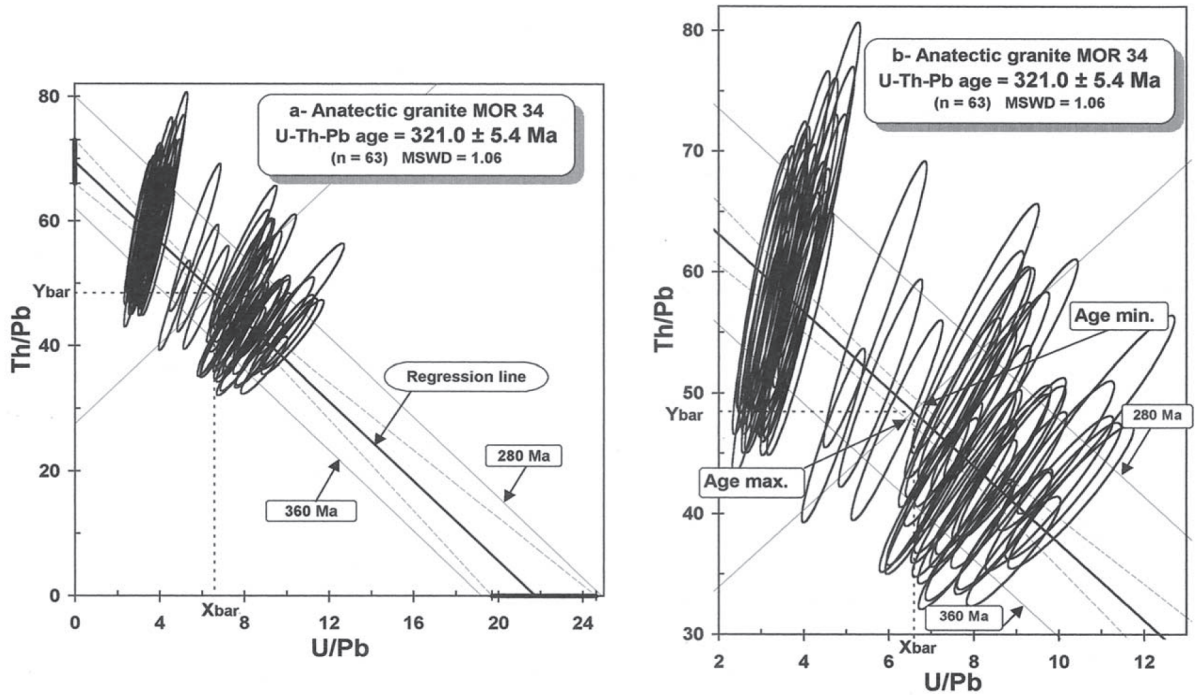


Рис. 9. Th/Pb-U/Pb-данные для монацита (MOR-34) из анатектического гранита (Франция); эллипс соответствует значению ошибки 2σ, штрих-пунктир - две симметричные гиперболы, фиксирующими ошибки; $X_{ср}$ и $Y_{ср}$ – координаты средневзвешенной точки на линии регрессии: а - оптимальная линия регрессии (широкая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

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

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

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

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

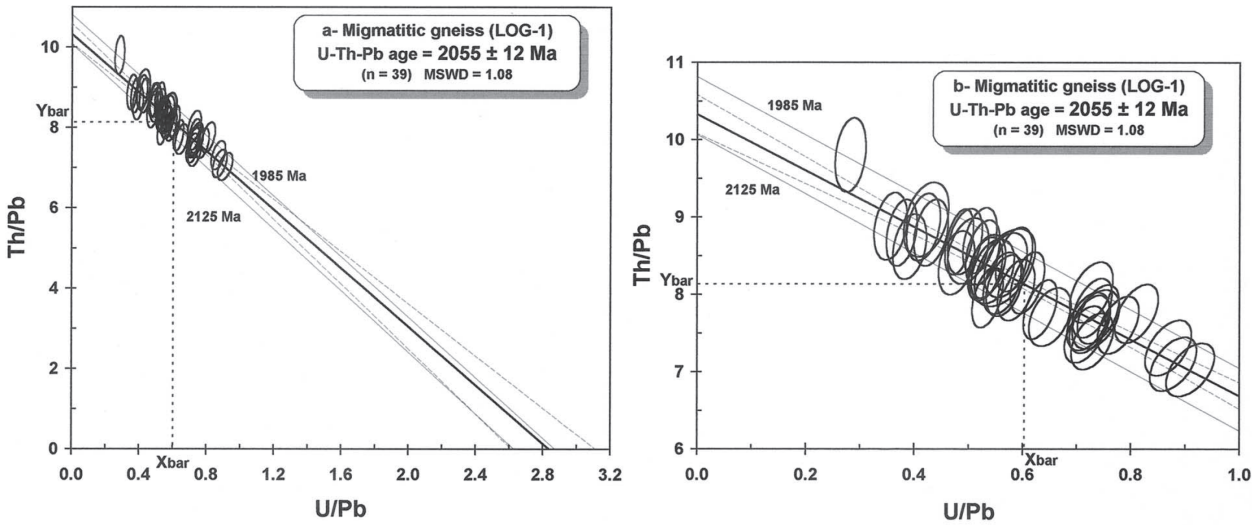


Рис. 10. Th/Pb-U/Pb-данные для монацита (проба LOG-1) из гнейсов (Ivory Coast): а - линия регрессии (широкая линия) лежит между двумя теоретическим изохронами (тонкие линии) с возрастом 1985 и 2125 млн. лет, значения U/Pb и Th/Pb-возраста составляют 2002 + 146 - 128 и 2073 + 49 – 47 млн. лет, соответственно;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

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

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

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

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ, ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

CHAPTER 1. OBJECTS, SAMPLES AND INVESTIGATION METHODS

1.1. Геологические объекты исследования и образцы*

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

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

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

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

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

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

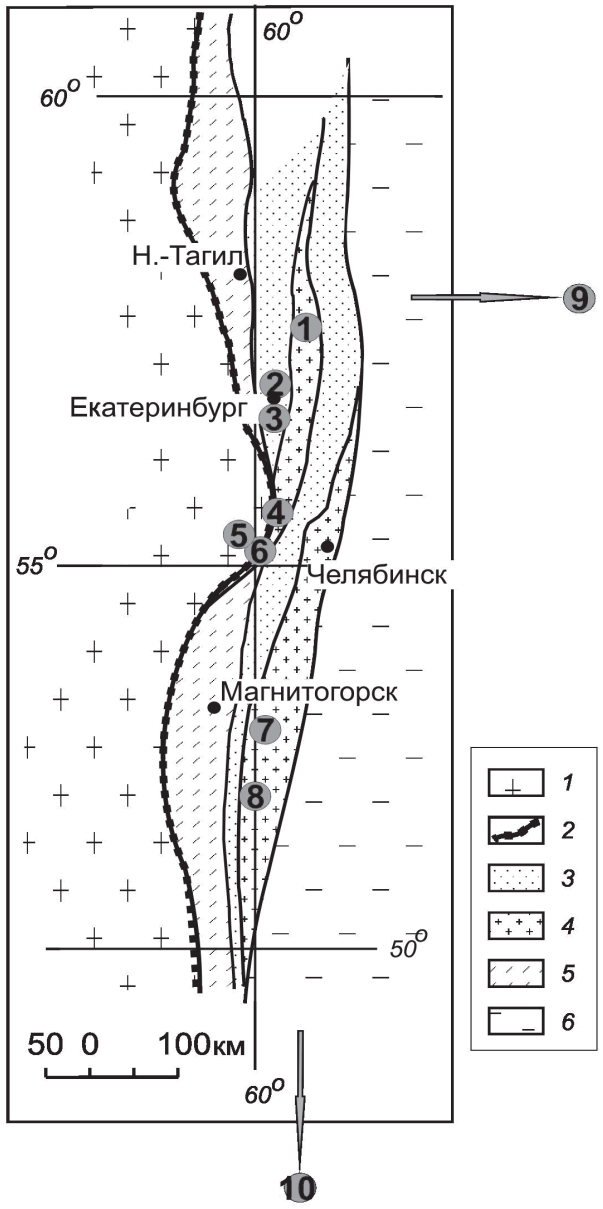


Рис. 1.1. Схема размещения в структуре Урала исследованных геологических объектов. Тектоническая основа по (Ферштатер, 1992).

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

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

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

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

Таблица 1.1. Исследованная коллекция минералов-геохронометров

Table 1.1. Analyzed collection of minerals-geochronometers

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

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

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

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

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

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

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

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

К последней группе образцов принадлежат метасоматические породы и руды.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

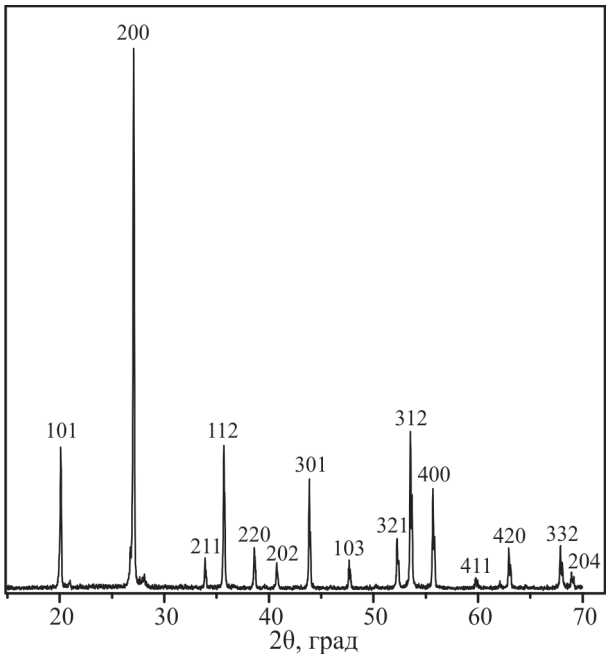


Рис. 1.2. Порошковая дифрактограмма высококристаллического циркона. Дифрактометр XRD-7000

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

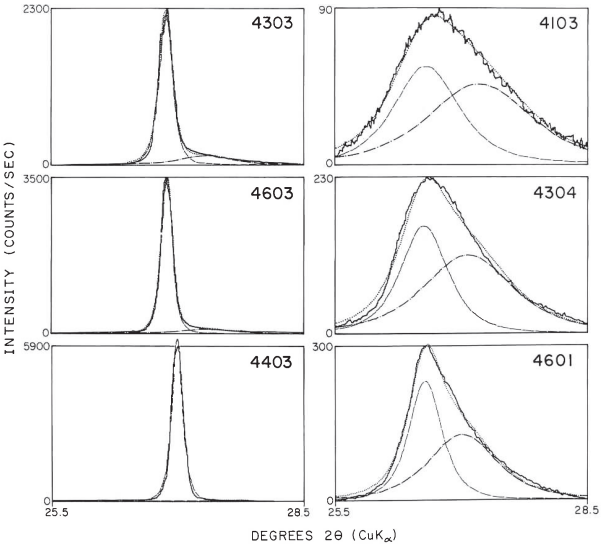


Рис. 1.3. Профили рефлексов 200 на дифрактограммах радиационно-поврежденных образцов циркона и их разложение (с помощью функции Пирсона) на компоненты, связанные с брегговским отражением (пунктир) и диффузным рассеянием (штрих-пунктир). Указаны номера образцов, соответствующие дозам облучения D_α: 4303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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

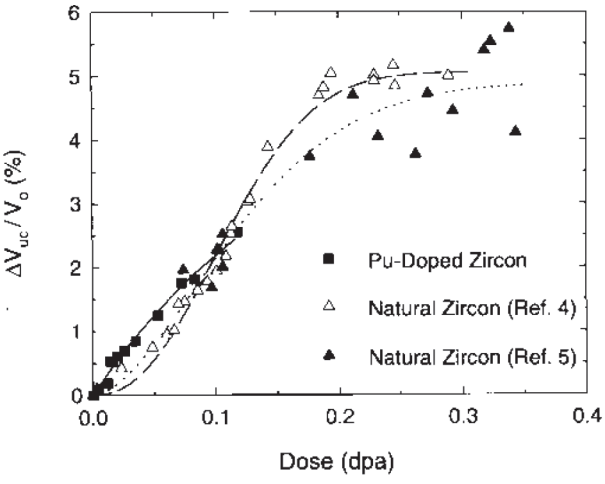


Рис. 1.4. Объем элементарной ячейки кристаллического циркона в зависимости от дозы автооблучения (Weber et al., 1993)

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

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

$$f_a = \frac{I - I_{кр}}{I_{ам}}$$

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

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

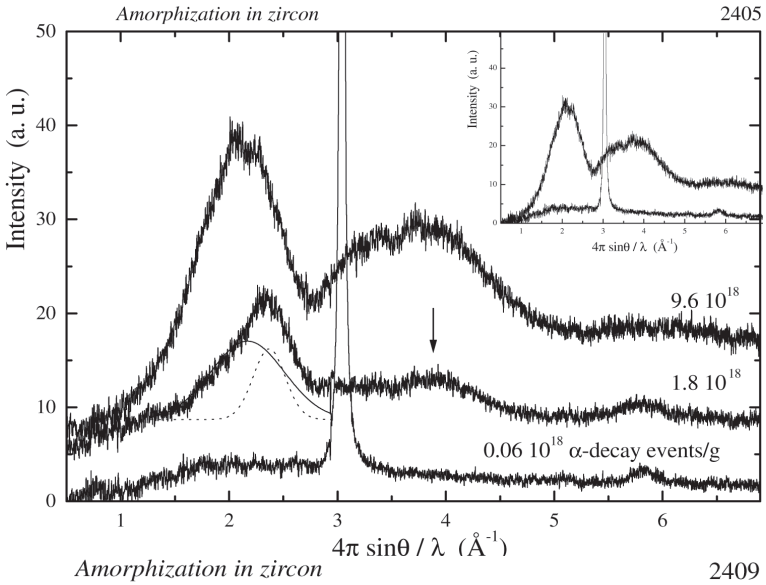


Рис. 1.5, а. Рентгенограммы циркона с различной степенью радиационного повреждения (Rios et al., 2000a)

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

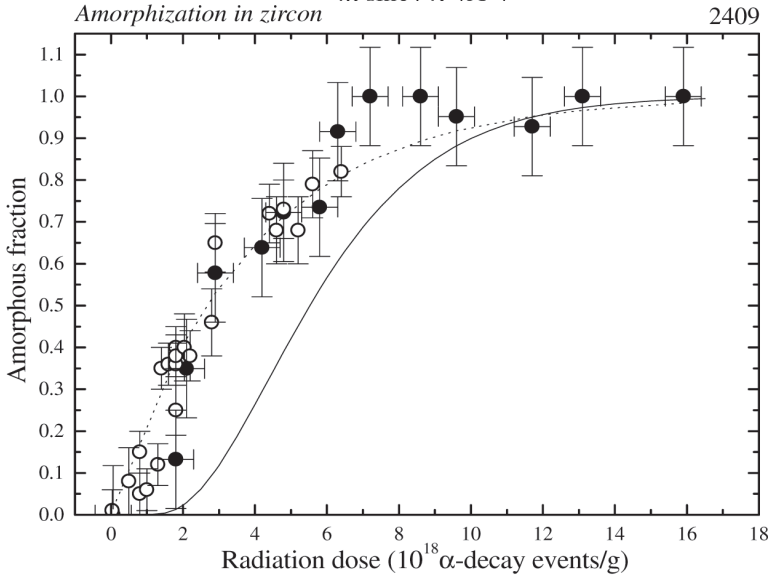


Рис. 1.5, б. Доля аморфной фракции в образцах как функция радиационной дозы. Темные кружки – экспериментальные данные; пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением $I/I_0 = \exp(-BD)$, где B=2.7·10^{-19} – параметр, имеющий смысл массы повреждаемого материала в процессе одного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

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

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

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

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

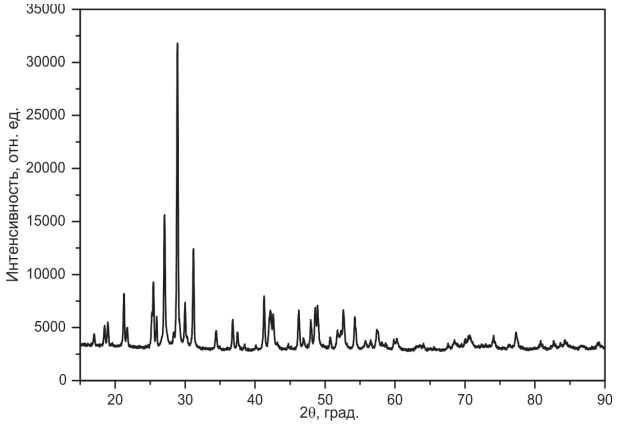


Рис. 1.6. Порошковая рентгенограмма монацита из гранитоидов Адуйского массива. Дифрактометр XRD-7000

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

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

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

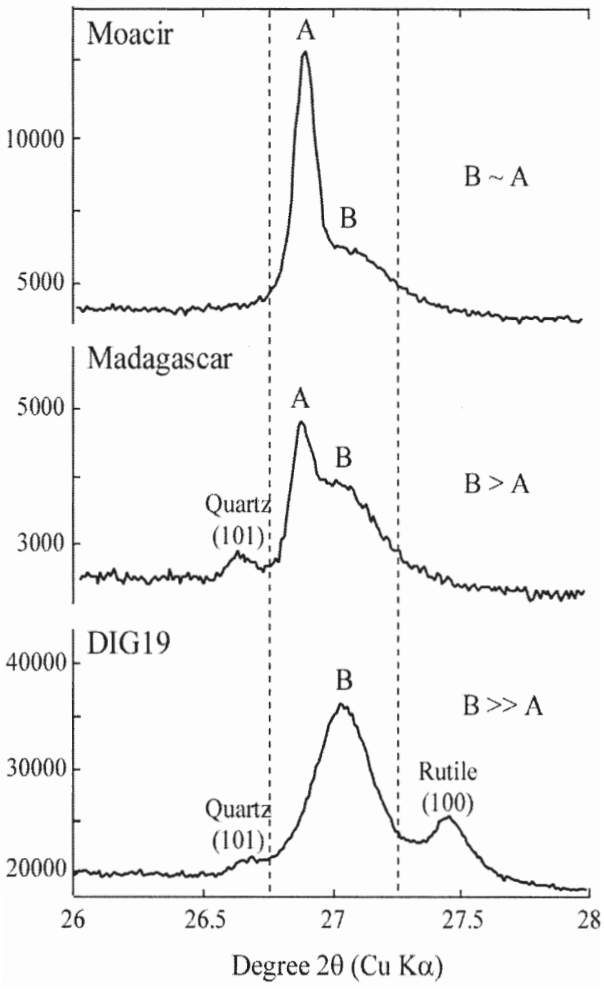


Рис. 1.7. Фрагмент порошковой дифрактограммы трех образцов монацита различной степени радиационного повреждения в области 26–28°, соответствующей отражению 200 (Seydoux-Guillaume, 2004)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

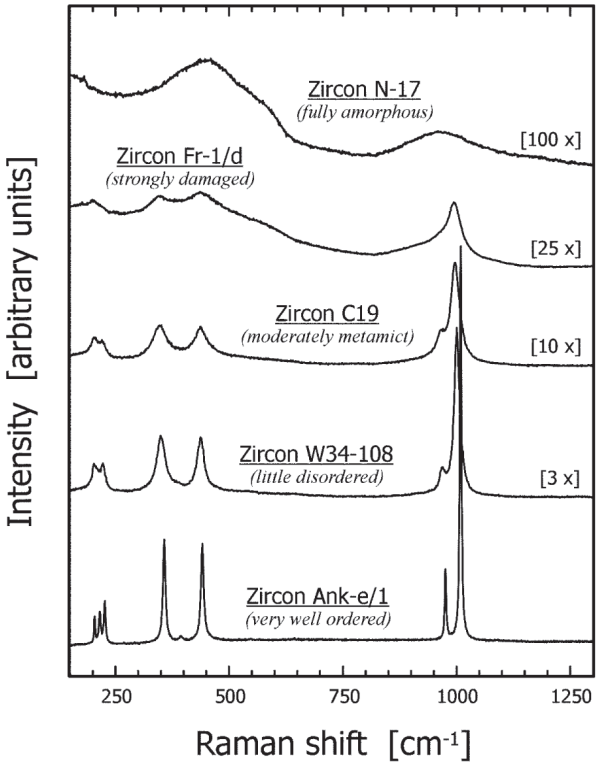


Рис. 1.8. Типичные рамановские спектры пяти образцов циркона различной степени радиационной деструкции – от высококристаллического до полностью метамиктного (Nasdala et al., 2001)

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

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

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

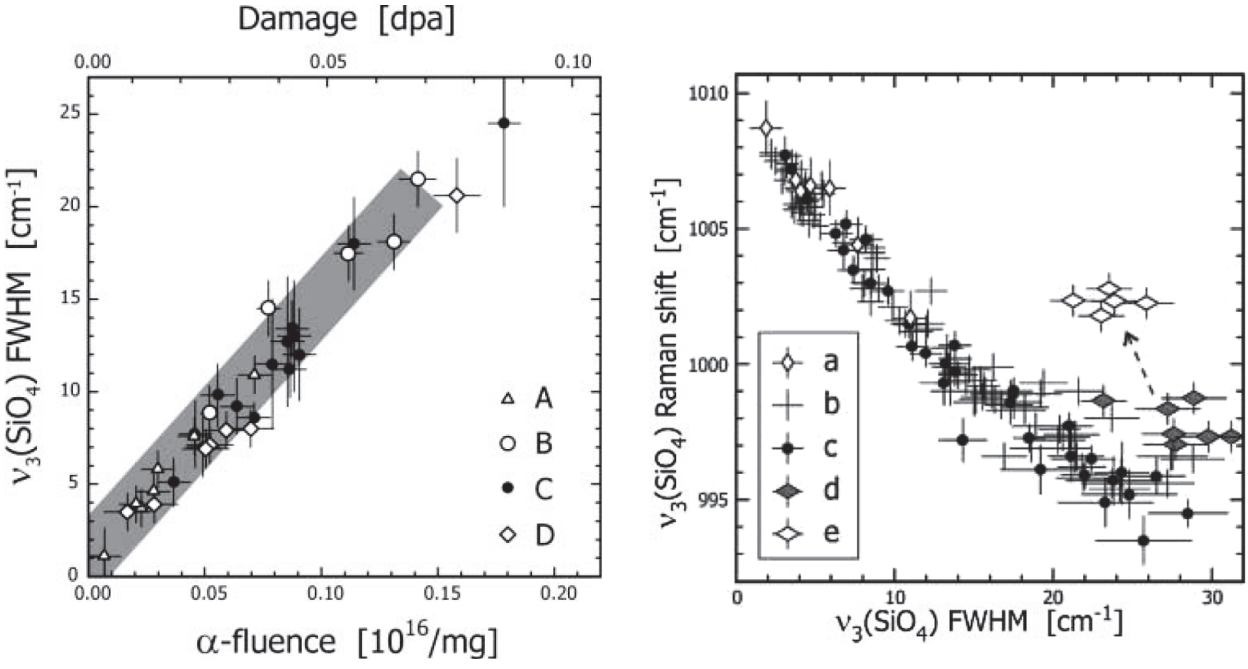


Рис. 1.9. Зависимость ширины линии $\nu_3(SiO_4)$ рамановского спектра циркона от степени радиационного повреждения образца (Nasdala et al., 2001) (a) и соотношение величины рамановского сдвига и ширины этой линии для различных цирконов (Nasdala et al., 2002)

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

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

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

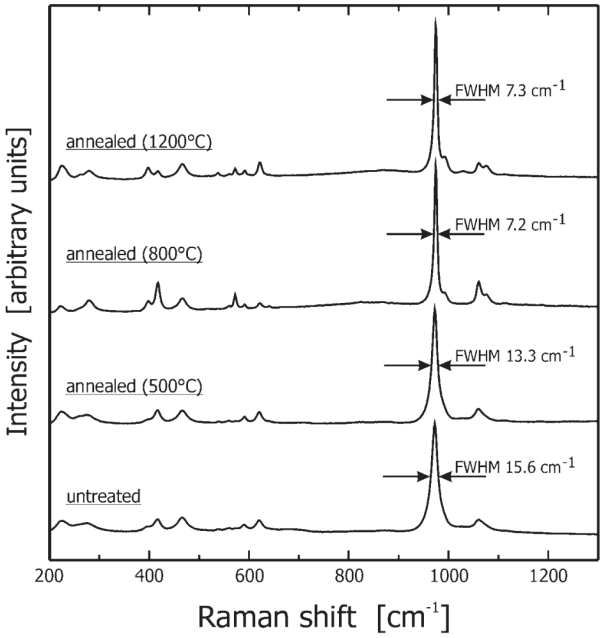


Рис. 1.10. Рамановские спектры природного монацита из Бразильских пегматитов (образец Moacir) до и в процессе термической обработки (Seydoux-Guillaume et al., 2002)

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

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

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

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

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

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

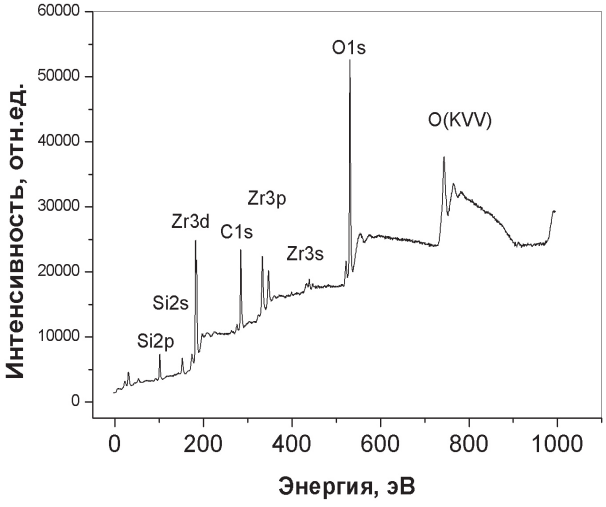


Рис. 1.11. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр циркона. Спектрометр ESCALAB MK-II

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3. Микрозондовый анализ U-Th-содержащих минералов

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

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

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

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

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

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

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

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

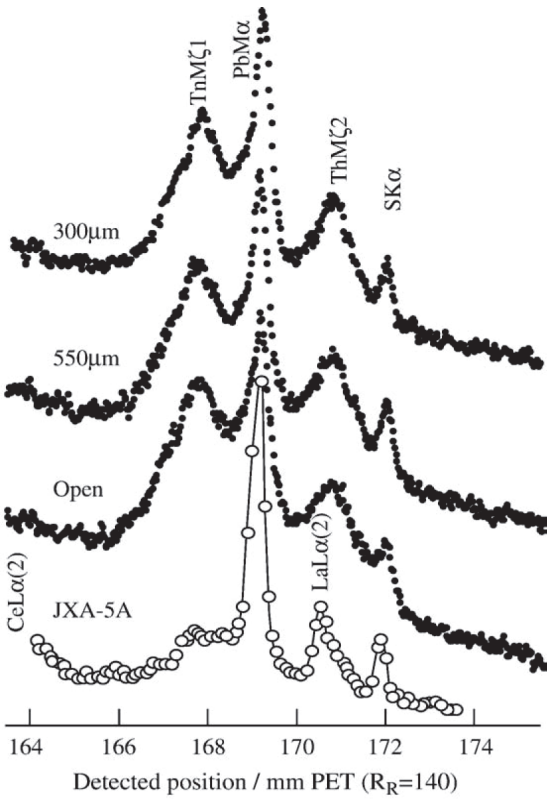


Рис. 1.12. Рентгеновские эмиссионные спектры в области Pb M_α-линии в монаците, полученные на волновом спектрометре микроанализатора JEOL-733 с коллиматорами 0.3, 0.55 и 3 мм, а также на микрозонде JXA-5A с кристаллом PET малого размера. Горизонтальная шкала – положение (мм) кристалла PET с межплоскостным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

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

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

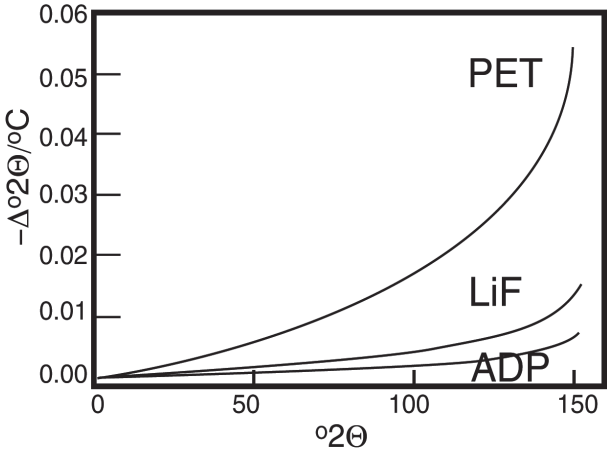


Рис. 1.13. Температурная зависимость изменения угла 2θ для кристаллов LiF, ADP и PET, (микрозонд JEOL 733) (Pyle et al., 2005)

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

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

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

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

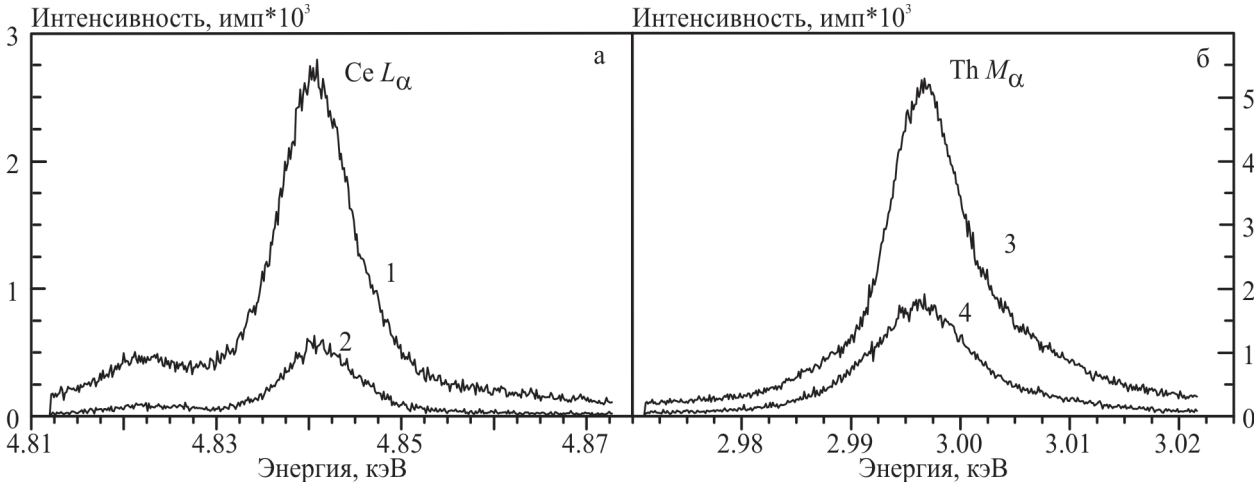


Рис. 1.14. Рентгеновские спектры в области линий Ce L_α (а) и Th M_α (б). 1, 2 – кристаллы различной светосилы LLiF и LiF; 3, 4 – LPET и PET. Ускоряющее напряжение – 15 кВ. Здесь и далее на илл. 4, 7–17, 19–36 микроанализатор Cameca SX 100

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

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

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

Таблица 1.2. Особенности спектрометров микрозонда Cameca SX 100

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

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

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

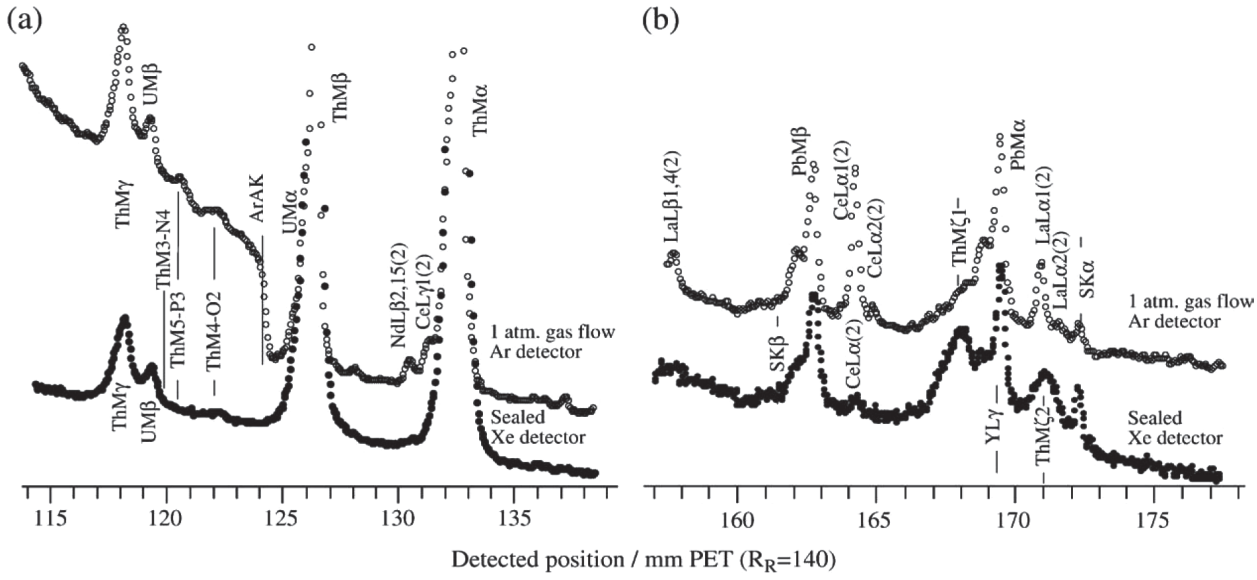


Рис. 1.15. Рентгеновские спектры в области Th M_γ–Th M_α (а) и Pb M_β–Pb M_α-линий (б) в монаците, полученные на двух детекторах – газопроточном аргоновом (1 атм) и закрытом ксеноновом (Suzuki, Kato, 2008)

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

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

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

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

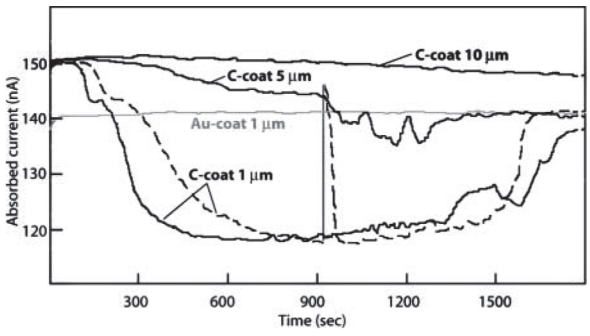


Рис. 1.16. Временная зависимость поглощенного тока в монаците при разном диаметре пучка электронов. Толщина углеродного напыления около 250 Å, золотого – 100 Å; напряжение – 15 кВ, сила тока – 200 нА, время накопления 3 с. Пунктир – время облучения 900 с, затем прерывание на 12 ч с последующим возобновлением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

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

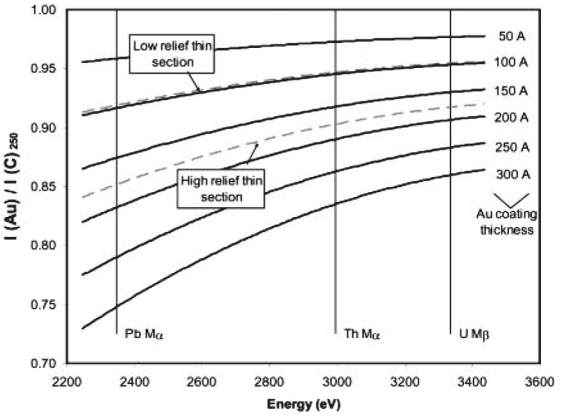


Рис. 1.17. Интенсивность рентгеновского излучения как функция толщины (Å) золотого напыления (Jercinovic, Williams, 2005)

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

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

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

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

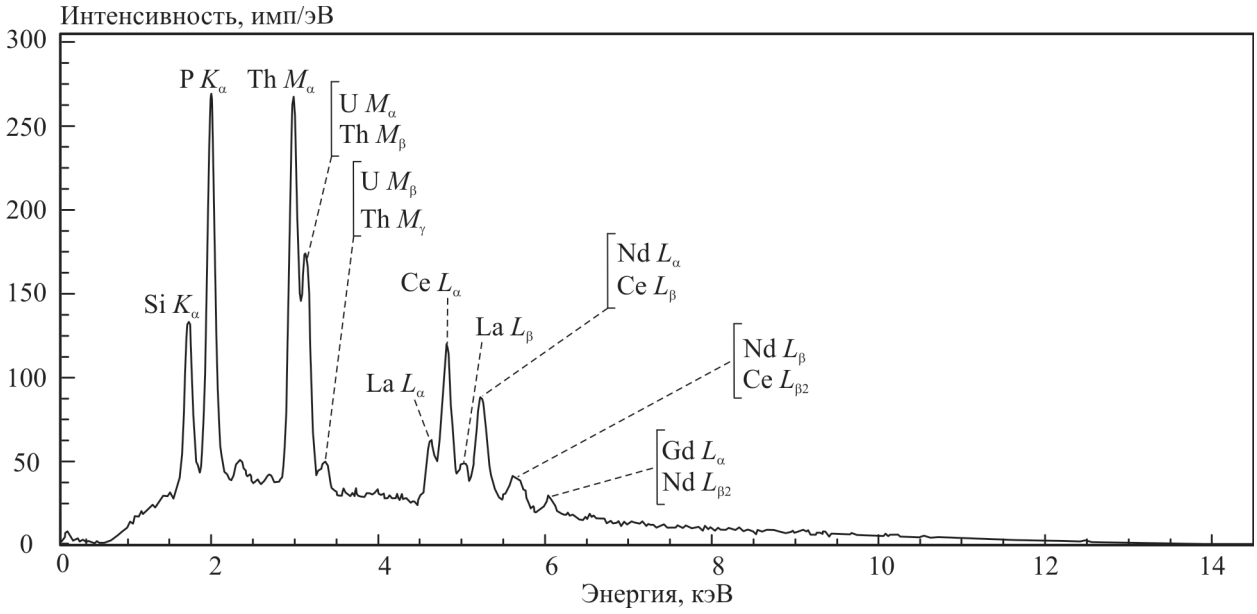


Рис. 1.18. Энергодисперсионный спектр зерна монацита Блюмовской копи Ильменогорского массива (Урал)

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

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

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

Аналитические линии. Определение содержания Th, U и Pb, как правило, проводится по измерению интенсивности *M*-линий (рис. 1.22, 1.23 и 1.24), поскольку критическая энергия возбуждения для *L*-линий выше 15 кэВ. Заметим при этом, что линии из более глубоких переходов характеризуются более высокой интенсивностью и отсутствием значимого сдвига. Линия Th M_α (4.14 Å) измеряется без значительных интерференций при анализе большинства U-Th-содержащих минералов; напротив линия U M_α (3.91 Å) перекрывается линией Th M_β (3.94 Å), поэтому она редко используется для определения U в Th-содержащих минералах. Линия U M_β (3.716 Å) перекрыта линиями Th M_γ (3.679 Å), Th M_3-N_4 (3.718 Å), Th M_5-P_3 (3.760 Å), K $K_{\alpha4}$ (3.716 Å), K $K_{\alpha3}$ (3.721 Å) и K $K_{\alpha1,2}$ (3.742 Å) и краем поглощения Th M_5 (3.729 Å). Заметим, что Th-U-содержащие минералы, как правило, не содержат K или содержат менее 0.0n мас. %, в последнем случае интерференцией линий K и U M_β-линии можно пренебречь (Suzuki, Kato, 2008); при повышенном содержании K свыше 0.06 мас. %) аналитические данные, полученные по перечисленным выше линиям для Th и U должны быть отбракованы.

Следуя (Suzuki, Kato, 2008), для определения содержания Pb в монаците и цирконе целесообразно использовать линию Pb M_α. На рис. 1.23 приведены рентгеновские спектры в области Pb M_β – Pb M_α в монаците, ксенотиме, цирконе и поликразе, полученные на микрозонде JCXA-733; видно, что линия Pb M_α перекрыта Y $L\gamma_{2,3}$, а также Th $M_{\zeta1}$, Th $M_{\zeta2}$, $SK_{\alpha3,4}$ и Nb $L_{\beta3}$. Для линии Pb M_β существенно затруднена оценка фона на его высокоэнергетическом крыле из-за наложения линий Nb L_γ, U $M_{\zeta2}$, Pb M_4-O_2, S K_β и второго порядка линий L_α и L_β РЗЭ; кроме того интенсивность линии Pb M_β почти на 25 % меньше таковой для Pb M_α. В работе (Montel et al., 1996) на синтетическом YPO_4 проанализирован эффект наложения Y L_γ-линии на Pb M_α-линию; экстраполяцией к содержанию иттрия порядка 2 мас. % показано, что наложение линий в монаците может приводить к завышению содержания Pb вплоть до 30 ppm.

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

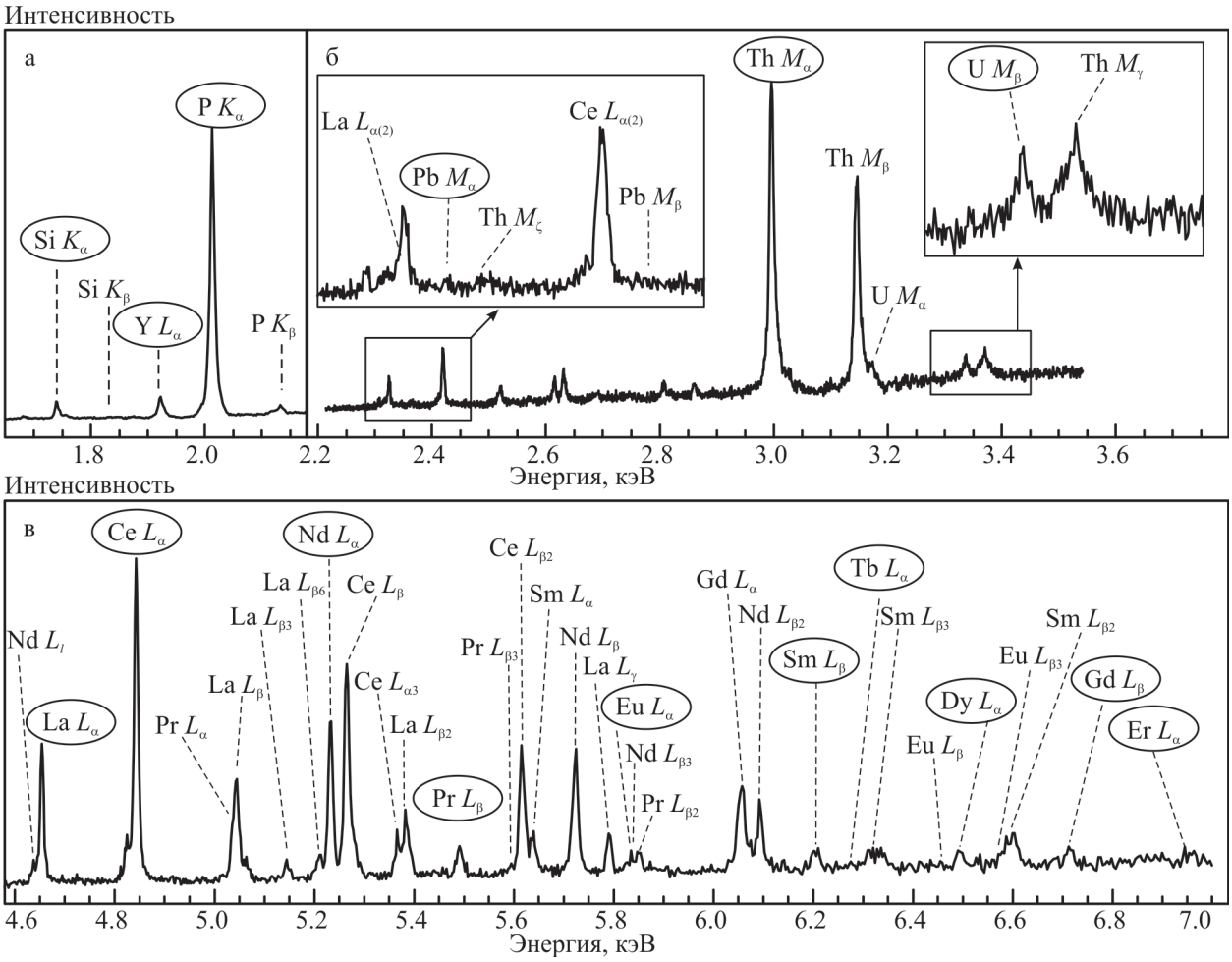


Рис. 1.19. Рентгеновские спектры монацита пегматитов Адуйского массива (Урал): а–в – кристаллы TAP, LPET и LiF, соответственно. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 250 нА. Здесь и далее на рис. 1.19–1.20 основные аналитические линии выделены овалом

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

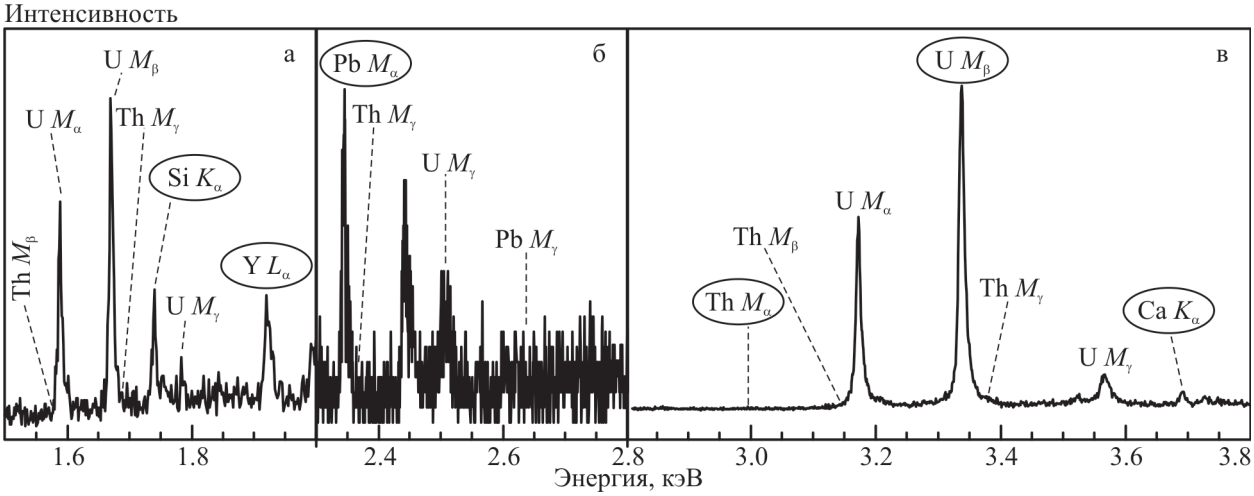


Рис. 1.20. Рентгеновские спектры уранинита из Пышминско-Ключевского массива (Урал): а–в – кристалл-анализаторы TAP, PET и LPET, соответственно. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 30 нА

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

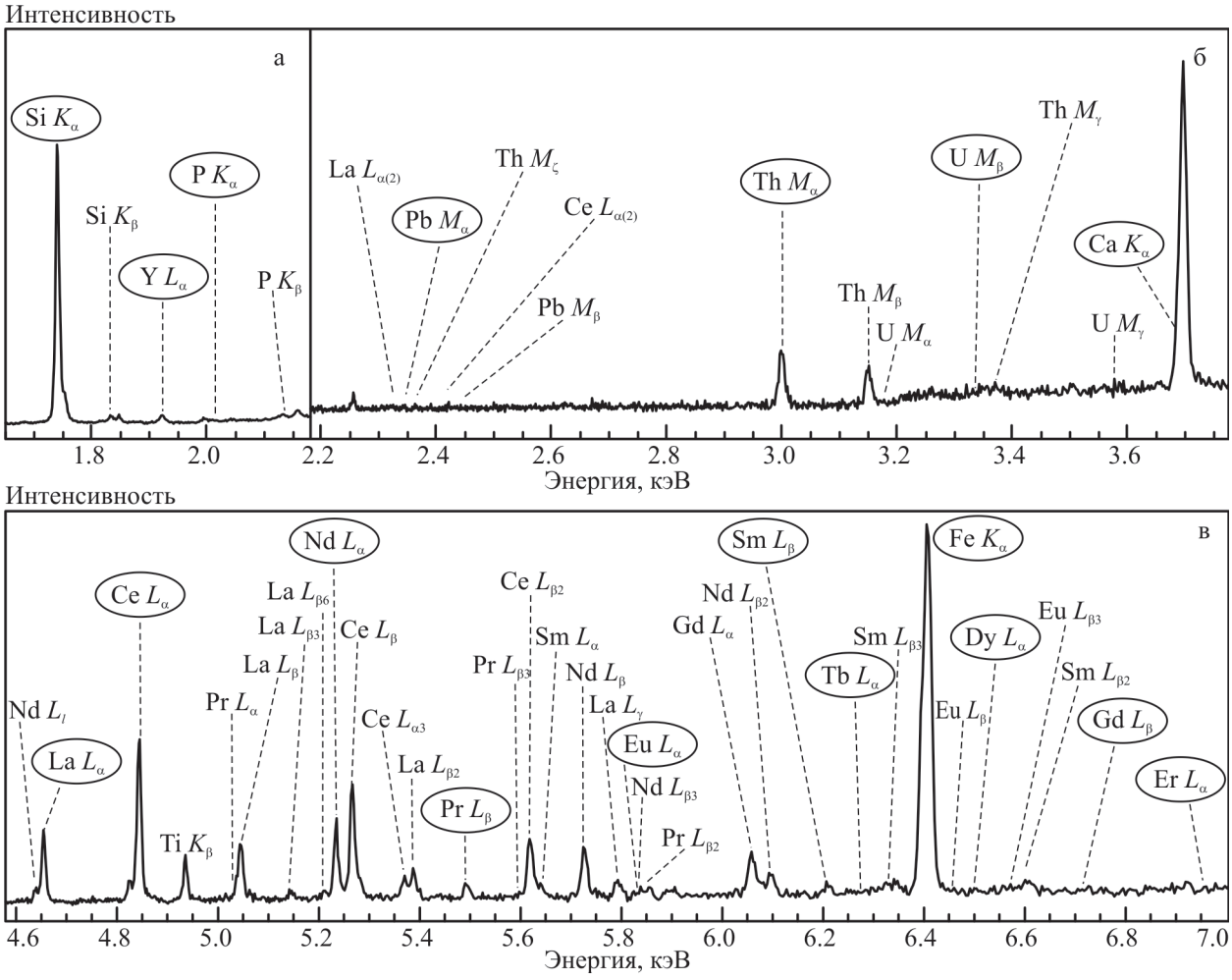


Рис. 1.21. Рентгеновские спектры чевкинита из гранитов Тыньярской площади (Западная Сибирь): а-в – кристалл-анализаторы TAP, PET и LiF, соответственно. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 250 нА

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

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

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

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

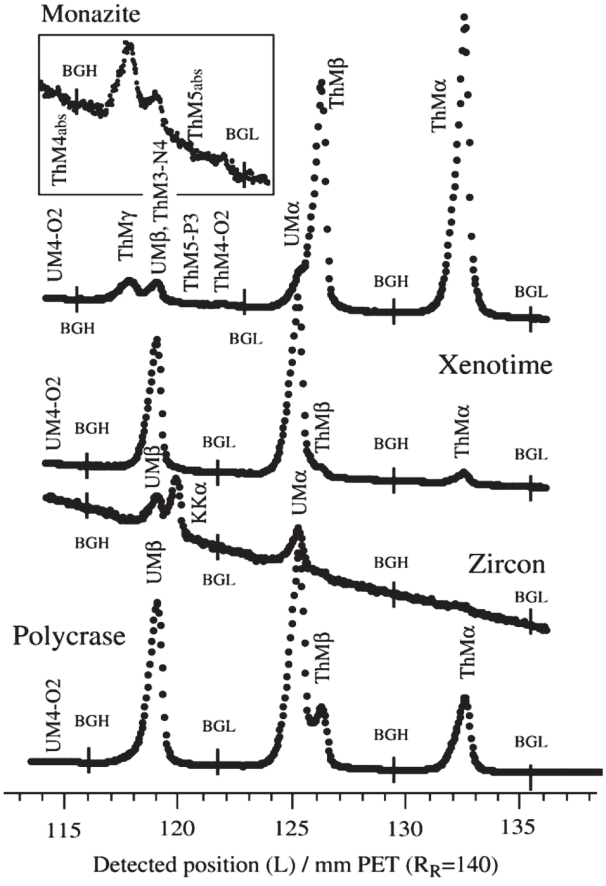


Рис. 1.22. Рентгеновские эмиссионные спектры в области Th M_γ–Th M_α монацита, ксенотима, циркона и поликраза, полученные на кристалле PET и ксеноновом детекторе закрытого типа. Вертикальные линии обозначают положения измерения фона; фон под пиком аппроксимируется линейной интерполяцией BGH и BGL (Suzuki,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

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

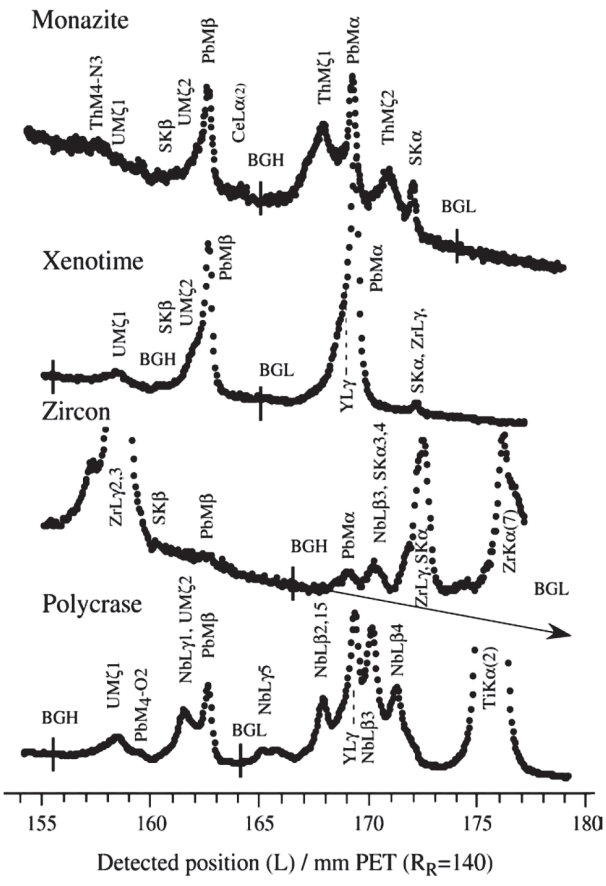


Рис. 1.23. Рентгеновские эмиссионные спектры в области Pb M_β–Pb M_α в монаците, ксенотиме, цирконе и поликразе, полученные на кристалле PET и ксеноновом детекторе закрытого типа. Вертикальные линии обозначают положения измерения фона (Suzuki, Kato, 2008)

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

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

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

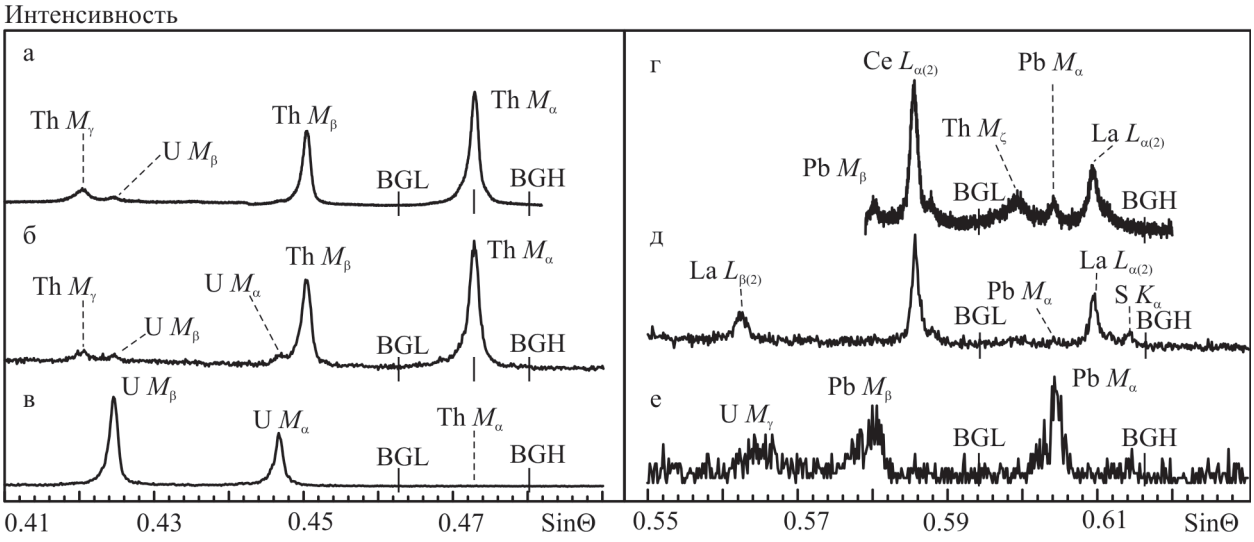


Рис. 1.24. Рентгеновские эмиссионные спектры в области линий Th M_γ–Th M_α (а–в, кристалл-анализатор PET на спектрометре Sp4) и область линий Pb M_β–Pb M_α (г–е, LPET, Sp3): а, г – твердый раствор монацит-хаттонит (250 нА), б, д – монацит (250 нА), в, е – уранинит (30 нА). BGL, BGH – положение измерения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

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

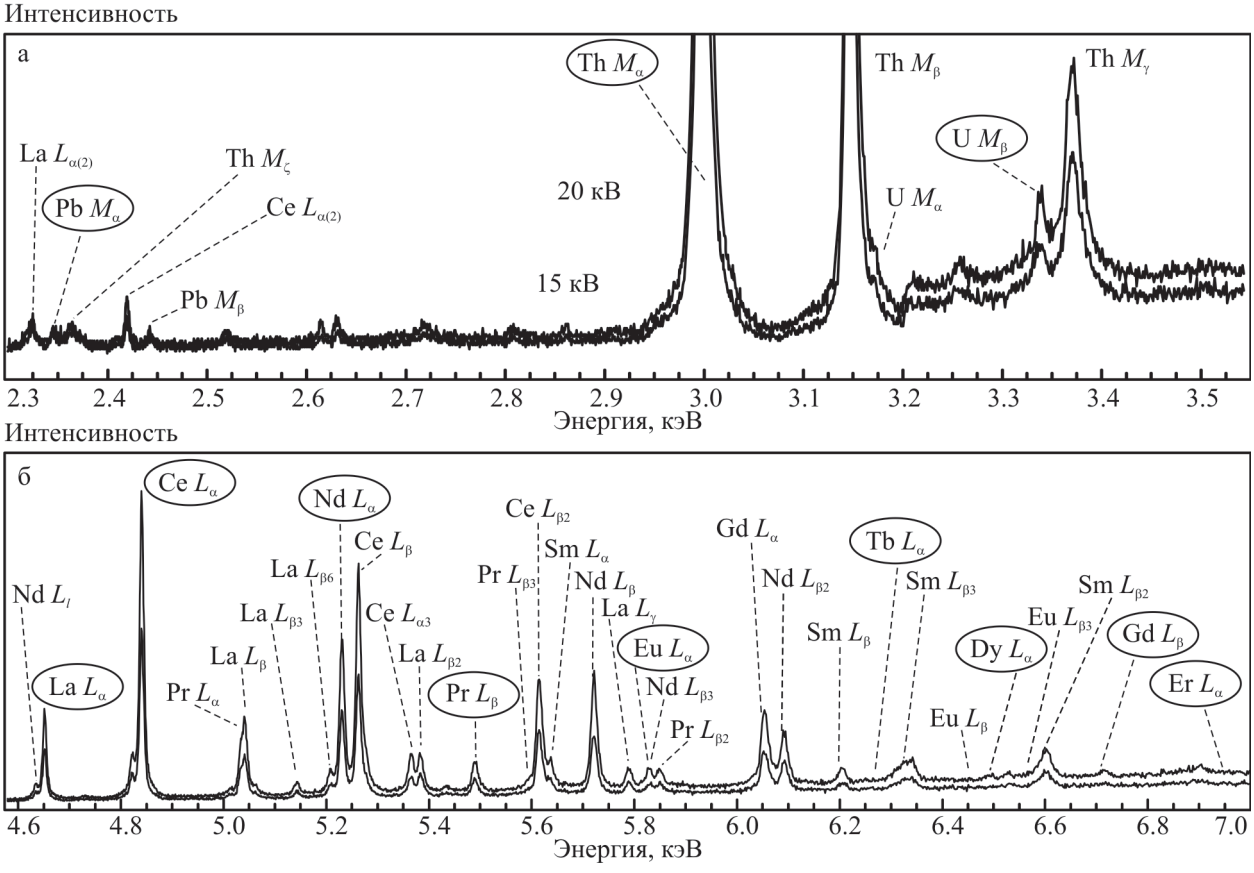


Рис. 1.25. Рентгеновские спектры монацита Блюмовской копи Ильменогорского массива: а–б – кристалл-анализаторы LPET и LLiF. Ускоряющее напряжение 20 кВ – верхний спектр, 15 кВ – нижний; сила тока пучка 100 нА

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

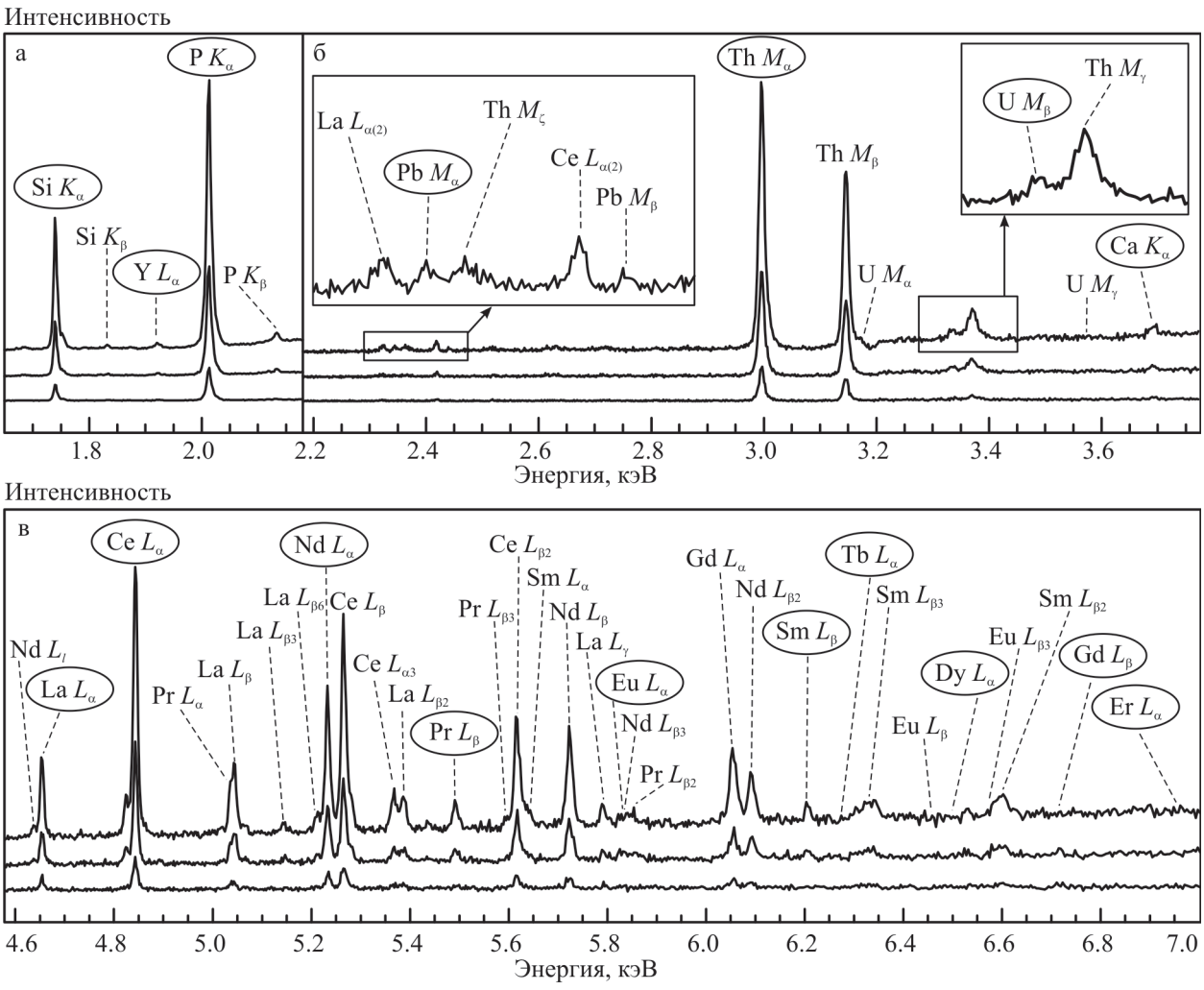


Рис. 1.26. Рентгеновские спектры твердого раствора монацит-хаттонит из Блюмовской копи Ильменских гор при силе токе пучка 30 (нижний спектр), 100 (средний) и 250 нА (верхний): а–в – кристалл-анализаторы TAP, PET и LiF, соответственно

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

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

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

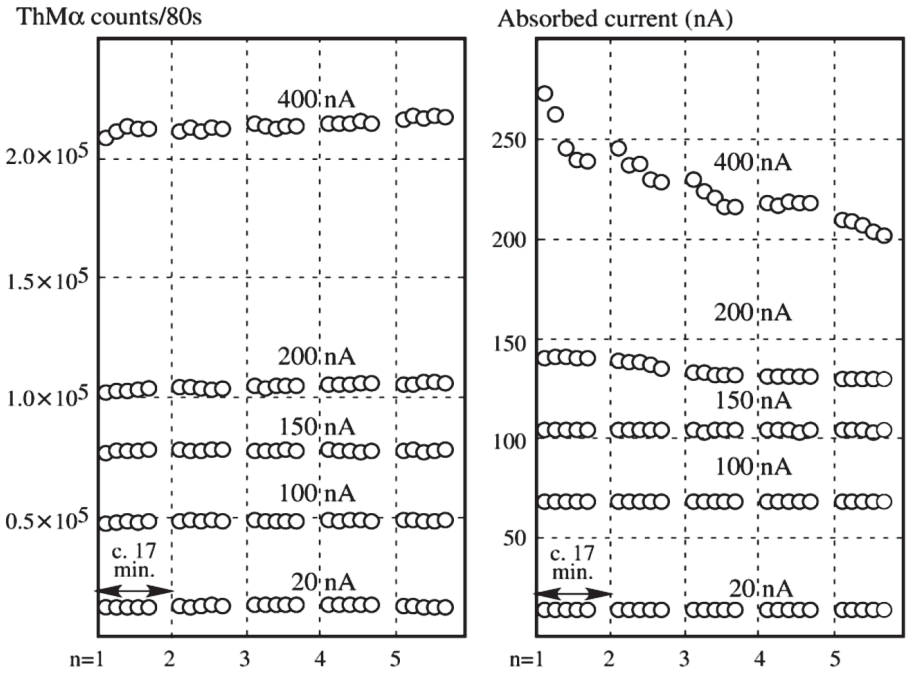


Рис. 1.27. Временные зависимости интенсивности рентгеновской линии Th M_α и поглощенного тока в монаците, полученные при различных значениях силы тока. Диаметр пучка 3 мкм; толщина углеродного напыления 25 нм, длительность периода 80 с. По оси X выделено пять временных циклов длительностью 160 с, включающие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

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

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

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

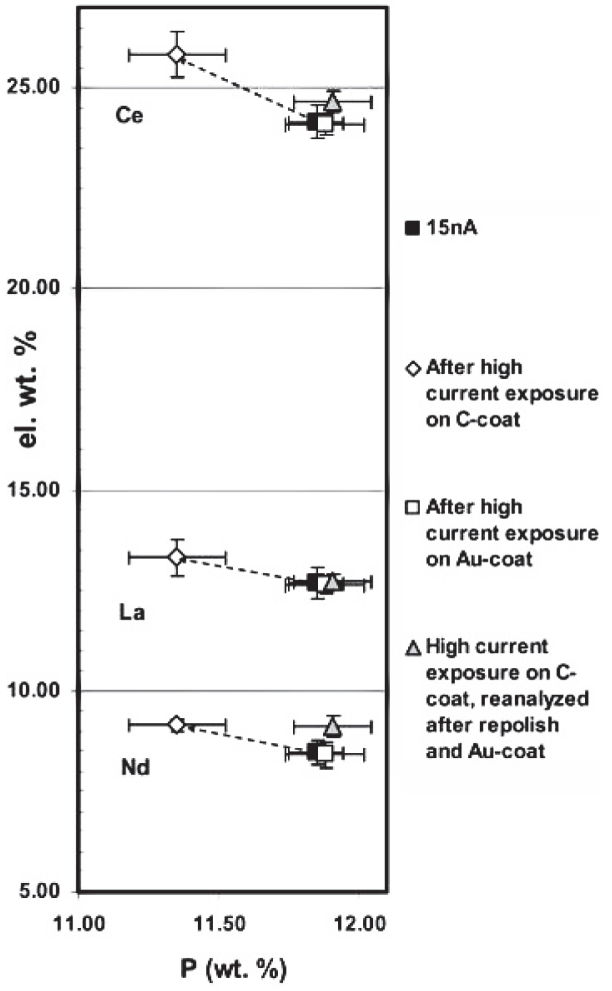


Рис. 1.28. Эффект изменения состава монацита с углеродным напылением после высокотоковой экспозиции (200 нА, 15 кВ, 30 мин, сфокусированный пучок). Отмечается потеря P относительно РЗЭ. Повторный анализ после полировки и напыления не фиксирует отличий состава. Высокотоковая экспозиция монацита, напыленного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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

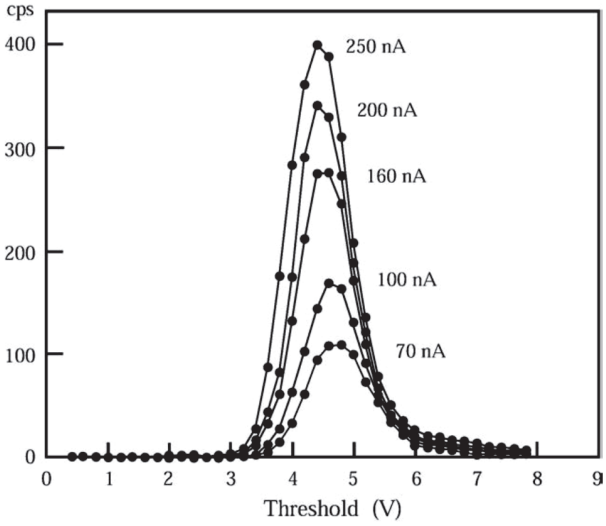


Рис. 1.29. Изменение формы линии Th M_a в монаците с 15 мас. % ThO_2 при разном токе пучка (70–250 нА) (Suzuki, Kato, 2008)

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

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

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

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

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

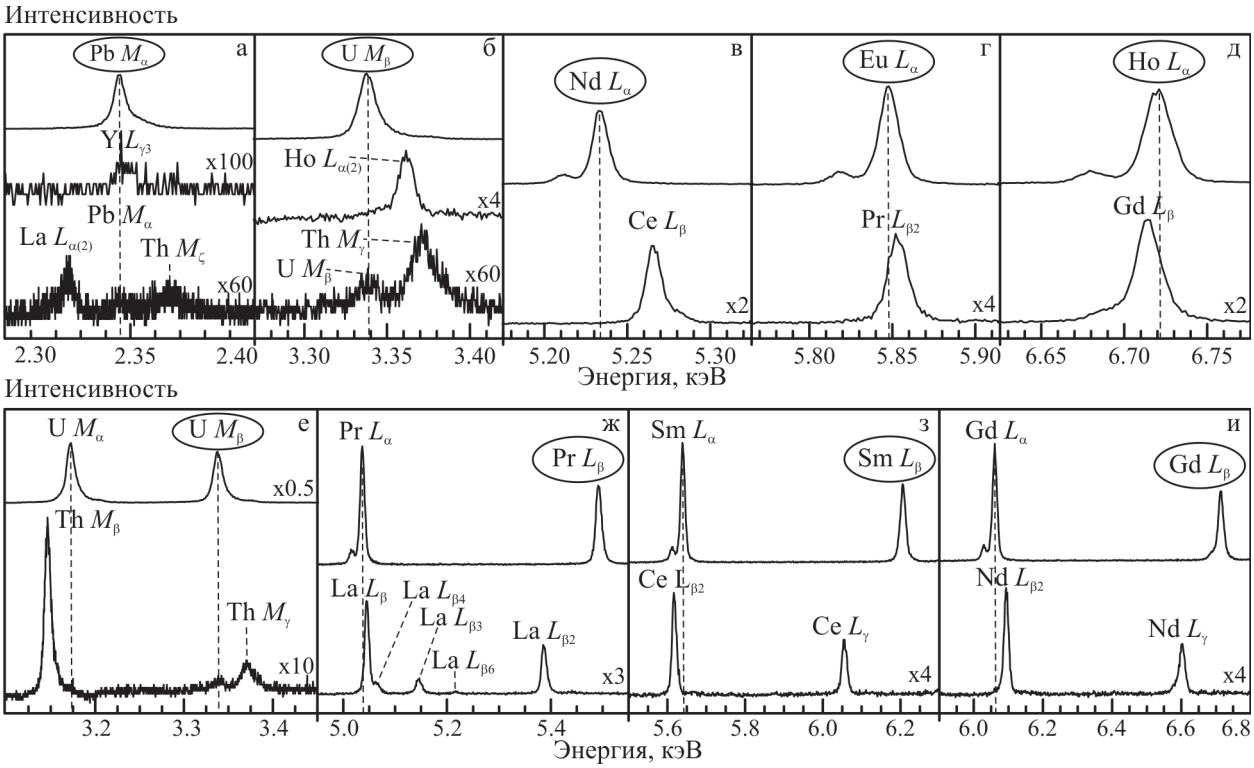


Рис. 1.30. Рентгеновские спектры в области наложения линий Pb, U, Th и РЗЭ: а – СО $Pb_2P_2O_7$ (верхний спектр, ток пучка 30 нА), YPO_4 (средний спктр, 30 нА), ильменогорский монацит (нижний спектр, 30 нА); б – UO_2 (30 А), $HoPO_4$ (250 А), ильменогорский монацит (30 А); в – $NdPO_4$, $CePO_4$ (250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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

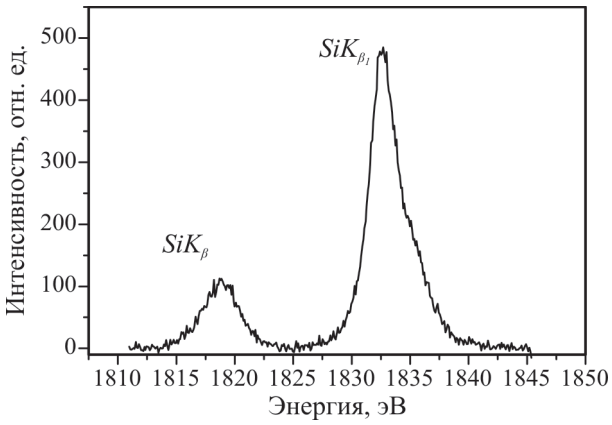


Рис. 1.31. Спектр Si K_β циркона из кимберлитов (Якутия). Микрозонд Cameca SX 100, сила тока 250 нА, ускоряющее напряжение 8 кВ

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

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

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

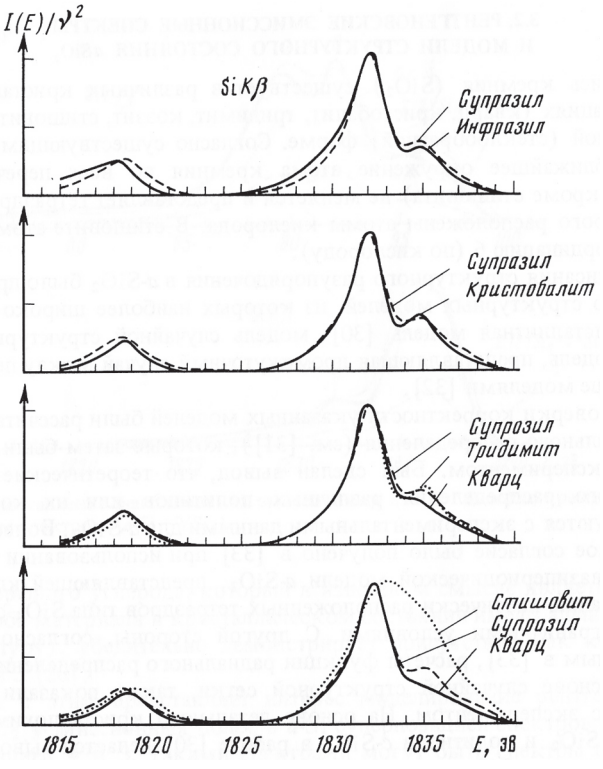


Рис. 1.32. Si K_β-эмиссионные полосы в аморфном и политипах кристаллического SiO_2 (Курмаев и др., 1988)

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

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

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

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

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)PO_4 – моноклинный ортофосфат легких РЗЭ; пространственная группа $P2_1/n$ (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 Me-O 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 *c* посредством PO_4-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 MeO_9 соседних слоев имеют общие ребра, формируя наклонные цепи в направлении [101].

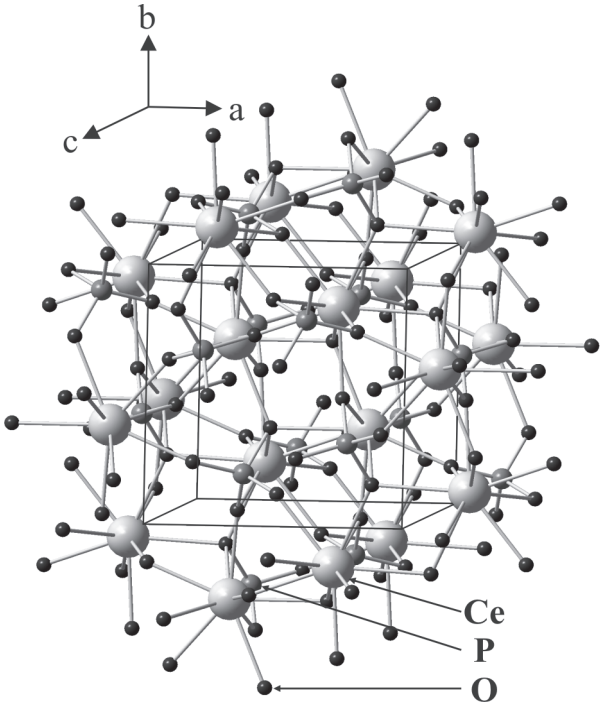


Рис. 2.1. Фрагмент структуры монацита: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$; координация РЗЭ – полиэдр из 9 атомов кислорода; наличие в структуре четырех неэквивалентных атомов кислорода

Fig. 2.1. The fragment of monazite structure

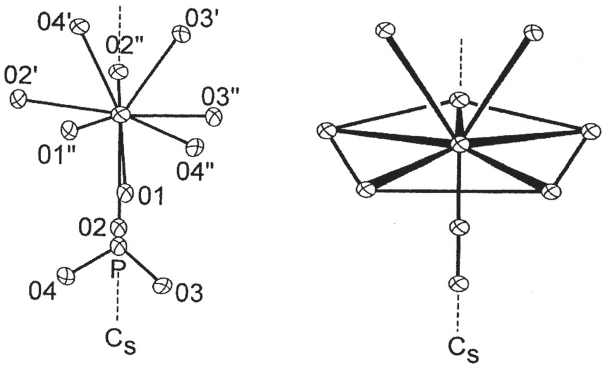


Рис. 2.2. Реальное строение полиэдра LaO_9 (а) и его идеализированное изображение в виде экваториального пентагона (б). O1–O4 – неэквивалентные атомы кислорода (Mullica et al., 1984)

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

Химический состав и изоморфизм. Монацит $(LREE)PO_4$ – моноклинный ортофосфат легких РЗЭ; пространственная группа $P2_1/n$ (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 Ce PO_4) (рис. 2.2). Эти полиэдры связаны общими ребрами и формируют цепи в направлении оси *b*. Цепи связаны между собой в направлении оси *c* посредством PO_4-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 MeO_9 соседних слоев имеют общие ребра, формируя наклонные цепи в направлении [101]. Полиэдр связан с 7 тетраэдрами PO_4 – с двумя общими ребрами и с пятью вершинами.

Второй тип изоморфных замещений в РЗЭ-подрешетке – 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 Ca^{2+}, возможно участие двухвалентных катионов Sr^{2+}, Ba^{2+}, и, что наиболее важно, Pb^{2+}. Синтезирован полный ряд составов в системе твердых растворов $(PbTh(PO_4)_2)$-$(2LREE(PO_4))$, 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 ($LREE^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+} + Si^{4+}$), при котором замещения происходят одновременно в РЗЭ- и фосфат-

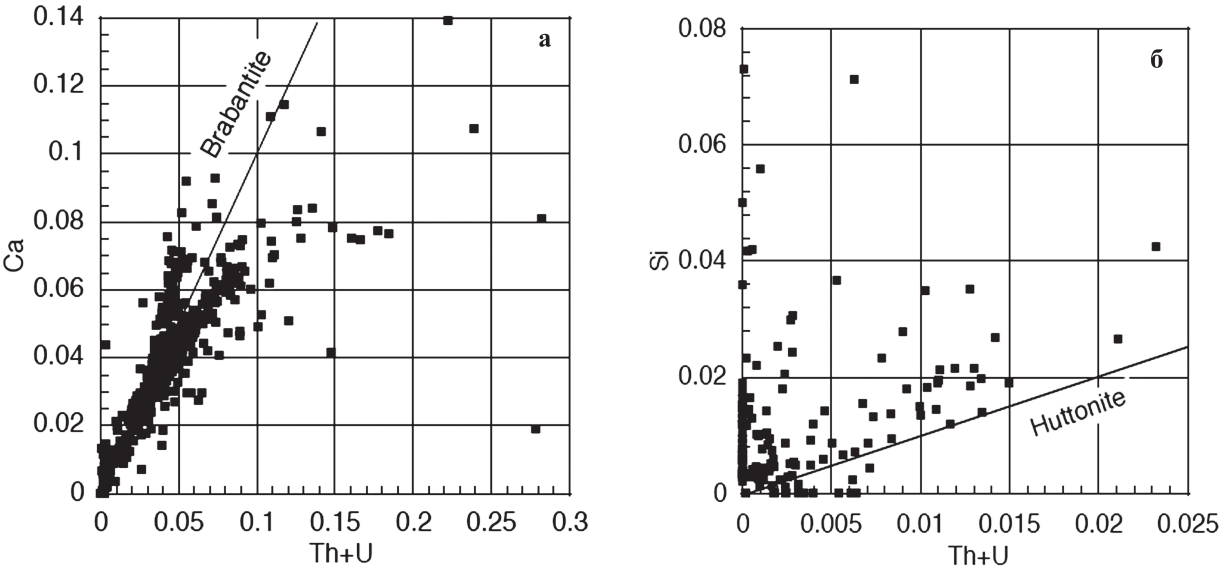


Рис. 2.3. Чералитовый (b) и хаттонитовый (c) тип изоморфизма в природных монацитах (Spear, Pyle, 2002)

Fig. 2.3. Brabantite and huttanite type of isomorphism in monazite (Spear, Pyle, 2002)

ной подрешетках. Заметим, что хаттонит – моноклинный силикат тория $ThSiO_4$, который имеет тетрагональную модификацию – изоструктурный циркону торит $ThSiO_4$. Для синтетических твердых растворов монацит-хаттонит экспериментально установлена полная взаимная растворимость (Kucha, 1980). Аналогичное замещение обеспечивает и вхождение U в структуру монацита $LREE^{3+}+P^{5+}\leftrightarrow U^{4+}+Si^{4+}$.

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 0.08ат./ф.ед.(Baldwin et al.,2006):$PO_4^{3-}\leftrightarrow SiO_3^{2-}+F^-$. 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: $S^{6+} + Si^{4+} \leftrightarrow 2P^{5+}$; $S^{6+} + Ca^{2+} \leftrightarrow LREE + P^{5+}$. 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 P-T-условий, в ходе которой монацит был образован, представляет собой достаточно сложную задачу. Решение подобных задач в совокупности с возможностью определения возраста в разных зонах мона-

цита, 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 Pb (термически активированных прыжков ионов Pb 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 °C при скорости охлаждения 20 °/млн. лет (Copeland 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 °C (Spear, Pyle, 2002). Экспериментально показано (Seydoux-Guillaume et al., 2002), что растворение-осаждение монацита во флюидах различного состава приводит к изменению содержания Pb на периферии кристаллов, при этом на его поверхности происходит рост новых фаз, обогащенных нерадиогенным Pb, в результате чего для таких проб характерны дискордантные датировки с завышением возраста. Таким образом, если первичный Pb 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 Ce, 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 Th 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 Ce 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 Ce 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

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

Оксид	Химический состав*											
	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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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**
T, 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

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

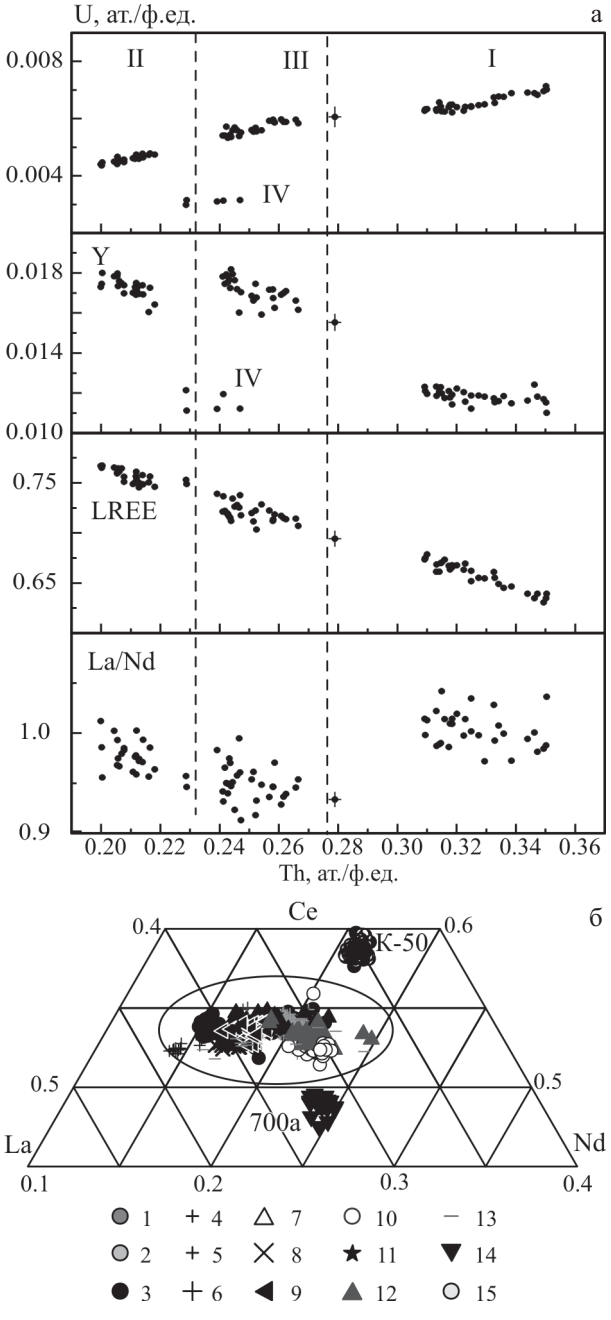


Рис. 2.4. Соотношение содержаний U, Y, LREE, HREE и Th в монаците К-50 (а) и La-Ce-Nd в монацитах из геологических объектов Урала и Сибири (б). IV – краевая зона монацита К-50 (а); овалом выделены точки, соответствующие монациту К-50 и 700а (б). 1 – монацит К-50; 2 – К-244; 3 – К-193; 4 – Оз-2; 5 – Оз-3; 6 – Е-4333; 7 – К-1061; 8 – К-1366; 9 – К-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; б – 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 U^{4+} и Th^{4+} требует компенсации их избыточного заряда, что, как правило, осуществляется ионами Ca и Si. В монаците К-50 содержание Ca 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 P (рис. 2.3). Данная закономерность однозначно указывает на доминирующую роль хаттонитового изоморфизма ($LREE^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+}$ (U^{4+}) + Si^{4+}) над чералитовым ($2LREE^{3+} \leftrightarrow Th^{4+}$ (U^{4+}) + Ca^{2+}). Заметим, что хаттонит ($ThSiO_4$) – 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). В работе (Townsend et al., 2001) рассмотрены 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 Ca 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).

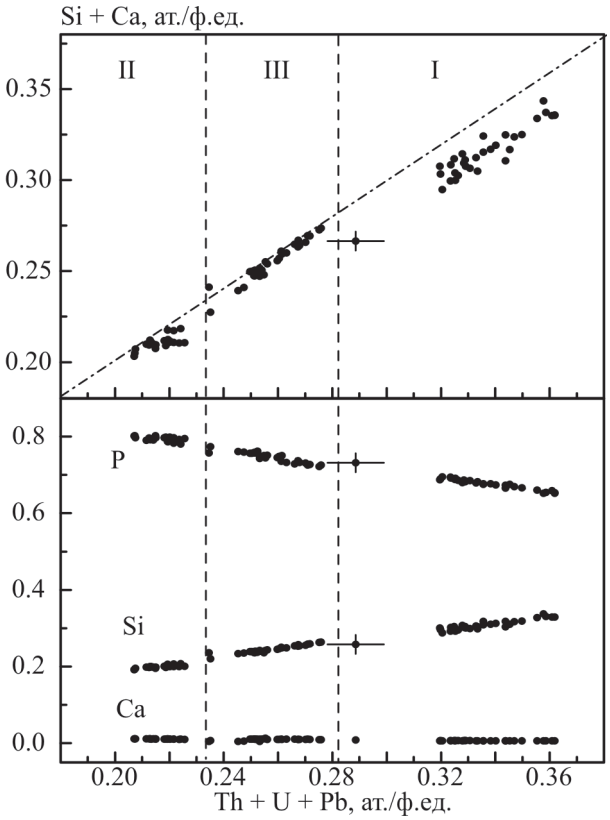


Рис. 2.5. Соотношение содержаний (Si+Ca), P, Si, Ca и (Th+U+P) в монаците К-50. Штрих-пунктир соответствует условию равенства содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма

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

Изученный образец представляет собой редко встречающийся высокоториевый монацит с составом – $[LREE_{0.95-x}(Th, U)_x Ca_{0.01} Y_{0.02} HREE_{0.02}](P_{1-x}, Si_x)O_4$, 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 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 β = (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).

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 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

Таблица 2.2. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита К-244

Table 2.2. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-244

Оксид	Химический состав*									
	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_2O_3	12.91	12.39	12.28	11.25	11.92	11.64	12.86	12.67	12.93	13.42
Ce_2O_3	25.89	24.84	25.16	24.95	24.80	24.66	26.58	25.90	26.68	26.28
Pr_2O_3	2.66	2.51	2.58	2.62	2.62	2.68	2.82	2.71	2.67	2.66
Nd_2O_3	9.56	9.38	9.51	10.10	9.27	9.36	10.10	9.45	9.82	9.30
Sm_2O_3	1.46	1.43	1.41	1.55	1.38	1.24	1.28	1.37	1.47	1.37
Gd_2O_3	1.05	1.14	1.16	0.99	0.83	0.81	1.00	1.00	0.92	1.13
Dy_2O_3	0.20	0.26	0.32	0.12	0.22	0.13	0.16	0.27	0.24	0.22
Eu_2O_3	0.02	0.07	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tb_2O_3	0.06	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.08
Y_2O_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**
T, млн. лет	281	261	274	268	271	270	273	259	265	261
ΔT, млн. лет	24	22	23	20	20	20	24	22	25	25

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 Ca в зарядовую компенсацию примесей U и Th в монаците К-244 – незначителен ввиду невысокого содержания Ca (0.01–0.04 ат./ф.ед.). Отмечено, что содержание Ca 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 Ca понижено, а в низко-ториевой центральной зоне I напротив – повышено, т.е. чералитовый тип замещения ($2LREE^{3+} \leftrightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Ca^{2+}$) 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 P (рис. 2.7), что явно указывает на преобладание в монаците К-244 хаттонитового типа изоморфизма ($LREE^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Si^{4+}$).

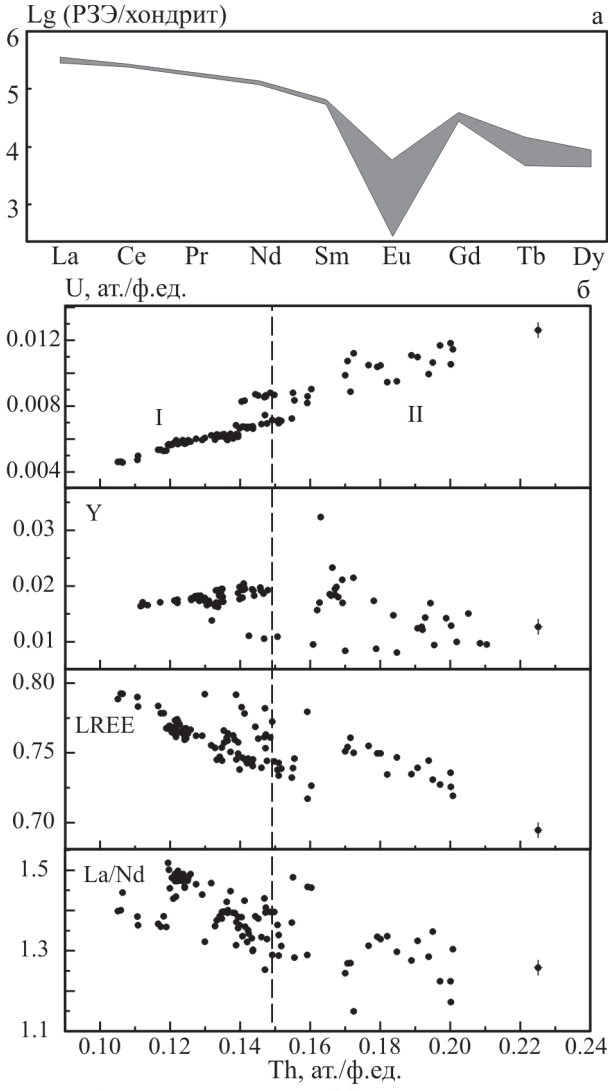


Рис. 2.6. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, (а) и соотношение содержаний U, Y, LREE, La/Nd и Th (б) в монаците К-244. Пунктиром выделены зоны I и II

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

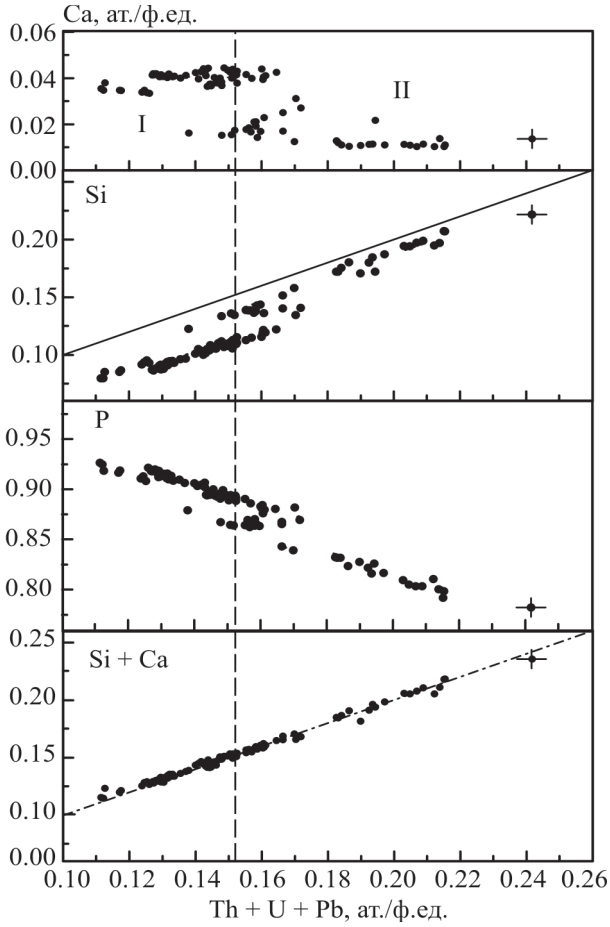


Рис. 2.7. Соотношение содержаний Ca, Si, P, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монаците К-244. Штрихпунктир соответствует равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма; сплошная линия – равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si) при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

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

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.

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. I 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 дискриминируются по соотношению U/(Ca + Si) (рис. 2.9), при этом зона II выделяется только на зерне В (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 А, 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

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

Оксид	Химический состав*										
	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_2	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_2O_5	29.41	29.05	29.81	29.74	28.76	29.56	29.95	28.28	29.00	27.62	29.28
Ce_2O_3	28.20	28.65	28.63	27.90	26.76	28.79	28.53	25.73	28.93	24.43	28.84
La_2O_3	16.07	16.36	16.36	15.74	14.80	16.50	16.18	14.06	16.74	13.56	16.56
Pr_2O_3	2.60	2.71	2.53	2.65	2.60	2.63	2.62	2.45	2.60	2.40	2.69
Nd_2O_3	8.27	8.54	8.43	8.38	8.69	8.39	8.43	8.72	8.15	8.68	8.57
Sm_2O_3	0.87	0.95	0.90	0.87	1.11	0.84	1.04	1.00	0.85	0.99	0.84
Gd_2O_3	0.80	0.65	0.82	0.77	0.91	0.74	0.95	0.83	0.61	0.84	0.60
Dy_2O_3	0.34	0.28	0.45	0.31	0.43	0.28	0.37	0.44	0.27	0.44	0.31
Er_2O_3	0.07	0.10	0.14	0.10	0.17	0.11	0.14	0.15	0.08	0.15	0.12
Eu_2O_3	0.11	0.13	0.12	0.12	0.11	0.07	0.08	0.13	0.04	0.18	0.09
Y_2O_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**
T, млн. лет	271	244	257	267	246	261	262	254	244	250	256
ΔT, млн. лет	33	32	32	30	28	34	31	27	33	24	33

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

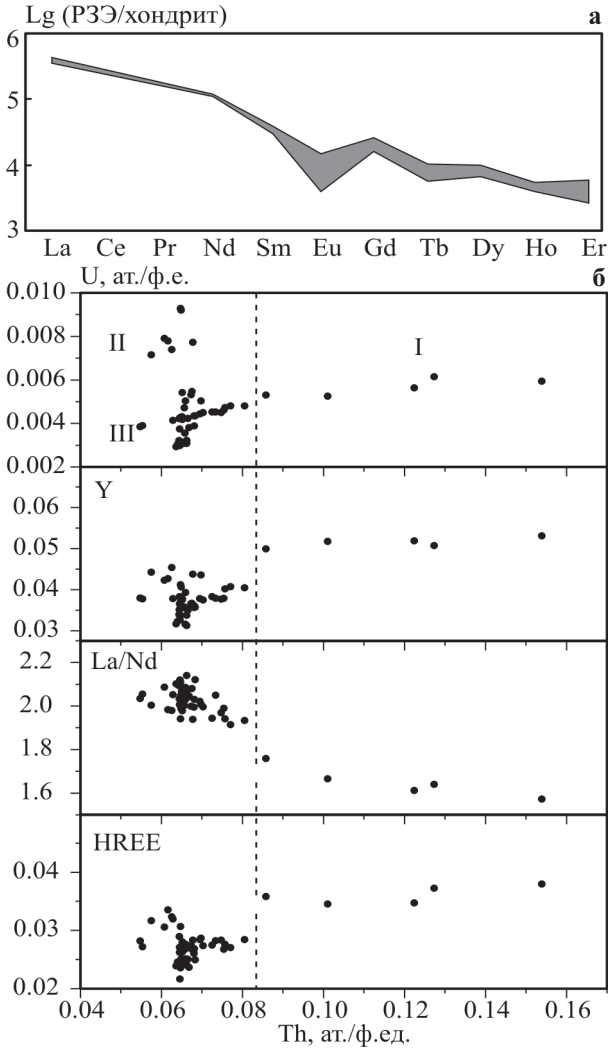


Рис. 2.8. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, (а) и соотношение содержаний U, Y, La/Nd, HREE и Th (б) в монаците К-193

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;

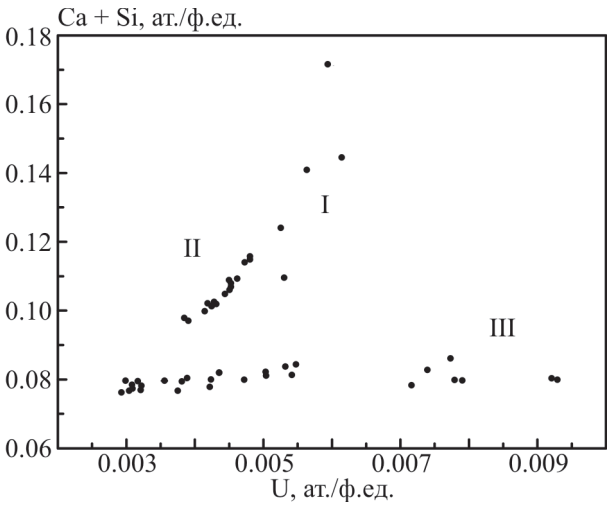


Рис. 2.9. Соотношение концентраций (Ca + Si) и U в монаците К-193

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

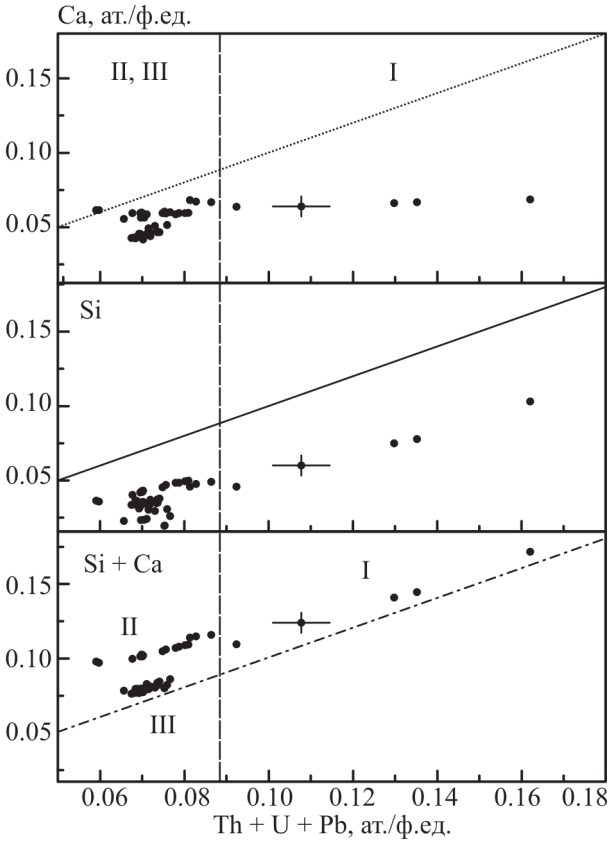


Рис. 2.10. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монаците К-193. Штрих-пунктир соответствует равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма; сплошная линия – равенству (Th + U + Pb = Si) при хаттонитовом и точечная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

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

выделяется три зоны, различающиеся соотношением примесных элементов. В одном из зерен 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 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.

2.2.4. Монацит гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал

Исследованы крупные индивиды монацита Оз-2 (илл. 17), выделенные из жилы 1 Костоустовского участка в 4 км к юго-западу от пос. Озерное, и Оз-3 (илл. 19) из жилы гранитного пегматита «Ильменорутиловая» в 1 км к западно-северо-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.

На илл. 17 представлено BSE-изображение обломка индивида монацита Оз-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 Оз-2

Table 2.4. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite Oz-2

Оксид	Химический состав*									
	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_2	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_2O_5	29.15	28.12	28.74	27.75	29.28	28.25	27.98	28.18	27.99	29.34
La_2O_3	13.23	12.63	13.16	11.77	13.69	12.68	12.00	13.78	12.71	13.11
Ce_2O_3	26.69	25.98	25.52	24.41	27.50	26.39	24.36	27.14	26.55	26.42
Pr_2O_3	2.94	2.62	2.84	2.61	2.98	2.88	2.58	2.81	2.86	2.94
Nd_2O_3	9.92	9.86	10.43	9.55	10.08	10.22	9.48	10.16	10.09	9.76
Sm_2O_3	1.97	2.02	1.98	1.97	1.97	2.03	1.91	1.94	2.10	1.84
Eu_2O_3	0.16	0.07	0.05	0.05	0.02	0.08	0.09	0.04	0.19	0.08
Gd_2O_3	1.32	1.47	1.58	1.42	1.42	1.44	1.45	1.68	1.59	1.60
Tb_2O_3	0.08	0.12	0.09	0.18	0.10	0.07	0.13	0.09	0.08	0.11
Dy_2O_3	0.97	0.59	0.56	0.80	0.65	0.47	0.83	0.31	0.49	0.69
Ho_2O_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_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	250	234	242	250	267	242	258	241	243	254
ΔT, 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 из-за 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, по-видимому, 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

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

Оксид	Химический состав*									
	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_2	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_2O_5	27.94	28.24	28.26	28.28	28.36	27.68	27.82	27.61	26.93	26.46
La_2O_3	15.40	16.03	15.94	13.72	13.66	13.74	15.51	13.53	13.69	13.88
Ce_2O_3	29.71	29.44	29.67	27.67	28.06	27.10	28.91	27.85	28.88	28.93
Pr_2O_3	2.79	2.65	2.88	2.94	2.76	2.72	2.68	2.84	2.98	2.92
Nd_2O_3	9.10	9.06	9.09	9.84	9.87	9.91	9.39	10.17	10.45	10.13
Sm_2O_3	1.51	1.46	1.53	1.73	1.65	1.79	1.45	1.73	1.94	1.80
Gd_2O_3	1.05	1.06	1.13	1.23	1.19	1.30	1.07	1.20	1.24	1.25
Tb_2O_3	0.04	0.05	0.02	0.05	0.03	0.13	0.07	0.08	0.00	0.01
Dy_2O_3	0.46	0.56	0.50	0.76	0.63	0.72	0.54	0.60	0.36	0.32
Ho_2O_3	0.05	0.03	0.02	0.10	0.09	0.07	0.11	0.13	0.04	0.00
Er_2O_3	0.13	0.07	0.11	0.22	0.16	0.18	0.13	0.11	0.00	0.00
Y_2O_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**
T, млн. лет	240	231	242	257	263	255	247	259	258	266
ΔT, млн. лет	28	28	30	25	25	24	28	25	31	31

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

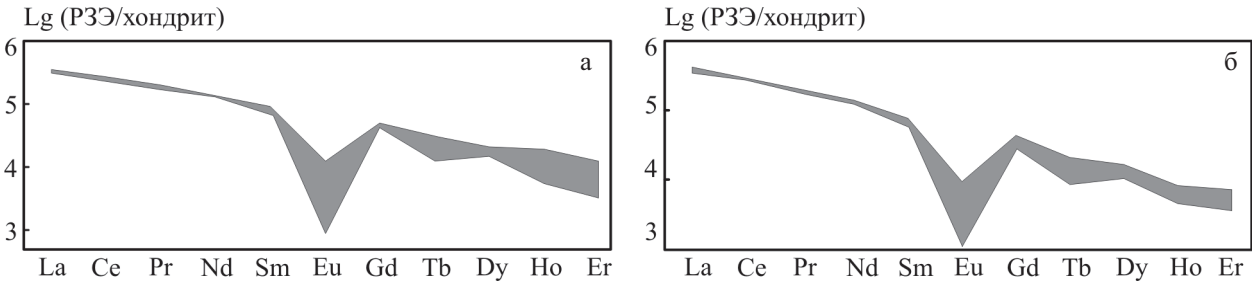


Рис. 2.11. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, в монацитах Оз-2,-3 (а,б)

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:Nd-лазер, 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 Оз-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 Ce, 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 Оз-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 $2LREE^{3+} \rightarrow Th^{4+}(U^{4+})+Ca^{2+}$ 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 Ca 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-

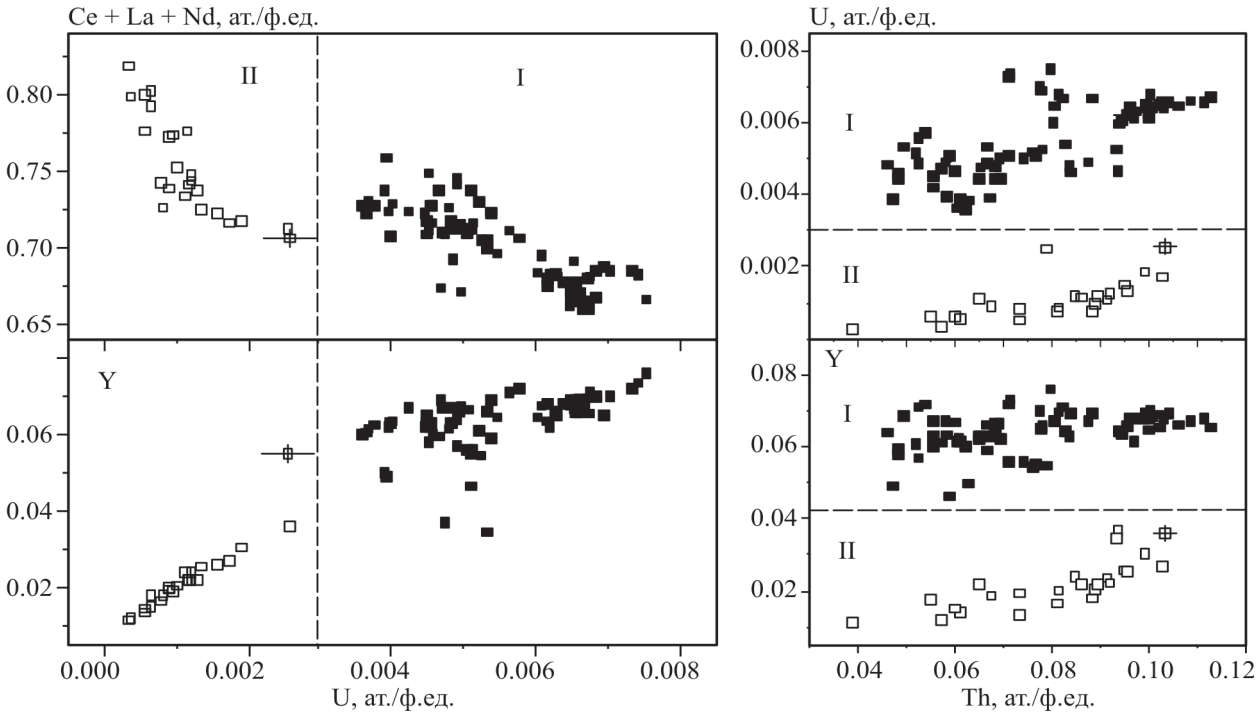


Рис. 2.12. Соотношение содержаний (Ce+La+Nd), Y и U и соотношение U, Y и Th в монаците Оз-2. I, II – центральная зона и периферия кристалла

Fig. 2.12. (Ce+La+Nd), Y vs U, U, Y vs Th in monazite (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals)

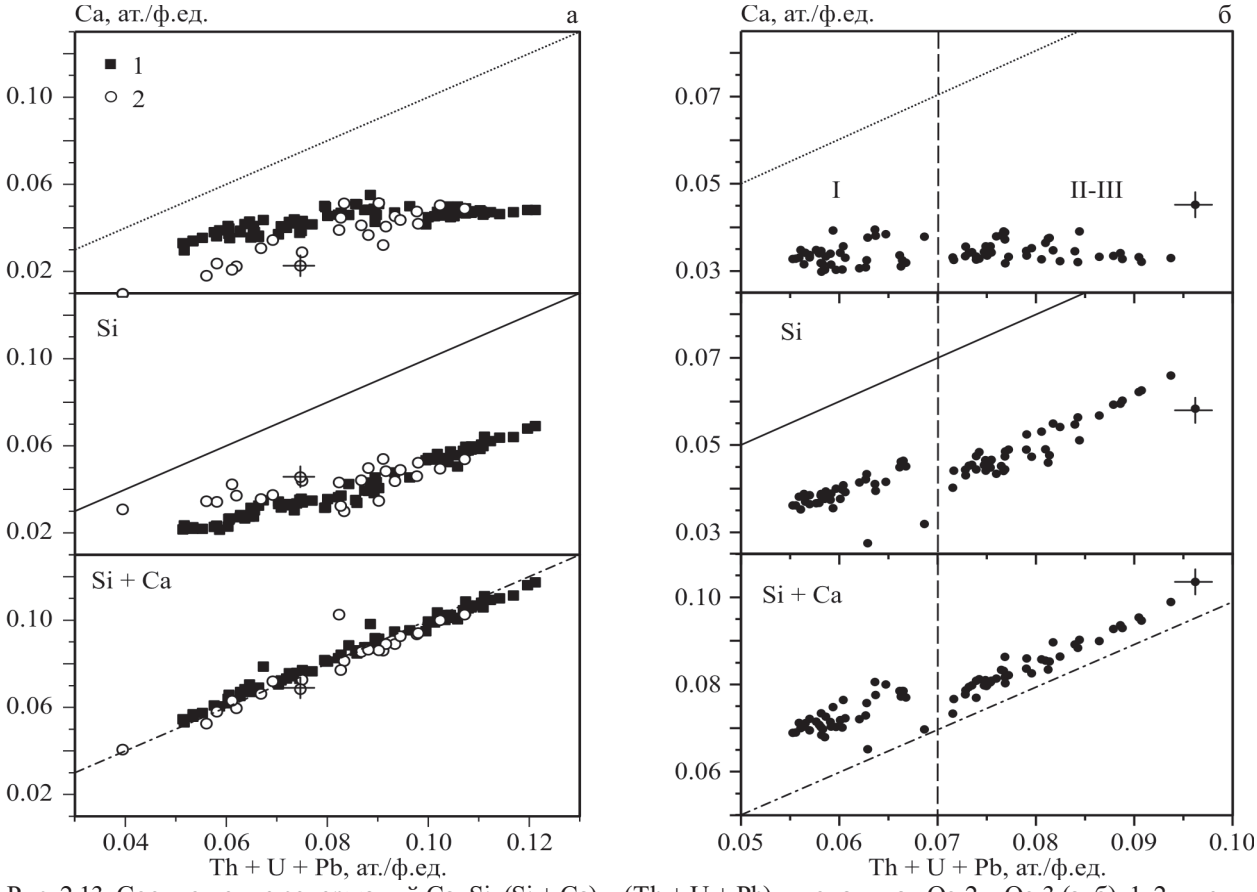


Рис. 2.13. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах Оз-2 и Оз-3 (а, б). 1, 2 – центральная зона I и периферия II кристалла Оз-2; пунктир – зоны I и II–III кристалла Оз-3

Fig. 2.13. Chemical composition of monazite (samples Oz-2, 3, Aduiskii massif, the Urals)

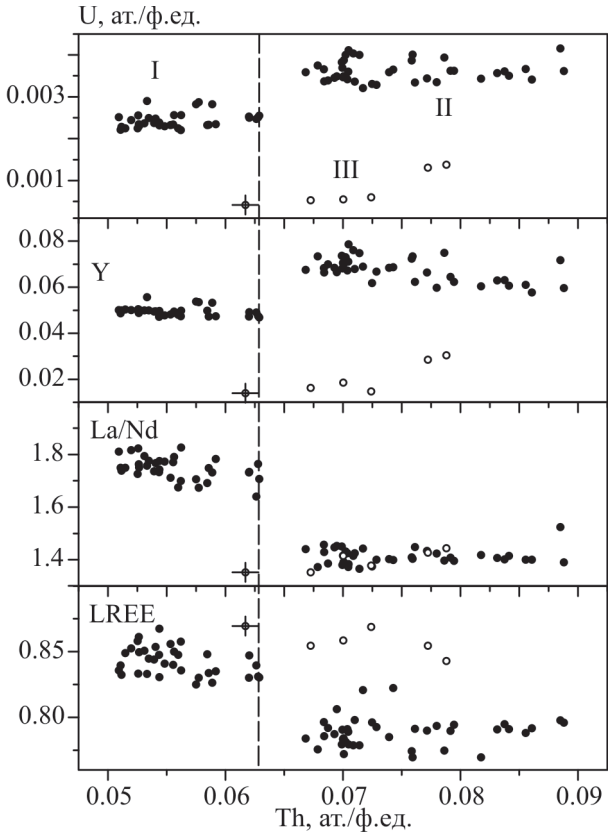


Рис. 2.14. Вариации содержания U, Y, LREE и отношения La/Nd в зависимости от содержания Th в монаците Оз-3. Залитые круги – зоны I–II, незалитые – зона III

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 Ca. Это указывает на различие схем изоморфизма (условий образования-преобразования?) 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 β 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 адуйском монаците 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 Y 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 Ca 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. % ThO_2); 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.

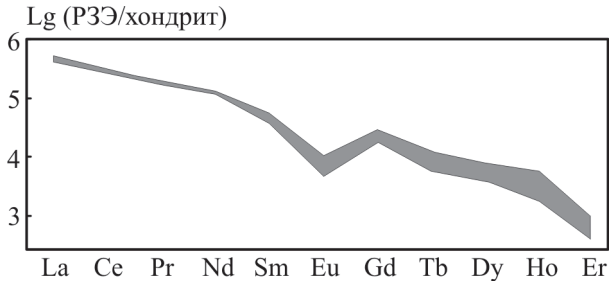


Рис. 2.15, а. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, в монаците Е-4333

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 Е-4333; видно, что кристалл характеризуется значительным обогащением LREE и ярко выраженной отрицательной Eu-аномалией. Выраженной зональности в распределении элементов по кристаллам К-1061 и Е-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 К-1061

Table 2.6. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-1061

Оксид	Химический состав*									
	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_2O_3	26.99	31.58	31.36	30.86	29.73	31.49	31.17	32.12	31.32	30.90
La_2O_3	14.79	16.83	15.56	17.73	14.64	17.14	15.83	17.06	16.72	16.81
Pr_2O_3	2.58	3.04	3.11	3.01	3.08	3.02	3.13	3.05	2.90	2.94
Nd_2O_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_2O_3	0.99	0.53	0.89	0.69	0.89	0.71	0.75	0.42	0.49	0.47
Dy_2O_3	0.52	0.08	0.20	0.23	0.22	0.16	0.11	0.11	0.06	0.14
Y_2O_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**
T, 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.

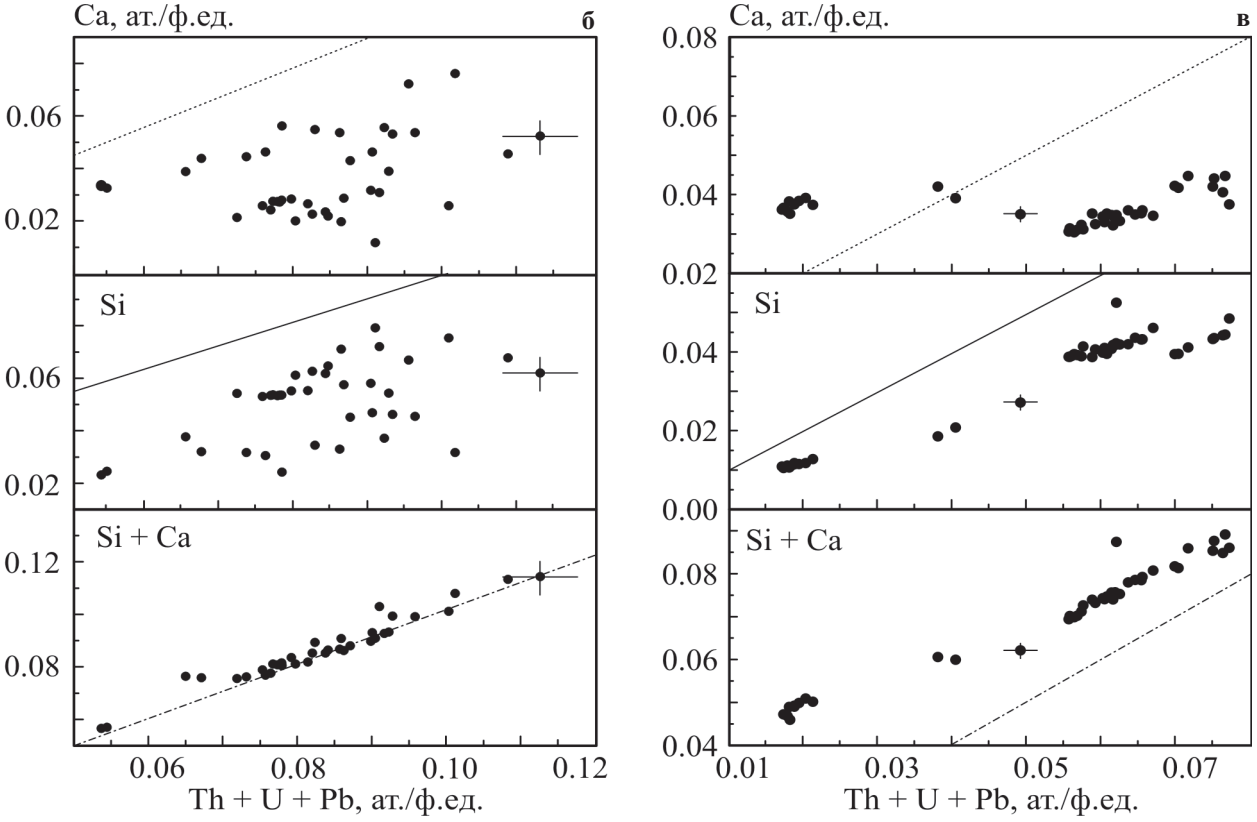


Рис. 2.15, б, в. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах К-1061 и Е-4333

Fig. 2.15, б, в. Chemical composition of monazite (samples K-1061, E-4333, Dzhabyksky massif, the Urals)

Таблица 2.7. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита Е-4333

Table 2.7. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite E-4333

Оксид	Химический состав									
	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_2O_3	29.87	30.01	28.75	29.35	29.86	29.42	29.73	29.48	29.64	30.11
La_2O_3	17.30	16.81	16.02	16.67	16.90	17.05	17.16	16.70	16.47	16.74
Pr_2O_3	2.90	2.91	2.84	2.72	2.75	2.73	2.75	2.86	2.77	2.86
Nd_2O_3	9.53	9.75	9.43	9.54	9.56	9.68	9.54	9.61	9.56	9.53
Sm_2O_3	1.14	1.19	1.00	1.11	1.17	1.33	1.24	1.16	1.30	1.15
Gd_2O_3	0.87	0.67	0.66	0.97	1.02	0.86	0.80	0.82	1.00	0.85
Dy_2O_3	0.22	0.29	0.30	0.29	0.28	0.32	0.19	0.29	0.18	0.17
Eu_2O_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**
T, млн. лет	260	260	273	268	270	264	258	259	255	252
ΔT, млн. лет	45	40	33	38	42	41	42	38	38	40

менным составом со значительными вариациями по Th, U, РЗЭ 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 К-1061 и Е-4333, соответственно.

На рис. 2.13, б большинство аналитических точек кристалла К-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_{α}, Y L_{α}, U M_{β}, Pb M_{α} и Ce L_{α}-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

Оксид	Химический состав*									
	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_2O_3	26.47	26.34	27.66	28.34	27.32	26.48	27.56	26.93	27.66	26.22
La_2O_3	15.53	14.63	15.52	15.89	15.52	14.67	16.25	15.64	15.41	14.88
Pr_2O_3	2.53	2.62	2.62	2.66	2.67	2.53	2.50	2.52	2.47	2.40
Nd_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	1965	1930	1929	1922	1969	1928	1948	1931	1944	1948
ΔT, млн. лет	90	88	92	95	93	89	92	90	94	87

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

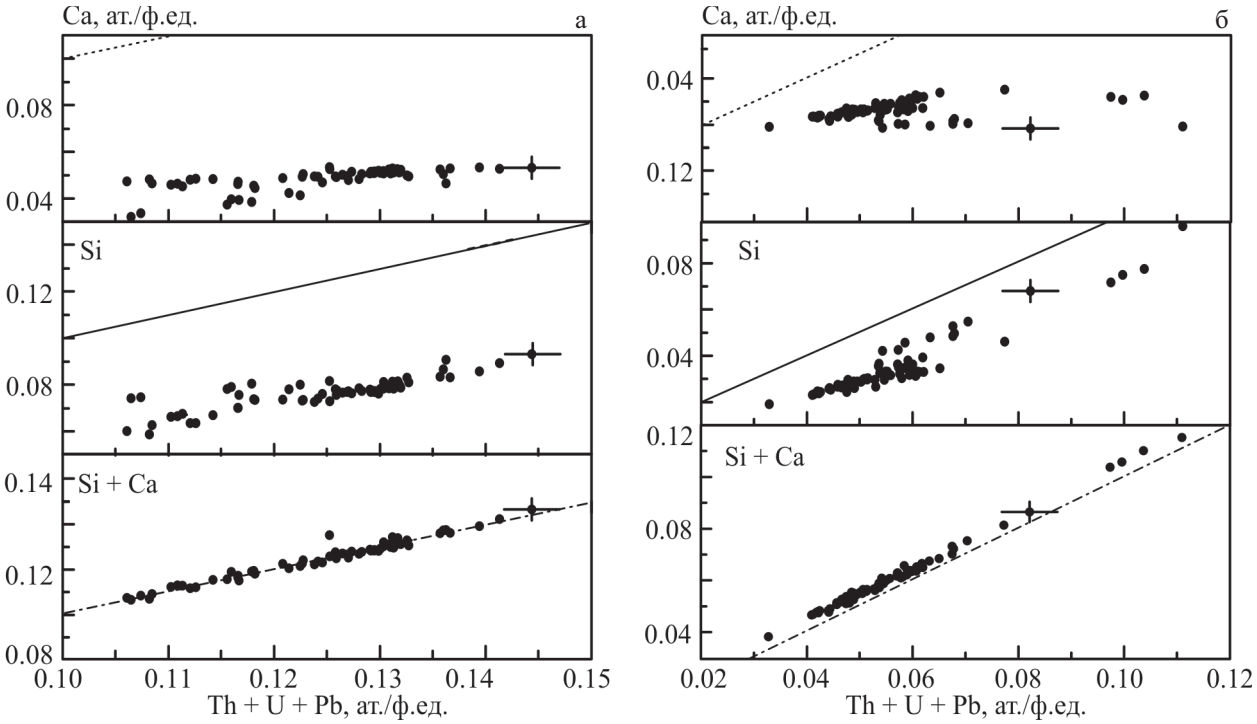


Рис. 2.16. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах К-1366б (а) и К-1417 (б)

Fig. 2.16. Chemical composition of monazite (samples K-1366б, K-1417, Taratashsky massif, the Urals)

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

Оксид	Химический состав									
	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_2O_3	31.10	30.57	30.98	31.11	31.22	30.82	30.71	30.55	30.91	31.17
La_2O_3	16.15	16.83	16.00	16.62	16.42	16.84	16.31	16.61	15.73	16.35
Pr_2O_3	2.91	2.90	3.03	3.03	2.84	2.90	2.90	2.90	3.15	3.00
Nd_2O_3	10.42	10.33	10.79	10.67	10.40	10.10	10.58	10.34	10.69	10.73
Sm_2O_3	1.11	1.14	1.15	1.17	0.95	1.09	1.09	1.06	0.91	1.11
Gd_2O_3	0.88	0.69	0.72	0.78	0.68	0.60	0.74	0.69	0.82	0.84
Dy_2O_3	0.19	0.14	0.24	0.14	0.17	0.13	0.19	0.21	0.23	0.06
Y_2O_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**
T, млн. лет	1969	1915	1929	1875	1931	1912	1924	1920	1933	1969
ΔT, млн. лет	127	119	129	129	126	115	118	119	125	127

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 Ca 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 Pb 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

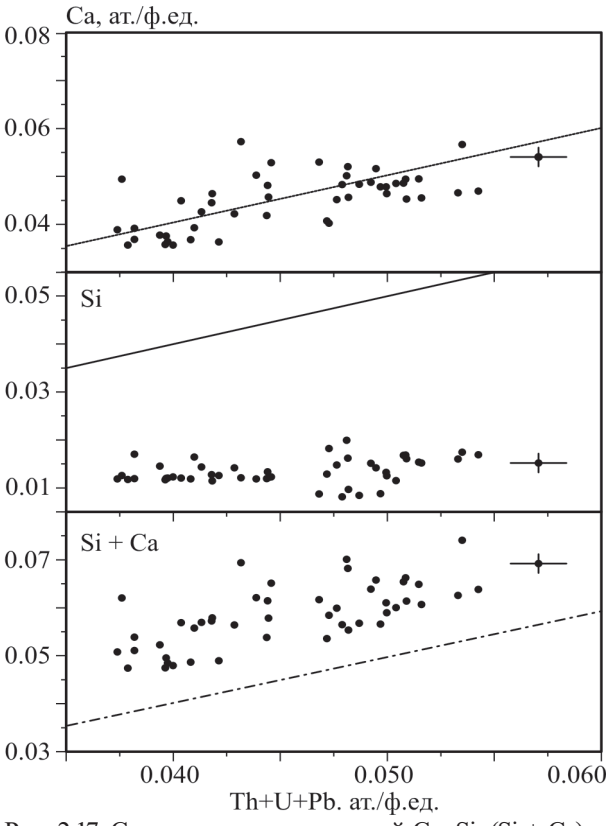


Рис. 2.17. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита 9-05

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 Ca 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 $PO_4^{3-} \leftrightarrow SiO_3^{2-} + F^-$ (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

Оксид	Химический состав										
	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_2O_5	30.10	29.55	29.87	30.04	31.47	30.01	30.13	30.04	29.97	29.79	29.82
Ce_2O_3	27.63	27.60	27.79	27.89	26.34	29.92	29.20	30.05	30.12	29.56	29.96
La_2O_3	13.74	13.90	13.99	13.66	13.34	14.71	14.24	14.95	14.64	14.84	14.61
Pr_2O_3	3.11	2.89	3.11	2.96	2.85	3.17	3.13	3.24	3.37	3.33	3.15
Nd_2O_3	11.21	11.10	11.18	11.32	11.07	11.99	12.20	12.16	11.81	12.04	12.22
Sm_2O_3	1.85	1.80	1.83	1.78	1.67	1.76	1.92	1.94	1.87	1.86	1.88
Gd_2O_3	1.62	1.43	1.47	1.61	1.43	1.14	1.33	1.11	1.22	1.16	1.35
Dy_2O_3	0.73	0.70	0.60	0.68	0.53	0.11	0.20	0.10	0.13	0.12	0.16
Eu_2O_3	0.09	0.05	0.14	0.05	0.08	0.06	0.05	0.11	0.07	0.00	0.15
Y_2O_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**
T, млн. лет	792	774	766	821	771	795	812	771	794	760	783
ΔT, 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 Ca 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. I 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

Оксид	Химический состав					
	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_2O_3	13.43	12.67	13.75	15.32	13.53	14.17
Ce_2O_3	27.15	25.76	28.10	30.13	27.52	28.43
Pr_2O_3	2.84	2.76	2.94	3.00	2.85	3.07
Nd_2O_3	10.53	10.43	10.77	10.93	10.42	10.57
Sm_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	254	270	255	264	281	260
ΔT, млн. лет	27	28	33	38	31	33

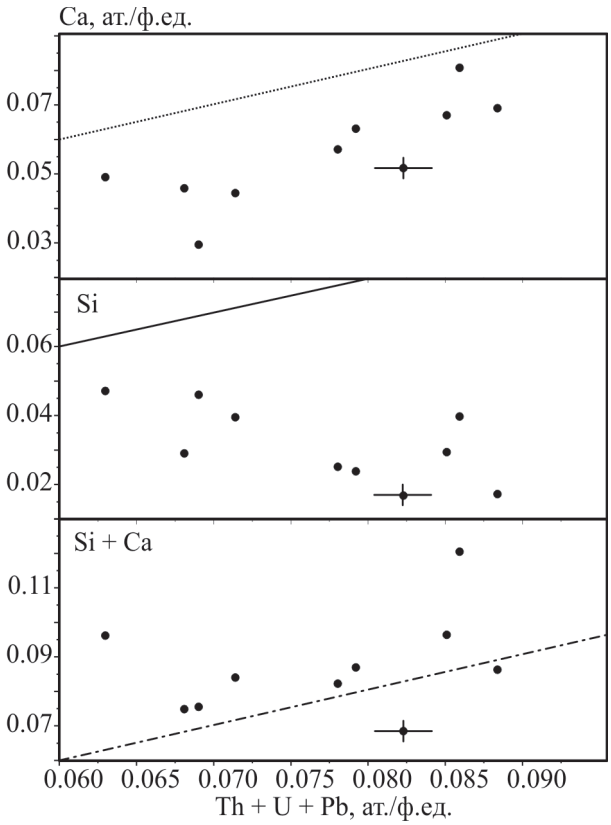


Рис. 2.18. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита Мл-6

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

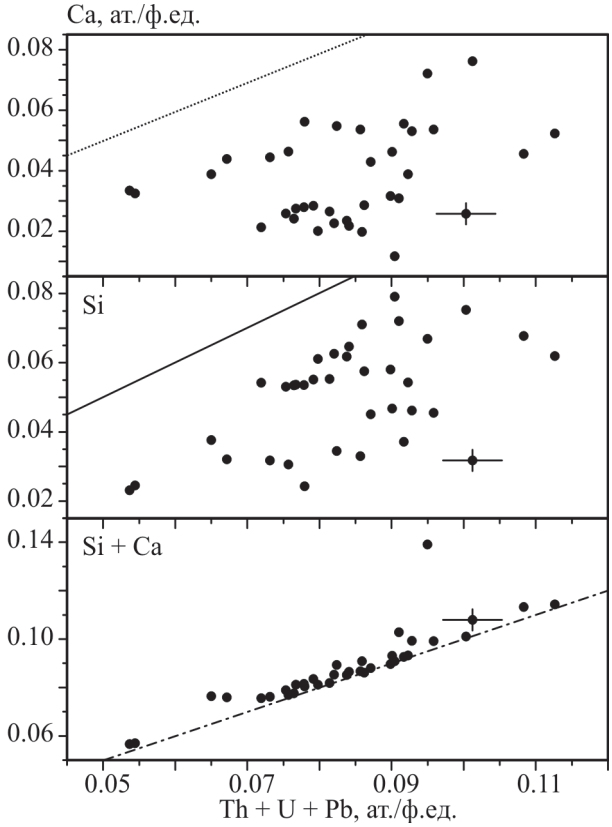


Рис. 2.19. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита В.-Реч.

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

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 говорить о нарушении в них замкнутости Th-U-Pb-системы (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

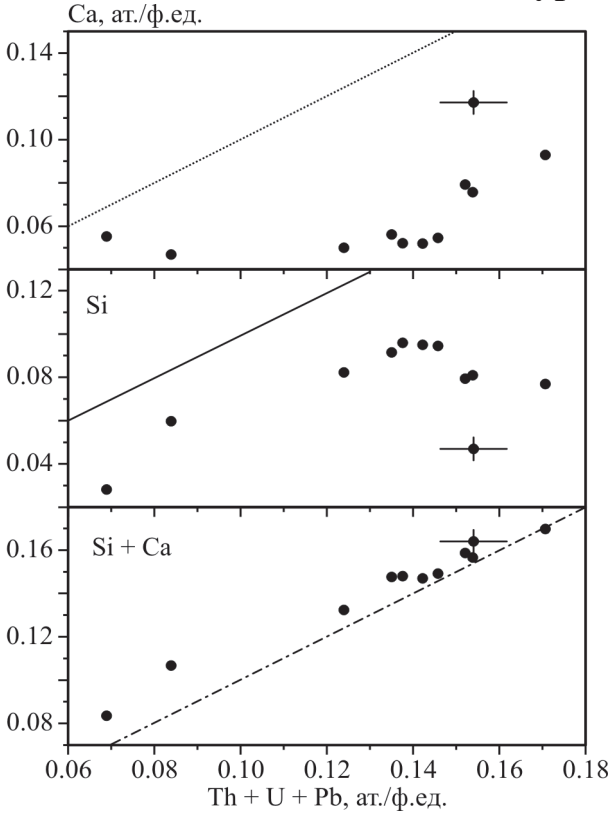
Минерал обычно тяготеет к скоплениям биотита и слагает хорошо образованные коротко-призматические индивиды размером до 100 мкм по удлинению (илл. 4, илл. 27). В табл. 2.12 приведен химический состав В.-Реч. монацита по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I представлены вариации состава 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, РЗЭ 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; Ca 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.

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.

Оксид	Химический состав									
	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_2O_3	12.50	11.93	13.05	12.74	11.20	12.79	12.80	13.90	14.64	13.64
Ce_2O_3	26.84	25.81	27.46	26.86	26.72	27.66	26.82	28.70	29.13	27.92
Pr_2O_3	2.87	2.88	2.92	2.93	3.26	3.17	2.95	3.08	2.97	2.98
Nd_2O_3	11.17	10.64	11.15	11.13	12.57	11.58	11.37	11.36	10.41	11.26
Sm_2O_3	1.72	1.64	1.60	1.85	2.46	1.73	2.11	1.53	1.36	1.69
Gd_2O_3	1.20	1.15	1.13	1.45	1.71	1.20	1.52	1.08	0.92	1.50
Dy_2O_3	0.31	0.32	0.41	0.57	0.50	0.34	0.55	0.26	0.20	0.57
Y_2O_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**
T, 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

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, РЗЭ 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)

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.

Оксид	Химический состав							
	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_2O_3	15.10	14.99	15.62	11.85	15.15	15.42	11.53	11.11
Ce_2O_3	26.84	26.82	27.82	25.66	27.33	27.28	22.82	24.78
Pr_2O_3	2.48	2.42	2.76	2.97	2.62	2.61	2.53	2.91
Nd_2O_3	9.09	9.31	9.15	10.32	9.41	9.33	9.09	10.51
Sm_2O_3	0.85	0.97	1.00	1.88	1.00	0.97	2.04	1.93
Gd_2O_3	0.36	0.44	0.47	0.98	0.44	0.31	1.58	0.90
Dy_2O_3	0.00	0.11	0.04	0.16	0.05	0.00	0.64	0.20
Eu_2O_3	0.13	0.13	0.08	0.17	0.07	0.06	0.18	0.12
Y_2O_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**	**99.47**	**99.56**	**96.93**	**99.65**
T, млн. лет	251	245	242	268	255	242	272	274
ΔT, млн. лет	26	25	27	24	27	26	24	24

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 Ca 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 предполагать 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. I представлены вариации их состава по данным для сериям из 29 и 12 анализов, представляющих как центр, так и периферию зерен 700а и 8240, соответственно.

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

Оксид	Химический состав								
	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_2O_5	30.31	29.86	30.05	30.43	30.44	29.90	29.92	30.34	29.88
Ce_2O_3	28.26	28.05	28.14	28.94	28.37	29.71	30.14	29.28	29.27
La_2O_3	13.69	13.46	13.50	14.02	13.86	14.59	15.04	14.52	14.47
Pr_2O_3	3.03	3.09	3.22	3.29	3.19	3.24	3.29	3.36	3.14
Nd_2O_3	12.68	12.80	12.89	12.53	12.60	12.88	12.81	12.80	12.98
Sm_2O_3	1.61	1.52	1.62	1.56	1.61	1.58	1.61	1.68	1.59
Gd_2O_3	1.63	1.57	1.59	1.41	1.40	0.98	0.88	1.01	1.08
Dy_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	2099	2092	2057	2011	2041	2063	2075	2064	2070
ΔT, млн. лет	192	196	195	179	195	137	140	132	129

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

Содержание	Химический состав								
	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_2	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_2O_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_2O_3	14.01	14.42	14.69	14.38	14.69	14.23	14.55	14.59	14.76
Pr_2O_3	3.41	3.29	3.44	3.37	3.52	3.48	3.54	3.61	3.37
Nd_2O_3	13.04	13.27	13.61	13.58	13.59	13.72	13.54	13.71	13.50
Sm_2O_3	2.22	1.93	1.93	1.94	2.11	2.00	2.00	1.93	1.89
Gd_2O_3	1.62	1.22	1.02	1.30	1.19	1.12	0.96	1.00	1.17
Dy_2O_3	0.36	0.26	0.04	0.12	0.08	0.09	0.05	0.07	0.11
Eu_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	2049	2061	2039	2074	2034	2041	2048	2036	2046
ΔT, млн. лет	163	161	180	155	150	151	160	160	170

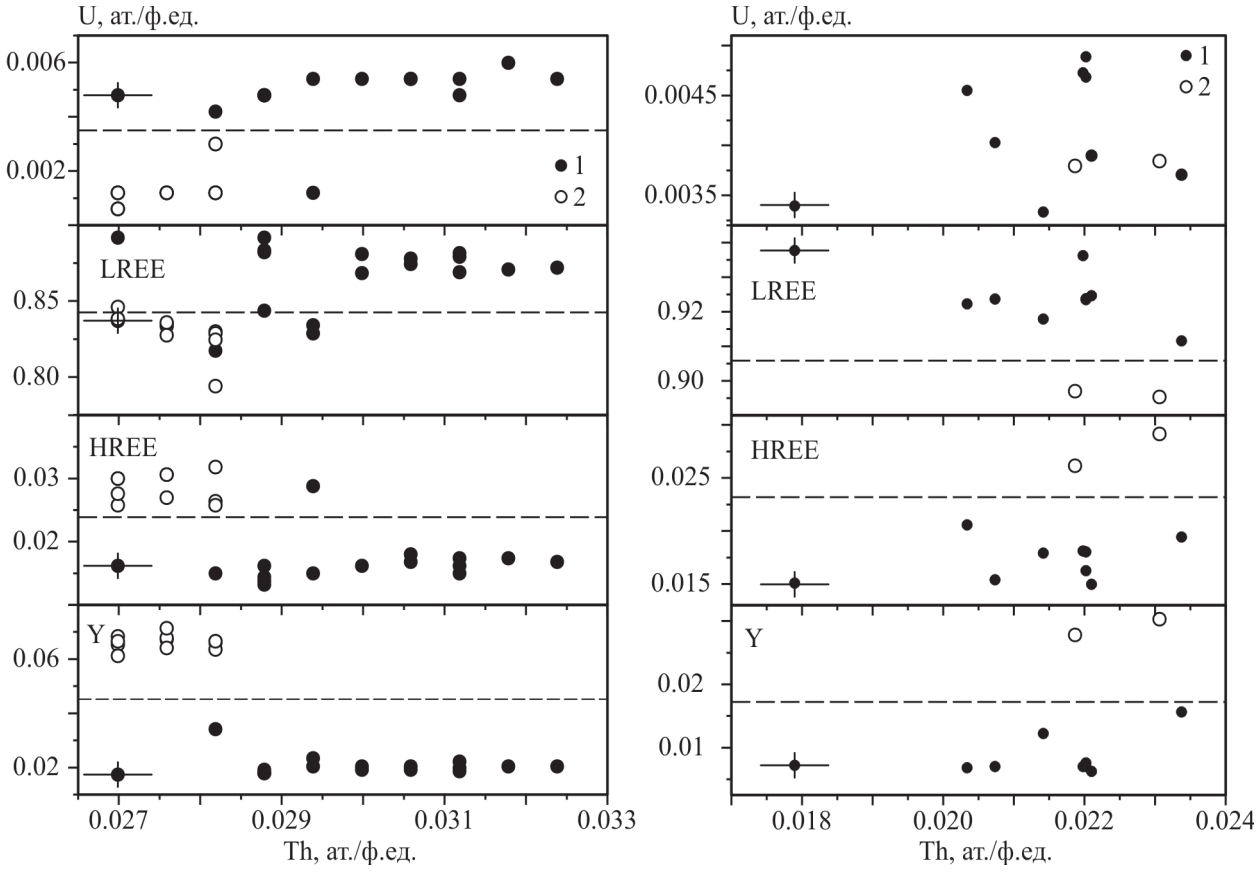


Рис. 2.21. Соотношение содержаний U, LREE, HREE, Y и Th для монацитов 700a и 8240. 1, 2 – центр зерна и его периферия

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

Зерно монацита 700a имеет зональное строение; его центральные и краевые части отчетливо различаются по содержанию РЗЭ, Y 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 Ce 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 700a 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 700a, 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. В составе LREE доля Ce 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 700a. Присутствует F в концентрации 0.03–0.04 ат./ф.ед.

В монаците 700a 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

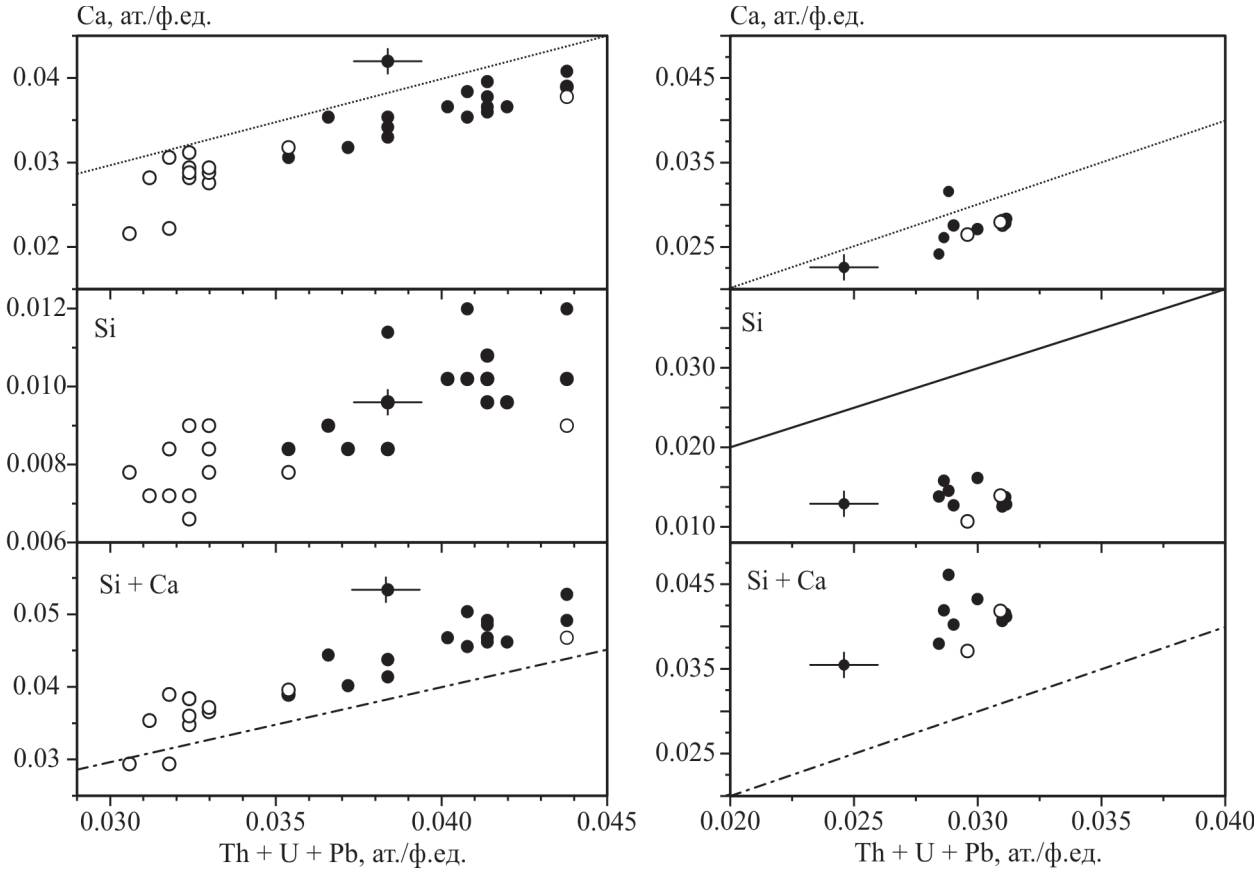


Рис. 2.22. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для монацитов 700a и 8240. 1, 2 – центр зерна и его периферия

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 700a 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).

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

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 a и b несколько ниже, а постоянные c 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» A и B с несколько отличающимися постоянными решетки. В цитированной работе высказано предположение о том, что фаза A, расширенная на 1 % по объему, является высококристаллической и содержит захваченный радиогенный He, в то время как фаза B сильно повреждена ядрами отдачи и состоит из «островков» с решеткой, свободной от радиогенного He, 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 B доминирует над A, что соответствует наличию искажений во всей решетке; эффектов

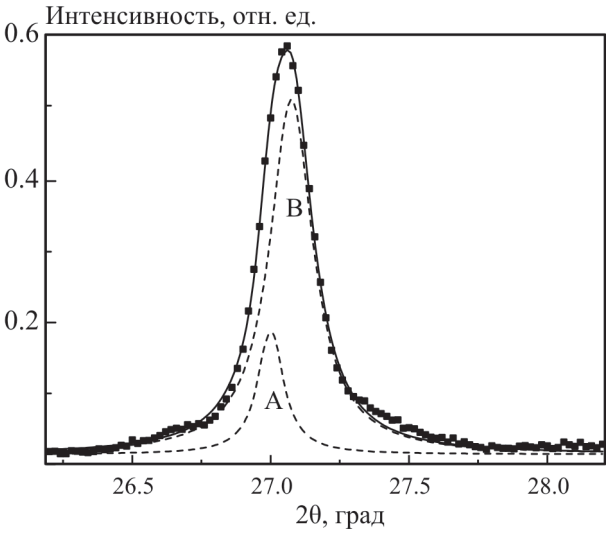


Рис. 2.23. Пик 200 на дифрактограмме монацита Оз-2 (точки) и его разложение на лоренцевы составляющие A и B (пунктир). Сплошная линия – суммарная кривая для составляющих A и B

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

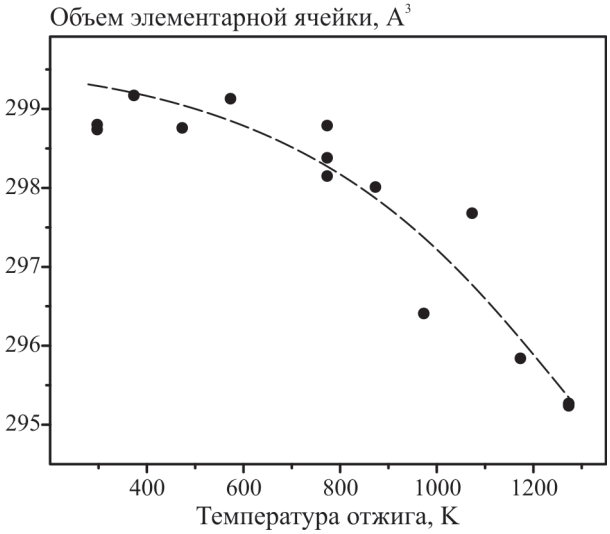


Рис. 2.24. Зависимость объема элементарной ячейки монацита Оз-2 от температуры его изохронного отжига на воздухе

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

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

С целью анализа возможного сосуществования в образце Оз-2 двух монацитовых «фаз» с различной степенью повреждения структуры рефлекс 200 в области 2θ=26–28° был разложен на две лоренцевы составляющие A и B (рис. 2.23); для составляющей A получено положение максимума 27.00° с шириной FWHM 0.11°, в то время как для составляющей B 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 B –0.20° по сравнению с 0.27–0.43° в трех пробах монацитов, исследованных авторами. Отношение интенсивностей пиков A/B в Оз-2 составляет 0.2, что, следуя представлениям авторов цитированных работ, соответствует случаю доминирования фазы с искаженной решеткой B по сравнению с A; при этом степень искажения фазы B 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 K 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

Table 2.16. Lattice constants of monazite Oz-2

№	Постоянные решетки	Монацит Оз-2		Данные работы (Ni, 1995)	
		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

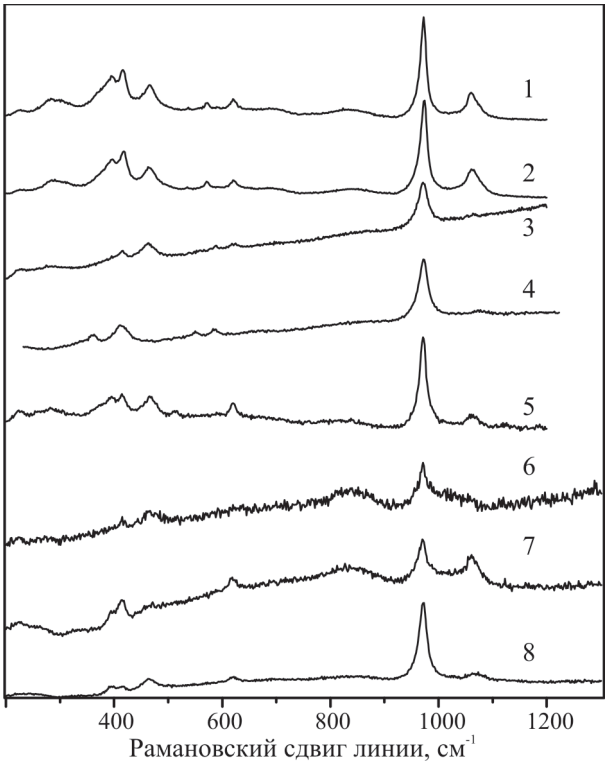


Рис. 2.25. Типичные рамановские спектры монацитов Оз-2 (центральная и периферийная зоны – 1, 2), К-244 (зоны с пониженным и повышенным содержанием Ca – 3, 4), К-340, К-193 (5, 6), К-1366б (зоны с пониженным и повышенным содержанием Th – 7, 8)

Fig. 2.25. Raman spectra of monazites

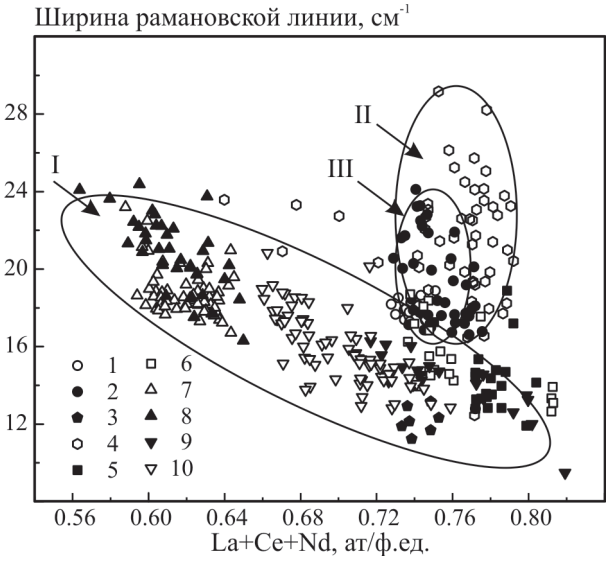


Рис. 2.26. Зависимость ширины рамановской линии ν_1 от содержания РЗЭ (La+Ce+Nd) в монацитах К-1366б (зоны с повышенным и пониженным содержанием Th – 1, 2), К-340, К-193 (3, 4), К-1035 (зоны с пониженным и повышенным содержанием U – 5, 6), К-244 (зоны с повышенным и пониженным содержанием Ca – 7, 8), Оз-2 (периферийная и центральная зоны – 9, 10)

Fig. 2.26. Raman ν_1 line width vs (La+Ce+Nd) content in monazites

отжига при температуре 1273 K 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 и К-1366б (для последнего – в зоне с пониженным содержанием Th). Известно, что наиболее структурно-чувствительной полосой на рамановском спектре монацита является полоса $\nu_1(PO_4)$, 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 разупорядочением, 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-

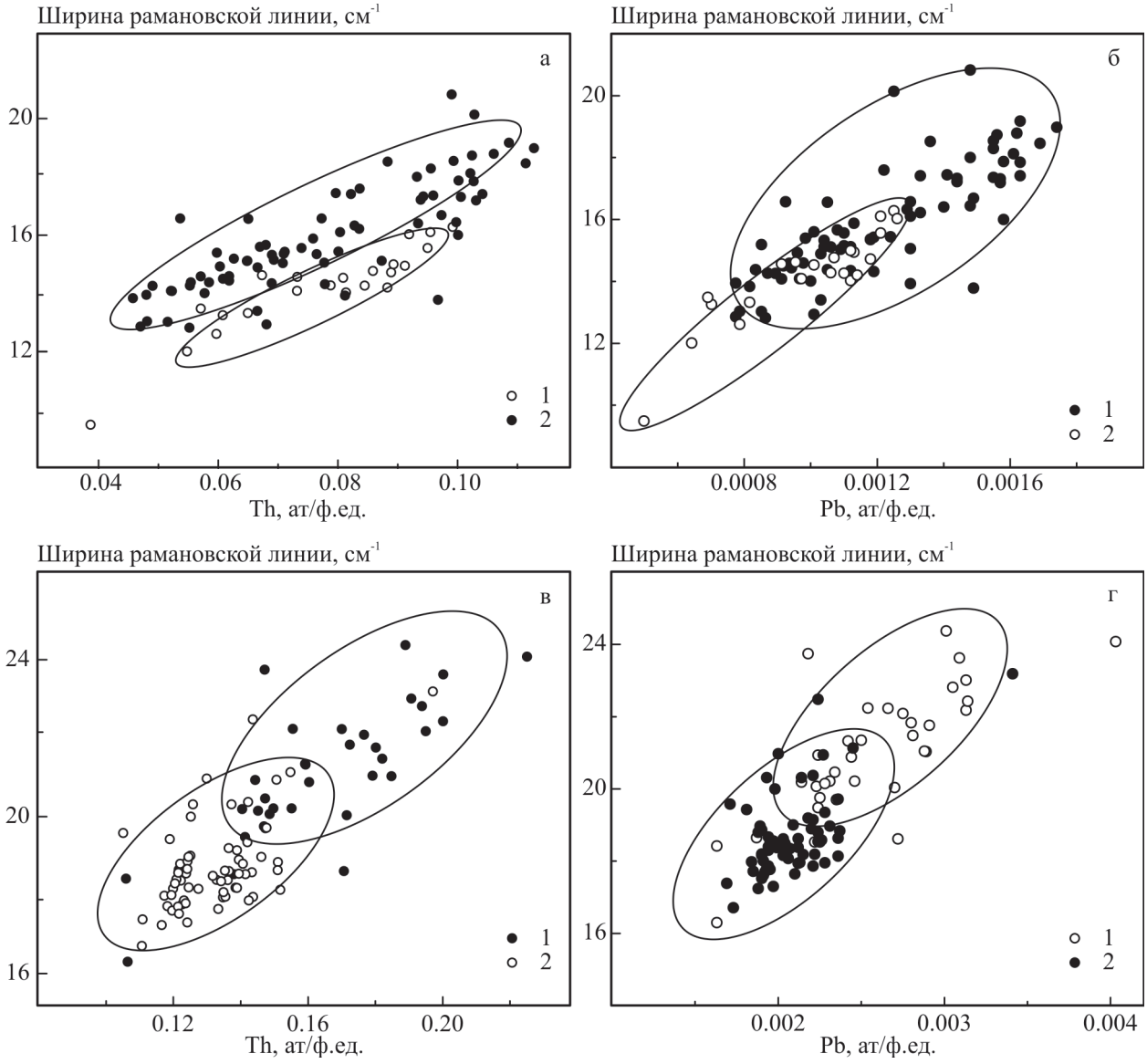


Рис. 2.27. Вариации ширины рамановской линии ν_1 в зависимости от содержания Th (а, в) и Pb (б, г) в периферийной (1) и центральной (2) зоне монацита Оз-2 (а, б) и в зоне с пониженным (1) и повышенным (2) содержанием Ca монацита К-244 (в, г)

Fig. 2.27. Raman ν_1 line width vs. Th (а, в) and Pb (б, г) in Oz-2 (а, б) and K-244 (в, г) 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 $\nu_1(PO_4)$ в зависимости от степени замещения основных РЗЭ Ce, 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 $D_{\alpha}^{расч}$ составляет для него 27.9 10^{19} α-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 ν_1 и содержания Th (рис. 2.27, а), Si и, в меньшей степени, Ca. 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 PO_4-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 Pb (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 радиационной истории зон (что было предположено для пробы Оз-2), и можно считать, что условия (и время?) формирования зон с пониженным и повышенным содержанием Ca в монаците К-244 близки. Более высокие содержания радиогенного Pb 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.

ГЛАВА 3. СОСТАВ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ И РАДИАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ УРАНИНИТА, ТОРИАНИТА, КОФФИНИТА И ТОРИТА ИЗ РЯДА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ УРАЛА И СИБИРИ

CHAPTER 3. COMPOSITION, CRYSTALCHEMISTRY AND RADIATION DISORDERING EFFECTS IN URANINITE, THORIANITE, COFFINITE AND THORITE FROM URALS AND SIBERIA

Химическое датирование минералов с высоким содержанием радиоактивных элементов (уранинита, торита, торианита, коффинита) сталкивается с проблемой их значительной авторадиационной деструкции, наличием анионных и катионных вакансий, гидратацией и незамкнутостью U-Th-Pb-системы. Количество работ, в которых выполнены корректные датировки торита и коффинита, ограничено (см. например (Parslow et al., 1985; Enami et al., 1993; Forster et al., 2000; Jercinovic et al., 2002; Tracy, 2002; Cocherie, Legendre, 2007)). Эти минералы, как правило, существенно нестехиометричны, в них возможно присутствие молекулярной адсорбированной воды или гидроксильных групп, часто зерна имеют малый размер, зоны гомогенного состава – невелики, встречаются микротрещины и наноразмерные включения, непроявляющиеся на BSE-изображениях, присутствует окисная форма U^{6+}. Вследствие этого их микрозондовый анализ и датирование сталкивается с рядом сложностей (Pointer et al., 1988a; Forster, 2006; Hansley, Fitzpatrick, 1989). Высокое (от 3–10 до 20 мас. % в древних образцах) содержание радиогенного Pb в уранинитах приводит к накоплению значительных структурных напряжений (Janeczek, Ewing, 1992c, 1995) и эффекту «автоокисления» урана (Frondel, 1958) от U^{4+} до U^{6+} с ростом отношения U^{6+}/U^{4+} от 0.02 до 0.75 и восстановлением свинца до состояния Pb^{2+}. В результате этого структура уранинита дестабилизируется, и может происходить рекристаллизация минерала с потерей геохронологической информации (Janeczek, Ewing, 1992a, 1995; Kotzer, Kyzer, 1993). Содержание примесных элементов в частично измененном уранините достаточно высокое; возможно частичное замещение уранинита коффинитом (Janeczek, Ewing, 1992b, c). Ранее (Kempe, 2003; Kotzer, Kyzer, 1993; Fayek et al., 1997). Представляется актуальным продолжение кристаллохимическим исследований минералов-геохронометров (уранинита, торианита, коффинита), сильно подверженных вторичным изменениям (гидратированию, перекристаллизации и др.), содержащих нерадиогенный Pb.

Цель настоящего раздела – исследование кристаллохимии, радиационного разупорядочения и проблемы замкнутости U-Th-Pb-системы уранинита, торианита, коффинита и торита 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 уранинита из гранитоидов Первомайского массива (Средний Урал, проба Т.А. Осиповой); уранинит и торит из гранитоидов доюрского кристаллического фундамента Ямала и Западной Сибири (скв.1 Верхне-Реченской площади, Шаимский нефтегазоносный район, скв. 10486, гл. 1734 и 1744 м Окуневской площади; пробы К.С. Иванова); торианит из карбонатитоподобных пород доломитового состава Карабашского гипербазитового массива (Южный Урал, проба Ю.В. Ерохина), уранинит и коффинит из гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал, проба Ю.В. Ерохина); уранинит из кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского медно-кобальт-золоторудного месторождения (Средний Урал, проба В.В. Мурзина).

3.1. Структура, изоморфизм и радиационные повреждения в уранините, коффините, торианите и торите

Большинство урановых минералов может быть подразделено на два типа по степени окисления урана: содержащие U^{4+} и U^{6+}; последние распространены в гораздо большей степени в связи с сильной тенденцией U к окислению. Некоторые минералы содержат разновалентные ионы U^{4+} и U^{6+}, сообщалось о форме U^{5+} (Burns, 1999). Как правило, в минералах, содержащих U^{4+}, имеются регулярные уран-кислородные полиэдры; симметрия таких соединений достаточно высока; подобные структуры часто имеют безурановые аналоги, и как следствие, U^{4+} замещает другие катионы в разных минералах; структуры с U^{6+} – более сложные. Основы структурной классификации урановых минералов заложены в работе (Frondel, 1958) и развиты, с учетом типа анионных группировок, в работе (Smith, 1984). К числу наиболее важных урановых минералов относятся уранинит, коффинит и уран-пирохлор, содержащие U^{4+} (их кристаллографические параметры приведены в табл. 3.1). Как правило, ион U^{4+} образует шести- или восьми-координированные кислородные полиэдры с длиной связи U-O = 2.25–2.36 Å.

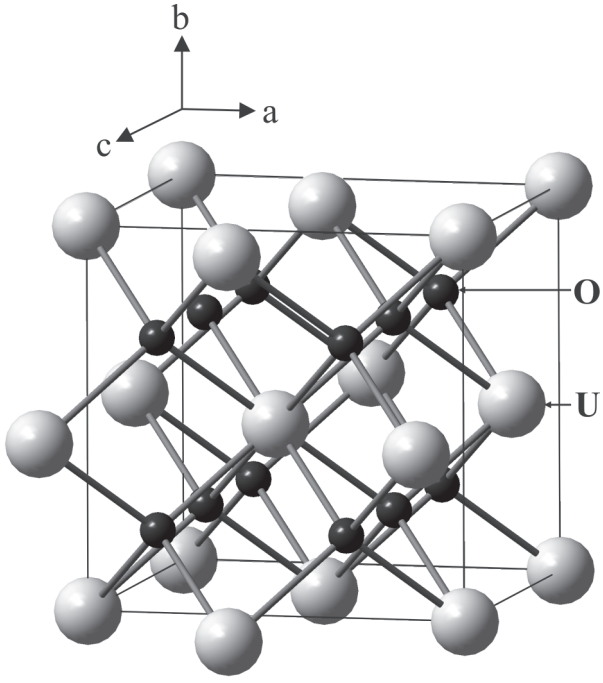


Рис. 3.1. Фрагмент структуры уранинита: кубическая сингония; пространственная группа Fm3m; координация урана – куб из 8 атомов O (Janeczek, Ewing, 1992a)

Fig. 3.1. The fragment of uraninite structure (Janeczek, Ewing, 1992a)

Уранинит – распространенный минерал урана с номинальной формулой UO_2; типичен для гранитов и связанных с ними пегматитов. Химические и структурные аспекты природного уранинита широко изучались в связи с прогнозированием долговременной стабильности отработанного ядерного топлива (Finch, Ewing, 1992; Pearcy et al., 1994). Минерал имеет кубическую структуру флюорита (рис. 3.1); катионы U^{4+} координированы 8 ионами O в виде куба; каждый ион кислорода связан с 4 ионами U. Чистый уранинит в природе встречается редко; реально степень окисления U в минерале всегда несколько выше, чем 4+; химическую формулу можно записать в виде UO_{2+x}, где x = 0–0.25 (Janeczek, Ewing, 1992a).

Химический состав и изоморфизм. Уранинит обычно содержит большое количество радиогенного Pb: до 20 мас. % PbO в древних образцах при наиболее типичных значениях 7–10 мас. % (Janeczek, Ewing, 1995). В минерале много других дочерних продуктов распада изотопов ^{235}U и ^{238}U, а также ионы Th, Y, РЗЭ: до 12 мас. % REE_2O_3 (Frondel, 1958), 11 мас. % CaO (Xu,Wang, 1999) и т.д. Для структуры типичны радиаци-

Таблица 3.1. Кристаллографические параметры некоторых минералов, содержащих U^{4+}

Table 3.1. Crystallographic parameters of some U^{4+}-bearing minerals

Минерал	Состав	Группа симметрии	a, Å	c, Å	Литература
Уранинит	UO_2	Fm3m	5.470–5.443		(Janeczek, Ewing, 1992a)
Коффинит	$USiO_4$	$I4_1/amd$	6.976	6.253	(Fuchs, Gebert, 1958)
Уран-пирохлор	$(U, Ca, Ce)_2(Ta, Nb)_2O_6(OH, F)$	Fd3m	10.44		(Burns, 1999)

онные повреждения. В связи с этим обобщенную формулу уранинита можно записать в виде $(U^{4+}_{1-x-y-z-v}U^{6+}_{x}REE^{3+}_{y}M^{2+}_{z}\Theta^{4-}_{v})O_{2+x-0.5y-z-2v}$, где Θ – катионная вакансия. Постоянная решетки синтетического уранинита уменьшается с ростом степени окисления урана от 5.4682 для $UO_{2.03}$ до 5.440 для $UO_{2.25}$ (Smith, 1984); для природных уранинитов зависимость параметров решетки от степени окисления U усложняется за счет дополнительного влияния примесей.

Примесный состав уранинита определяется его генезисом – окружением и условиями «транспортировки» растворенного урана в природе. Выделяют три типа уранинита (Plant et al., 1999): изверженные, магматические и метаморфические (включая уранинит пегматитов), гидротермальные и низкотемпературные (осадочные). Химический состав неизмененного уранинита может быть использован в качестве индикатора его генезиса (Frondel, 1958): так, магматические уранинитты обычно содержат Th и РЗЭ, которые практически отсутствуют в гидротермальных и низкотемпературных уранинитах.

Структурная роль радиогенного Pb в уранинитах изучалась во многих работах. С точки зрения размеров атомных позиций Pb не совместим с решеткой уранинита. В работе (Berman, 1957) было высказано предположение о том, что он содержится в уранините в виде включений оксида PbO такого малого размера, что не детектируется рентгенографически, однако данные просвечивающей электронной микроскопии (Janeczek et al., 1993) опровергли это предположение. В работе (Janeczek, Ewing, 1992a) показано, что радиогенный Pb может частично замещать U и входить в междоузельное пространство структуры. Рентгенографически показано, что постоянная решетки уранинита увеличивается с ростом концентрации Pb; при этом в структуре накапливаются сильные напряжения (Janeczek, Ewing, 1992c, 1995). Малая совместимость структуры уранинита со Pb приводит к значительным потерям радиогенного Pb, который, в силу свой относительно малой подвижности в природных флюидах в восстановительных условиях обычно формирует галенит (Janeczek, Ewing, 1995).

Накопление радиогенного Pb в уранините влияет также на среднюю степень окисления U. Поскольку уран в основном находится в форме U^{4+}, то формальное сохранение зарядового баланса (при игнорировании валентности промежуточных дочерних продуктов) требует образования Pb также в форме Pb^{4+}, который является сильным окислителем; поэтому уран окисляется до U^{6+}, а свинец восстанавливается до Pb^{2+}; этот процесс известен как «автоокисление» (Frondel, 1958); он может вызывать значительный рост величины отношения U^{6+}/U^{4+} в уранините: в природных образцах эта величина варьирует в интервале 0.02–0.75. Заметим, что соотношение U^{6+}/U^{4+} может быть определено методом фотоэлектронной спектроскопии (Sunder et al., 1996). Протекающие одновременно процессы накопления радиогенного Pb и автоокисления U приводят к дестабилизации структуры уранинита, вследствие чего потери Pb увеличиваются и, как правило, происходит рекристаллизация уранинита (Janeczek, Ewing, 1992a, 1995; Kotzer, Kyzer, 1993).

Следующими по важности примесями уранинита являются Th, Ca и РЗЭ. Синтетические UO_2 и ThO_2 изоструктурны и формируют непрерывный ряд твердых растворов (Frondel, 1958). Однако в природных магматических уранинитах содержание ThO_2, как правило, не превышает 10–12 мас. % (Frondel, 1958; Grandstaff, 1976; Forster, 1999); известно, что в низкокальциевых гранитах Th предпочтительнее входит в состав минералов монацитовой группы, а не в уранинит (Cuney, Freiderich, 1987).

Содержание Ca в магматических уранинитах мало (0.5 мас. % или 12 мол. %); в гидротермальных и низкотемпературных уранинитах оно более высокое (Frondel, 1958; Forster, 1999). Ионный радиус Ca^{2+} (1.12 Å) указывает на его совместимость с решеткой уранинита при соответствующей зарядовой компенсации; синтезированы высокотемпературные (1500–1800 °C) твердые растворы в $CaO\text{-}UO_2$ с содержанием CaO до 47 мол. % (см. обзор (Finch, Murakami, 1999)). В природных уранинитах ионы Ca^{2+} могут участвовать в зарядовой компенсации U^{6+} и U^{5+} (Janeczek, Ewing, 1992a; Finch, Ewing, 1992); однако необходимо учитывать, что высококальциевые образцы часто содержат включения кальцита (Janeczek, Ewing, 1995). Кроме того, Ca может играть важную роль в процессах замещения Pb в реакциях трансформации исходного уранинита:

$$(U^{4+}_{1-2y}U^{6+}_{y}Pb^{2+}_{y})O_2 + yCa + yHS^- \rightarrow$$
$$(U^{4+}_{1-2y}U^{6+}_{y}Ca^{2+}_{y})O_2 + yPbS + yH^+.$$

Подтверждением этой реакции служит обычно наблюдаемая обратно-пропорциональная связь содержаний Ca и Pb в уранинитах, измененных в нейтральных или восстановительных условиях (Frondel, 1958; Janeczek, Ewing, 1992c; Fayek et al., 1997).

Y и РЗЭ входят в природный уранинит в относительно небольших концентрациях, в частности, содержание РЗЭ – от десятков ppm до нескольких десятых мас. %; при этом оно сильно варьирует в зависимости от содержания P в минерализующих флюидах. Замещение U^{4+} на REE^{3+} в синтетическом уранините приводит к росту параметра решетки (Stalbauer et al., 1974); для природных образцов подобные замещения практически не исследованы.

В состав природных уранинитов могут входить также примеси Si, P, Al, Fe, Mg, Na и K (Frondel, 1958; Janeczek, Ewing, 1992b; Pearcy et al., 1994). Кристаллохимическая позиция этих примесных элементов не ясна; большинство из них несовместимы с решеткой уранинита по размерным параметрам. Неизмененный магматический уранинит содержит очень мало таких примесей; их наибольшие концентрации характерны для мелкозернистых образцов низкотемпературного уранинита. Содержания Si и P могут быть относительно высокими в измененном уранините вплоть до частичного замещения уранинита коффинитом (Janeczek, Ewing, 1992b, c); при этом не всегда ясно, какая доля Si и P обусловлена включениями коффинита в уранинит.

U-Th-Pb-система. Первые химические датировки с оценками значений абсолютного возраста были выполнены для уранинита (Holmes, 1911). В работах последних лет химическое микрозондовое датирование выполняется, в основном, по минералу монациту, при этом уранониту уделяется существенно меньшее внимание. Основная проблема при датировании уранинита – отсутствие четкого ответа на вопрос о наличии нерадиогенного Pb и посткристаллизационных потерях U, Th и радиогенного Pb: уранинит является химически активным минералом и легко обменивается элементами или перекристаллизуется при взаимодействии с флюидом (Grandstaff, 1976; Kotzer, Kyzer, 1993; Finch, Ewing, 1992). Эти вопросы решаются на основе данных о химическом составе и текстуре уранинита. В работах (Isobe et al., 1992; Janeczek, Ewing, 1995; Kempe, 2003) показано, что большинство природных уранинитов – микрогетерогенны по составу; в работе (Kempe, 2003) на примере зерен уранинита из гранитов (Хейлманн, Германия) установлено наличие разных типов химической зональности, выявляемой на BSE-изображениях: ростовой волнообразной, свойственной первичным кристаллам, и вторичной «кусочной», характерной для измененных кристаллов; часто области вторичных изменений наиболее развиты вдоль трещин образца; как правило, такие зоны обеднены Pb. В качестве химического критерия замкнутости U-Th-Pb-системы, используемого для отбраковки точек, попадающих во вторичные зоны, и получаемых по ним значений возраста, принято обязательное условие отрицательной корреляции Pb и Th, U и Th, а также условие положительной корреляции Pb и U (рис. 3.2). Сделан вывод о том, что повышенные концентрации Ca, Si и Fe в определенных зонах микрокристаллов могут служить индикатором произошедших вторичных изменений в этих зонах.

Наиболее чувствительным индикатором вторичного изменения является увеличение содержания Si, коррелирующее с ростом содержания Ca (Kotzer, Kyzer, 1993; Fayek et al., 1997). Можно констатировать, что уранинит является практически нестабильным в окислительных условиях: потери Pb, перераспределение U и вхождение в минерал Ca, Si и Fe приводят к открытию U-Th-Pb-системы (Kotzer, Kyzer, 1993). Характер замещений при этом зависит от количества и состава флюидов и, особенно, от их окислительной способности. С учетом того факта, что начальный уранинит содержит минимальные концентрации Fe, Si, Ca, и эти концентрации растут пропорционально потерям радиогенного Pb, в (Alexandre, Kyser, 2005) для зерен из урановой минерализации (месторождения Артур и Веджин Ривер, Северный Саскачеван, Канада) выполнены определения возраста измененного уранинита на основе экстраполяции химических возрастов к возрасту, при котором концентрации замещающих Pb элементов пренебрежимо малы (рис. 3.3).

Таким образом, в (Alexandre, Kyser, 2005) показана возможность проведения в отдельных случаях возрастных определений для химически измененного уранинита.

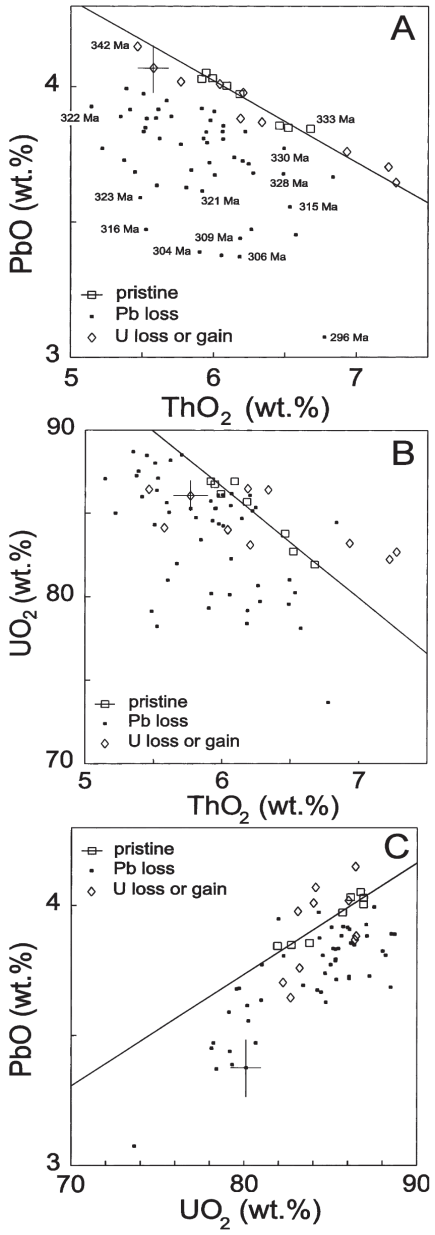


Рис. 3.2. Диаграммы, иллюстрирующие степень открытости U-Th-Pb-системы уранинита. А: Отклонение точек от тренда корреляции PbO-ThO_2 сопровождается уменьшением химического возраста и указывает на потери Pb. Б: Отклонение аналитических точек от тренда корреляции UO_2-ThO_2 отражает мобильность U в процессах преобразования уранинита. Отклонения точек вниз от тренда и увеличение возраста указывает на потери U, тогда как противоположный эффект – на его привнос. Точки, обозначенные ромбами, исключены, т.к. они слишком значимо отклоняются от линии регрессии UO_2-PbO, что отражает потери Pb с одновременным привносом U. В: Точки, лежащие в преобразованных областях, отклоняются от линии регрессии UO_2-PbO, полученной по точкам из первичных зон (Kempe, 2003)

Fig. 3.2. Diagrams illustrating preservation/opening of the U–Th–Pb system of the uraninite grains analysed (Kempe, 2003)

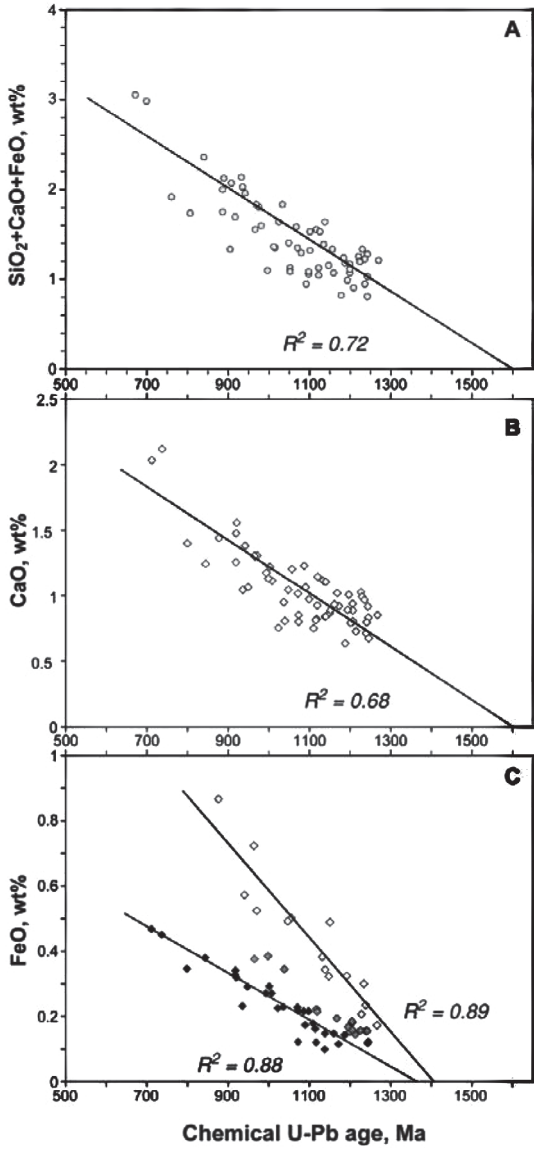


Рис. 3.3. Вариации содержания SiO_2, CaO и FeO в уранините как функция U–Pb возраста. Линии линейной регрессии SiO_2 + CaO + FeO (A) и CaO (B) пересекают ось возрастов при 1600 млн. лет, тогда как линия регрессии FeO (C) пересекает ось возрастов при 1400 млн. лет; имеется небольшое различие между низко- и высокожелезистыми популяциями. Приведены коэффициенты линейной регрессии (Alexandre, Kyser, 2005)

Fig. 3.3. Variation of the SiO_2, CaO, and FeO contents of uraninite from the McArthur River deposit as function of the chemical U–Pb age (Alexandre, Kyser, 2005)

Коффинит ($USiO_4$) – тетрагональный ортосиликат U, изоструктурный циркону, гафнону и ториту (Speer, 1982). Коффинит обычно встречается в виде очень мелких (менее 10 мкм) индивидов, что затрудняет анализ его структуры и физико-химических свойств (Hansley, Frtzpatrick, 1989; Robit-Pointeau et al., 2006);

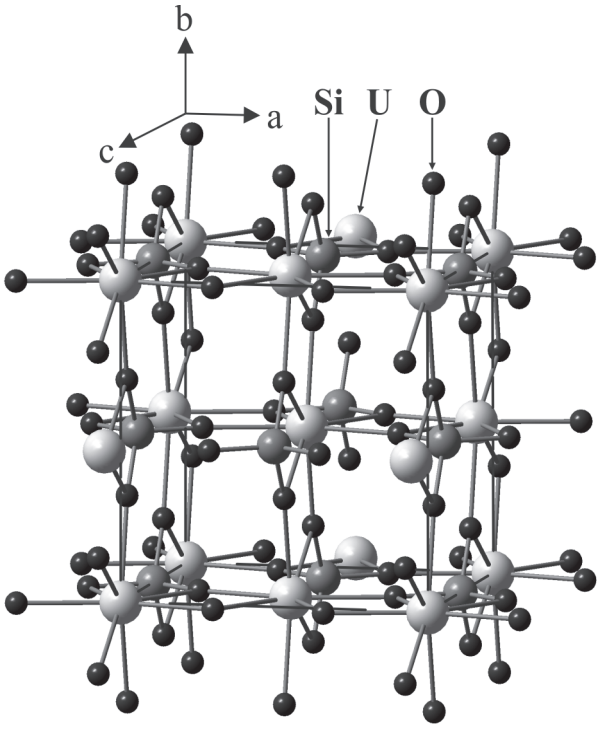


Рис. 3.4. Фрагмент структуры коффинита: тетрагональная сингония; пространственная группа $I4_1/amd$; координация урана – додекаэдр из 8 атомов кислорода; координация кислорода – тройная (U, U, Si) (Finch, Murakami, 1999)

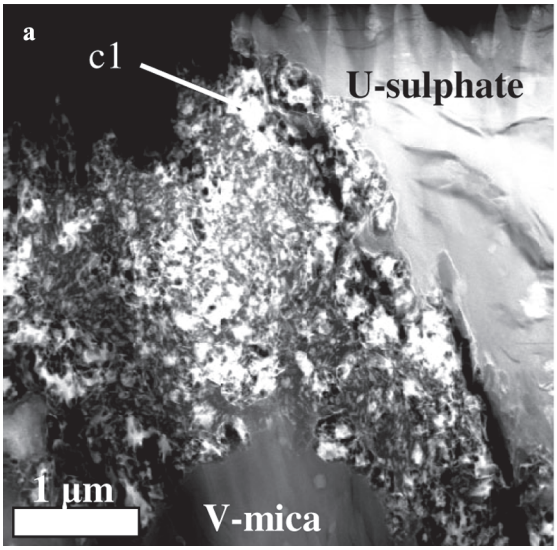
Fig. 3.4. The fragment of coffinite structure (Finch, Murakami, 1999)

структурные данные получены в (Fuchs, Gebert, 1958) для синтетического коффинита. Уран-кислородные полиэдры представляют собой додекаэдры UO_8, связанные вдоль оси с кристалла общими ребрами с SiO_4-тетраэдрами, образуя смешанные цепи; вдоль осей *a* и *b* додекаэдры UO_8 связаны с SiO_4-тетраэдрами общими вершинами (рис. 3.4). Кремний-кислородные тетраэдры являются изолированными. Природный коффинит обычно содержит молекулярную воду – $USiO_4 \cdot nH_2O$ (Speer, 1982; Lumpkin, Chakoumakos, 1988; Smits, 1989). Обзор структуры и изоморфных замещений в коффините приведен в (Finch, Murakami, 1999).

Химический состав и изоморфизм. Коффинит является одной из основных фаз, образующихся при химическом изменении («коррозии») уранинита в восстановительных условиях в природе. Предполагается, что коффинит является доминирующей фазой при долговременном хранении отработанного ядерного топлива, состоящего на 95 % из UO_2, в восстановительных, богатых силикатами условиях. В связи с этим химический состав и химические преобразовании коффинита привлекают внимание многих исследователей.

Урано-ториевые силикаты формируют две полные серии тетрагональных безводных и водных компонентов с общими формулами $(Th,U)SiO_4$ и $(Th,U)SiO_4 \cdot nH_2O$ ($n < 4$). Эти серии включают в себя три минерала (Smits, 1989): коффинит, водный и безводный урановый минал (U > Th), торит, безводный ториевый минал (Th > U), и торогуммит, гидратированный ториевый минал (Th > U). Все указанные минералы подвержены радиационной метамиктизации и видоизменениям во флюиде; особенно это касается торита и торогуммита (Lumpkin, Chakoumakos, 1988).

Считается, что додекаэдрические позиции U в коффините могут быть замещены катионами Th^{4+}, Zr^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}, Am^{4+}, Hf^{4+}, U^{6+}, Ca^{2+}, Y^{3+} и REE^{3+}, а тетраэдрические позиции – P^{5+}, S^{6+} и As^{5+}. Разнообразие типов замещения определяется возможностью образования твердых растворов в системе коффинит-циркон-торит-ксенотим-нингоит (Finch, Hanchar, 2003; Forster, 2006). Образование твердого раствора коффинита с изоструктурным ему ксенотимом YPO_4 исследовалось в работах (Hansley, Frtzpatrick, 1989; Janeczek, Ewing, 1996); предложена схема: $Y^{3+} + P^{5+} \rightarrow U^{4+} + Si^{4+}$; вхождение примесного Ca – в работе (Janeczek, Ewing, 1996), где высказано предположение об ограниченном формировании твердого раствора коффинит-нингоит $(U_{1-x}Ca_{1-x}REE_{2x}(PO_4)_2 \cdot (1\text{-}2)H_2O$, x = 0.1-0.2 (Muto et al., 1959)) по схемам: $2Ca^{2+} + 0.8P^{5+} + 0.2{}^{IV}\Theta \rightarrow U^{4+} + Si^{4+}$; $2Ca^{2+} + P^{5+} + OH^- \rightarrow U^{4+} + Si^{4+}$ (здесь ${}^{IV}\Theta$ – катионные вакансии в тетраэдрической подрешетке коффинита). В работе (Janeczek, Ewing, 1992) высказано предположение об участии U^{6+} в схеме изоморфного вхождения Ca в коффинит, основанное на корреляции содержаний Ca и U: $Ca^{2+}+U^{6+} \rightarrow 2U^{4+}$. В работе (Deditius et al., 2007) показано, что возможен и другой способ вхождения U^{6+} в состав коффинита при его содержании менее 0.2 ат./ф.ед.: $U^{4+} + Si^{4+} \rightarrow U^{6+} + 2(OH)^-$. Данный тип изоморфизма предполагает замещение небольшой части тетраэдрических позиций OH^- – группами. При этом следует отметить, что в более ранних работах (Speer, 1982; Lumpkin, Chakoumakos, 1988; Smits, 1989) показано, что вода входит в коффинит в основ-



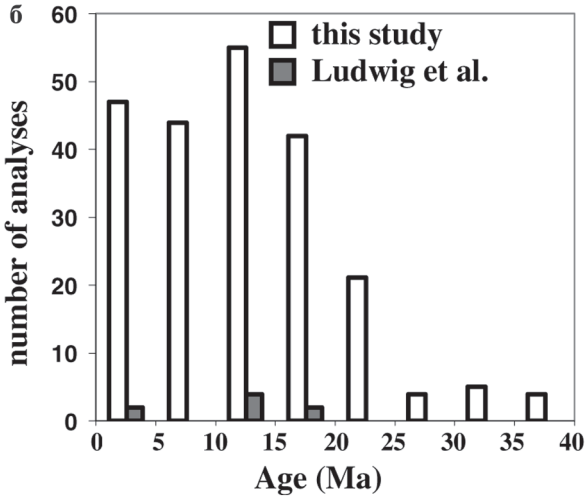


Рис. 3.5. Изображение HAADF-STEM корродированного коффинита (c1) в V-слюде (а) и гистограмма химических возрастов коффинита (Deditius et al., 2007) в сравнении с изотопными данными (Ludwig et al., 1984) (б). Уранильный сульфат (см. а) образован из коффинита; пористость коффинита обусловлена процессами его растворения (Deditius et al., 2007)

Fig. 3.5. a) A HAADF-STEM image of corroded coffinite (c1) embedded in V-mica. Uranyl sulfate precipitate at the expense of coffinite. Note the porosity created due to the dissolution of coffinite; b) A histogram of U-Pb chemical ages for coarse-grained coffinite (Deditius et al., 2007)

ном в молекулярной форме. В работе (Deditius et al., 2007) отмечено также, что ксенотимовый тип замещения может приводить к образованию твердых растворов коффинит-черновит-(Y) ($YAsO_4$): $(Y,REE)^{3+} + (P,As)^{5+} \rightarrow U^{4+} + Si^{4+}$.

Процессы химического преобразования и рекристаллизации коффинита в настоящее время исследованы недостаточно. В работе (Deditius et al., 2007) показано, что коффинит в природе часто ассоциирован с органикой и/или сульфидными минералами (галенитом, пиритом и халькопиритом), что свидетельствует о восстановительных условиях в системе. На примере коффинита из уранового месторождения Грантс, Нью Мехико, установлено, что изменение первичного коффинита в восстановительных условиях определяется растворяющим действием органических кислот, в результате чего осаждается вторичный коффинит, обедненный Ca и U. Окисляющие флюиды впоследствии приводят к образованию вместо коффинита уранильных минералов ($(Na,K)(UO_2)(SiO_3OH)(H_2O)_{1.5}$) и ($(UO_2)(SO_4)(OH)_{14}(H_2O)_{13}$), не содержащих REE.

U-Th-Pb-система. В работе (Deditius et al., 2007) выполнены химические U-Pb-датировки первичного и вторичного коффинита из уранового месторождения Грантс, Нью Мехико; они сопоставлены с изотопными данными (Ludwig et al., 1984). Для неизмененного коффинита получены значения химического возраста (рис. 3.5), незначительно отличающиеся от изотопных U-Pb данных. Высказано предположение о непрерывном замещении первичной руды осаждающимся молодым коффинитом.

Торит – тетрагональный ортосиликат тория $ThSiO_4$, изоструктурный циркону $ZrSiO_4$, гафнону $HfSiO_4$, коффиниту $USiO_4$ (Speer, 1982). Торит переходит в моноклинную модификацию – хаттонит при температуре порядка 1200 °C (Finch et al., 1964; Seydoux, Montel, 1997); особенности фазового перехода исследованы в (Mazeina et al., 2005). Торит, хаттонит и коффинит – единственные встречающиеся в природе ортосиликаты актиноидов. Торит и хаттонит – достаточно редкие минералы; они описаны в пегматитовых ассоциациях с сиенитами и нефелиновыми сиенитами (Kamineni, Lemire, 1991), встречаются как акцессорные минералы кристаллических сланцев (Taylor, Ewing, 1978; Forster et al., 2000). Структура торита описана в (Fuchs, Gebert, 1958; Wyckoff, 1966; Taylor, Ewing, 1978); детальное описание способа сочленения полиэдров, координации катионов и анионов, а также изображение фрагмента струк-

туры приведено нами выше для изоструктурного коффинита. Постоянные решетки торита – a_0 = 7.1328, c_0 = 6.3188 (Taylor, Ewing,1978) и a_0 = 7.1200, c_0 = 6.3200 (Wyckoff,1966).

Химический состав и изоморфизм. Торит может содержать до 10 % U, Y и HREE (Bea, 1996; Forster, 2006). В литературе последних лет представлено много работ, посвященных электронно-зондовым исследованиям торита (Pagel, 1982; Foord et al., 1985; Lumpkin, Chakoumakos, 1988; Pointer et al., 1988a, b; Feely et al., 1989; Farges, Calas, 1991; Linkang et al., 1992; Casillas et al., 1995; Bea, 1996; Montero et al., 1998; Forster et al., 2000; Wang et al., 2001; Johan, Johan, 2004; Forster, 2006). В работах (Pointer et al., 1988a; Forster, 2006) отмечаются аналитические сложности высокоточного микрозондового анализа торита (а также коффинита (Hansley, Fitzpatrick, 1989) и промежуточных гидратированных твердых растворов торит-коффинит), состоящие, прежде всего, в отклонении суммарных содержаний элементов от 100 % и получаемой нестехиометричности указанных соединений. В качестве причин этого явления рассматривается возможное присутствие молекулярной адсорбированной воды или гидроксильных групп, замещающих силикатные анионные группировки; присутствие неучтенных примесей; малый размер зерен и зон гомогенного состава; наличие микротрещин; присутствие U^{6+}; наличие включений наноразмерного масштаба, не наблюдаемых на BSE-изображениях, в частности, в работе (Harlov et al., 2005) было продемонстрировано присутствие нановключений монацита и ксенотима в природном фторапатите после лабораторного процесса, моделирующего метасоматоз.

Состав природных твердых растворов торита с ксенотимом, цирконом, коффинитом детально изучен в работе (Forster, 2006) на примере образцов из варисцийских гранитов Германии и Африки. Описание возможных схем изоморфизма в тетрагональных минералах данной группы содержится в работах (Pointer et al., 1988a; Johan, Johan, 2004; Breiter et al., 2006). Показано, что одним из важных типов изоморфизма, играющим большую роль при формировании указанных твердых растворов, является замещение силикатной группировки на гидроксильную группу с возможным участием F, что может быть представлено в виде $(M^{4+}_{1-x}M^{3+}_{x})(SiO_4)_{1-x}(OH,F)_{3x}$. Ион F может участвовать в схемах вхождения трехвалентных элементов (REE и Y) в структуру торита, циркона, коффинита в том случае, когда замещения по ксенотимовому типу ($M^{3+}/P^{5+} \leftrightarrow M^{4+}/Si^{4+}$, где M^{4+} = Th, Zr, U и M^{3+} = Y, REE) полностью не компенсируют вхождение трехвалентных примесей. Кроме того, заряд трехвалентных элементов может быть скомпенсирован по схеме: $2(REE + Y)^{3+}(Ca, Fe)^{2+} \leftrightarrow 2(Th, Zr,U)^{4+}$. Предполагается, что Th, U, Zr, Hf, Ti, REE, Y, Ca, Fe встраиваются в додекаэдрические A-позиции структуры, а P, Si – в тетраэдрические B-позиции; атомы Al могут занимать как те, так и другие позиции. Вхождение Al в тетраэдры может быть скомпенсировано фосфором по схеме замещения $P^{5+} + Al^{3+} \leftrightarrow 2Si^{4+}$. Необходимо подчеркнуть, что, как правило, экспериментально в торите фиксируется существенный дефицит катионов в B-позициях (Si, P, Al) при избытке катионов в A-позициях (Th, U, Zr, REE, Ca, Fe) (см. рис. 3.6). Этот факт обычно объясняется присутствием воды в образцах; для торита ее количество может достигать 15–17 мас. % (Speer, 1982; Farges, Calas, 1991).

Основной вопрос при изучении природных твердых растворов торита с ксенотимом, цирконом, коффинитом состоит в определении областей смесимости компонентов, условий возникновения твердых растворов и их стабильности. В работе (Forster, 2006) установлены широкие области смесимости для природных гидратированных, F-содержащих твердых растворов: для системы торит-ксенотим – до 29–38 YPO_4 и 17–28 мол. % $ThSiO_4$; для системы торит-циркон – до 40 $ZrSiO_4$ и до 40 мол. % $ThSiO_4$; для системы торит-коффинит – до 36.1 $USiO_4$ и до 19 мол. % $ThSiO_4$, а также широкую область смесимости для твердых растворов сложного смешанного состава. Однако для безводных синтетических аналогов известны существенно более узкие границы смесимости, не превышающие 10–15 мол. % (см. (Mumpton, Roy, 1961) для бинарных систем торит-циркон, торит-коффинит; (Hanchar et al., 2001; Finch, Hanchar, 2003) для системы циркон-ксенотим). Предполагается (Pointer et al., 1988a, b; Forster, 2006), что исследованные твердые растворы из гранитоидов Ririvай, Нигерия (Pointer et al. 1988a,b) и из варисцийских гранитов Германии и Африки (Forster, 2006)), не являются тер-

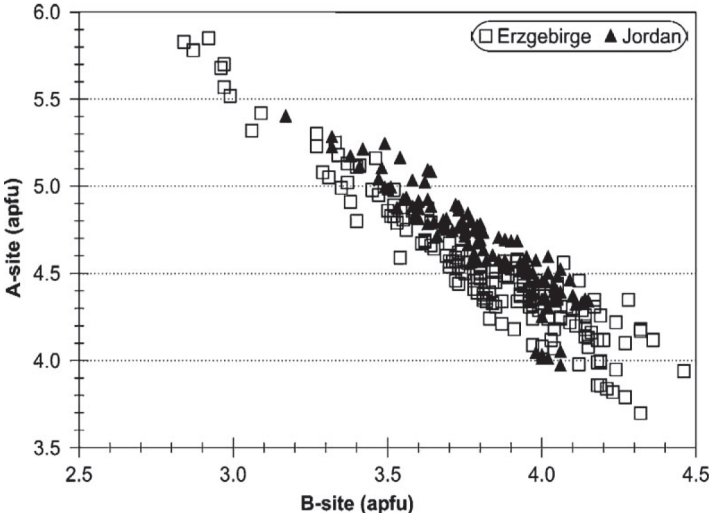


Рис. 3.6. Суммарное содержание элементов в A-позициях (Th + U + Zr + Hf + Ti + REE + Y + Ca + Fe + Al_r) в зависимости от содержания элементов в B-позициях (Si + P + Al_b) торита из Германии и Африки (данные микрозондового анализа). Количество атомов Al в B-позициях – в соответствии с берлинитовой схемой замещения; остальные атомы Al – в A-позициях (Forster, 2006)

Fig. 3.6. A plot of A-site versus B-site occupancy (apfu) for thorite from the Erzgebirge and Jordan (Forster, 2006)

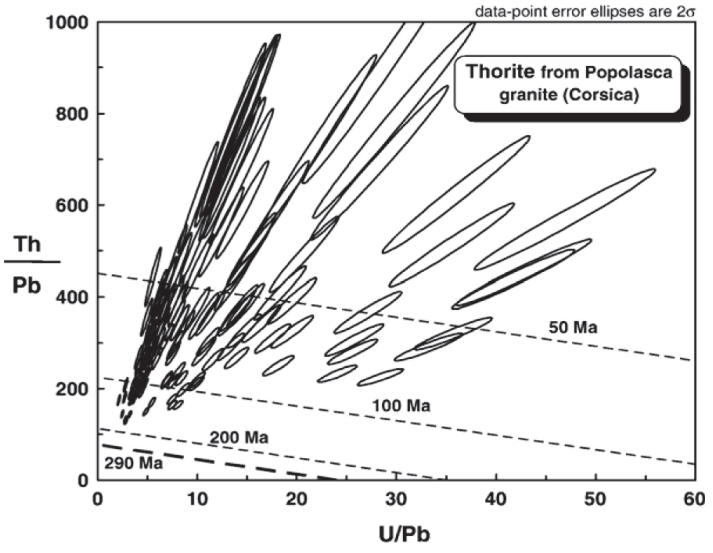


Рис. 3.7. Изохронная диаграмма для торита из гранитной интрузии A-типа из Попаласки (Корсика). Обращает на себя внимание разброс данных. Аналитические данные далеки от изохроны, соответствующей возрасту гранита (290±2 млн. лет) (Cocherie, Legendre, 2007)

Fig. 3.7. Isochron diagram for thorite from the Popolasca A-type granite (Corsica). Note the scattering of the data. All analyses are far from the isochron representing the age of the granite itself (290±2 Ma) (Cocherie, Legendre, 2007)

модинамически стабильными. Подобные системы, как правило, формируются за счет прорастания внутри, на периферии и/или за счет первичной акцессорной фазы; их формирование обусловлено видоизменением предшествующих минералов за счет действия флюидов.

U-Th-Pb-система. Благодаря высоким концентрациям Th и U торит представляется перспективным минералом для проведения его химического датирования. Однако, в отличие от монацита и других фосфатных минералов, структура которых мало подвержена метамиктизации, и циркона, сохраняющего стабильность при метамиктизации, торит накапливает большое количество радиационных повреждений (Farges, Calas, 1991) и сильно гидратируется; при этом замкнутость его Th-U-Pb системы может нарушаться. Вследствие этого число работ, посвященных датировкам торита, невелико (Parslow et al., 1985; Enami et al., 1993; Forster et al., 2000; Jercinovic et al., 2002; Tracy, 2002). Перспективы использования торита в микрозондовом химическом датировании изучались в (Cocherie, Legendre, 2007); авторами исследованы индивиды торита из гранитной интрузии A-типа из Попаласки (Корсика), однако полученные результаты (рис. 3.7) однозначно свидетельствуют о незамкнутости U-Th-Pb-системы торита; при этом согласно изотопных датировок циркона методом TIMS его конкордантный возраст составляет 291.9 ± 7.3 млн. лет; на основании полученных данных авторами сделан вывод о нецелесообразности использования торита как в изотопной, так и химической геохронологии вследствие больших непрерывных потерь радиогенного Pb.

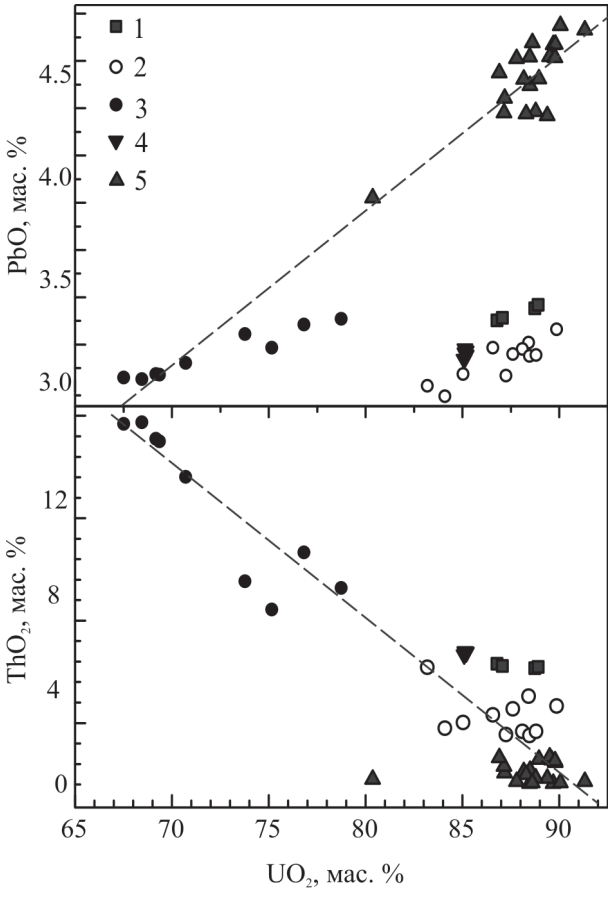
Отметим, что имеются работы, представляющие и определенный позитивный опыт датировок слабоизмененного и низкометамиктного торита (Forster et al., 2000). В цитированной

работе изучались образцы хаттонита и торита с пляжей Гиллеспи (Южный Уэстленд, Новая Зеландия), для которых рентгенографически была установлена невысокая степень метамиктности, и суммарное содержание анализируемых элементов близко к 100 мас. %. Авторами отмечена химическая и возрастная гетерогенность зерен торита; статистически выделено четыре возрастных популяции – 205–210, 152±9, 76±6 и 41±5 млн. лет. В работе допускается возможность потерь радиогенного Pb в торите, индуцированных внешними флюидами.

3.2. Состав, элементное картирование и кристаллохимические особенности уранинита, торианита, коффинита и торита из ряда геологических объектов Урала и Сибири*

3.2.1. Уранинит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал

Уранинит проба (Мл-6) размером до 20 мкм (илл. 26) слагает акцессорную вкрапленность в лейкогранитах массива; последние по своей петролого-геохимической характеристике приближаются к редкометальным. Минерал встречается по всей матрице гранитоида. В табл. 3.2 приведен химический состав уранинита для 5 микрозондовых точечных анализов.



Анализ состава уранинита Мл-6, следуя (Kempe, 2003; Kotzer, Kyzer, 1993; Fayek et al., 1997), указывает на крайне низкую степень его вторичных преобразований: суммарное содержание оксидов не ниже 97 мас. %; наблюдается положительная корреляция содержания PbO и UO_2 и отрицательная корреляция ThO_2 и UO_2 (рис. 3.8); примеси Ca и Fe не обнаружены; содержание SiO_2 – невысокое (до 0.82 мас. %). С учетом этих фактов можно предполагать высокую степень замкнутости его Th-U-Pb системы и перспективность проведения химических датировок.

Рис. 3.8. Соотношение содержаний PbO, ThO_2 и UO_2 в ураниниты различного генезиса: 1 – из гранитоидов Первомайского массива; 2 – из гранитов фундамента Ямала; 3 – из гранитоидов фундамента Западной Сибири; 4 – из гранитных пегматитов Липовского жильного поля; 5 – из жил Пышминско-Ключевского месторождения

Fig. 3.8. Chemical composition of uraninite (sample Ml-6, Pervomaiskii massif, Ural; V.-Rech., Yamal basement, Siberia; Ok, West Siberia basement; Lip., Lipovskoye vein field, Ural; Pk-12, Pisminsko-Klyuchevskoye deposite, Ural) (1–5)

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Ерохиным Ю.В.

Таблица 3.2. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) уранинита Мл-6

Table 3.2. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of uraninite from Pervomaisky massif

Оксид	Химический состав				
	1	2	3	4	5
ThO_2	2.74	3.15	3.61	3.37	3.72
UO_2	78.87	87.10	88.06	85.96	88.42
PbO	2.90	3.24	3.32	3.27	3.33
La_2O_3	0.00	0.05	0.01	0.06	0.00
Ce_2O_3	0.02	0.13	0.08	0.03	0.02
Nd_2O_3	0.06	0.05	0.10	0.07	0.03
Sm_2O_3	0.06	0.07	0.00	0.06	0.00
Y_2O_3	0.56	0.69	0.68	0.62	0.68
SiO_2	15.76	1.81	1.21	2.39	0.44
CaO	0.06	0.05	0.03	0.05	0.02
P_2O_5	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
FeO	0.06	0.00	0.03	0.01	0.00
Сумма	**101.10**	**96.35**	**97.14**	**95.88**	**96.67**
T, млн. лет	268	271	274	276	273
ΔT, млн. лет	6	6	6	6	6

3.2.2. Уранинит из гранитов фундамента Ямала, Верхне-Реченская площадь, скв. 1

В лейстах биотита из гранитов установлены отдельные индивиды уранинита, размером до 30 мкм, обычно кубического облика (илл. 31). Кроме того, он встречается в виде срастаний с зернами монацита и ксенотима. В табл. 3.3 приведен химический состав уранинита (проба В.-Реч.) по данным для 10 микрозондовых точек анализа.

Для некоторых зерен уранинита проявляется слабая неоднородность по содержанию примесей Y и Th. Суммарное содержание оксидов несколько ниже, чем в первомайском уранините, и значительно варьирует по зерну. Наблюдается положительная корреляция содержания PbO и UO_2; корреляции ThO_2 и UO_2 не выявлено (рис. 3.8); содержание SiO_2 – невысокое (до 0.62 мас. %). Представляется, что уранинит В.-Реч. не испытывал значимых вторичных преобразований.

Таблица 3.3. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) уранинита В.-Реч.

Table 3.3. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of uraninite V.-Rech.

Оксид	Химический состав									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ThO_2	3.72	2.35	2.22	3.18	3.30	2.92	2.09	2.05	2.60	2.22
UO_2	88.41	84.09	88.08	87.59	89.85	86.56	87.24	88.45	85.03	88.79
PbO	3.19	2.93	3.16	3.14	3.26	3.17	3.03	3.13	3.04	3.13
Ce_2O_3	0.09	0.05	0.21	0.00	0.00	0.33	0.16	0.25	0.41	0.40
La_2O_3	0.00	0.00	0.01	0.00	0.18	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd_2O_3	0.15	0.20	0.29	0.00	0.09	0.22	0.31	0.27	0.46	0.25
Y_2O_3	1.18	2.21	2.18	0.73	0.40	2.28	2.18	1.97	3.67	2.09
SiO_2	3.54	5.38	0.13	0.68	0.15	0.26	0.10	0.10	0.03	0.09
Сумма	**100.28**	**97.21**	**96.28**	**95.31**	**97.23**	**95.73**	**95.12**	**96.21**	**95.24**	**96.97**
T, млн. лет	262	254	262	260	264	266	254	258	260	258
ΔT, млн. лет	8	6	8	8	8	8	8	8	8	8

3.2.3. Уранинит и торит гранитоидов фундамента Западной Сибири, Окуневская площадь, скв. 10486

В граносиенитах (скв. Оку 10486; гл. 1734 и 1744 м) обнаружены акцессорные минералы – уранинит и торит. Уранинит образует округлые зерна до 20 мкм в диаметре (илл. 32, а) в лейстах биотита и в редких случаях отмечается на контакте с крупными индивидами титанита. Зерна имеют отчетливые плеохроичные дворики (илл. 32, б), которые хорошо выделяются в слюдистой матрице. Следов оптической зональности или вторичных изменений в уранините не наблюдается, без анализатора зерна непрозрачны. В табл. 3.4 приведен химический состав окуневского уранинита для 7 микрозондовых точек анализа.

Уранинит ОК отличается высокими содержаниями Th, Pb и Ce; отмечаются небольшие примеси Zr, Y, La, Ca, Pr и Nd. Сумма всех катионов, как правило, не превышает 95 мас. %, что позволяет предполагать присутствие в минерале воды и катионных вакансий (на рентгенофлуоресцентном спектре никаких других элементов, кроме приведенных в табл. 3.4, не обнаружено). При элементном картировании в крупном зерне уранинита отмечается явная зональность (илл. 8, 11): в центральной части содержание ThO_2 повышено до 14–15 мас. %, а на периферии оно составляет 7–9 мас. %. Содержание примесей Si, Ca, Y невелико и незначительно варьирует в пределах образца: 0–0.004, 0.014–0.028 и 0.021–0.025 ат./ф.ед., соответственно. Установлена положительная корреляция содержаний PbO и UO_2 и отрицательная – ThO_2 и UO_2 (рис. 3.8), что является признаком высокой сохранности U-Th-Pb-системы уранинита; это заключение подтверждается и крайне низким содержанием SiO_2 (не выше 0.11 мас. %).

Торит ОК образует мелкие (до 10 мкм) хорошо окристаллизованные зерна (илл. 33) изометричного габитуса в кварцевой матрице; зерна отличаются хорошо сохранившейся морфологией, по-видимому, благодаря «бронированной» рубашке кварца. Торит, в отличие от монацита, сильно подвержен радиационной деструкции (метамиктизации) (Farges, Calas, 1991) и гидратации, что может значимо нарушать замкнутость его Th-U-Pb-системы (Cocherie, Legendre, 2007; Foster et al., 2000). В табл. 3.5 приведен химический состав окуневского торита для 9 микрозондовых точек анализа, которые позволяют предполагать высокую степень сохранности его структуры: для него характерны невысокие содержания примесных элементов, валовый состав близок к 100 мас. %, вследствие этого представляется, что процесс его гидратации и степень преобразованности структуры – незначительны.

Таблица 3.4. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) уранинита ОК

Table 3.4. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of uraninite OK

Оксид	Химический состав в точках						
	1	2	3	4	5	6	7
ThO_2	13.05	14.52	14.58	15.32	7.38	9.80	8.29
UO_2	70.71	69.35	69.17	68.44	75.15	76.81	78.73
PbO	3.09	3.04	3.04	3.01	3.17	3.28	3.31
Y_2O_3	0.92	0.92	0.95	0.95	0.96	1.00	1.04
Ce_2O_3	3.76	3.50	3.68	3.67	3.77	1.96	1.89
La_2O_3	0.49	0.41	0.55	0.58	0.67	0.27	0.20
Nd_2O_3	1.69	1.87	1.90	1.87	1.88	0.94	0.86
Pr_2O_3	0.49	0.42	0.43	0.38	0.46	0.31	0.28
ZrO_2	1.10	1.15	1.23	1.27	1.18	0.30	0.21
CaO	0.31	0.31	0.30	0.33	0.59	0.33	0.38
Сумма	**95.62**	**95.48**	**95.83**	**95.83**	**95.21**	**95.01**	**95.19**
T, млн. лет	303	301	302	302	300	301	298
ΔT, млн. лет	13	10	10	9	8	7	10

Таблица 3.5. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) торита Ок

Table 3.5. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of thorite Ok

Оксид	Химический состав								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ThO_2	73.06	73.51	74.25	73.54	72.84	72.90	74.32	73.37	74.13
UO_2	7.90	7.92	8.03	7.92	8.11	8.03	8.05	8.28	8.07
PbO	1.21	1.20	1.24	1.23	1.29	1.23	1.24	1.24	1.26
P_2O_5	0.12	0.10	0.10	0.09	0.12	0.12	-	-	-
Ce_2O_3	0.07	0.15	0.19	0.03	0.14	0.20	0.11	0.06	0.12
Y_2O_3	0.21	0.23	0.22	0.12	0.24	0.25	0.23	0.06	0.22
SiO_2	17.68	17.73	17.62	17.60	17.62	17.55	17.65	17.75	17.58
ZrO_2	0.08	0.08	0.11	0.08	0.09	0.03	0.01	0.02	0.13
FeO	0.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.00	0.01	0.00
Сумма	**100.33**	**100.95**	**101.80**	**100.64**	**100.46**	**100.33**	**101.60**	**100.79**	**101.51**
T, млн. лет	291	286	293	294	307	295	292	292	298
ΔT, млн. лет	21	20	21	21	21	21	14	13	12

3.2.4. Торианит Карабашского гипербазитового массива, Южный Урал

Тело золотоносных карбонатных (карбонатитоподобных) пород наблюдается в юго-западной части Карабашского массива в пределах гребня, примерно в 200 м западнее высшей точки Золотой горы. Ранее (Мурзин и др., 2005) на данном объекте торианит (проба Кар.) был установлен в виде мелких включений в монаците и кроме Th содержал примеси Pb и Ce. Нами исследован торианит размером до 10–15 мкм, обнаруженный в виде рассеянных мелких включений (илл. 34) в золотоносных карбонатитоподобных породах в юго-западной части Карабашского гипербазитового массива. Торианит слагает изометричные округлые индивиды среди доломитовой матрицы.

В табл. 3.6 приведен химический состав торианита для 6 микрозондовых точек анализа. Минерал отличается высокими содержаниями U, Ca, Pb, Ce и Nd, также наблюдаются примеси La, Y и Si; состав всех изученных зерен торианита практически одинаков (табл. 3.6); химической зональности и вторичных изменений в индивидах не фиксируется.

Таблица 3.6. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) торианита Кар.

Table 3.6. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of thorianite from Karabash ultramafics massif

Оксид	Химический состав					
	1	2	3	4	5	6
ThO_2	62.80	61.75	60.66	67.43	67.35	67.54
UO_2	26.58	26.53	23.67	25.58	25.47	25.34
PbO	2.04	1.96	1.77	2.04	2.02	2.02
Ce_2O_3	1.7	1.72	1.17	1.82	1.87	1.74
La_2O_3	0.18	0.18	0.11	0.12	0.19	0.16
Nd_2O_3	1.53	1.53	1.36	1.44	1.51	1.37
Y_2O_3	0.18	0.19	0.15	0.15	0.16	0.17
SiO_2	0.3	0.29	0.62	0.29	0.29	0.3
CaO	5.66	7.36	4.57	2.49	2.31	2.45
Сумма	**100.97**	**101.51**	**94.08**	**101.36**	**101.17**	**101.09**
T, млн. лет	320	314	306	321	319	320
ΔT, млн. лет	11	10	14	11	15	10

3.2.5. Уранинит и коффинит гранитных пегматитов Липовского жильного поля, Средний Урал

Уранинит (проба Лип.) установлен в виде включений в закономерных срастаниях циркона с ксенотимом (илл. 35, а) в матрице пегматита. Он образует мелкие зерна в индивидах силиката, размером до 20–25 мкм. Уранинит слагает изометричные восьмигранники и, судя по всему, кристаллизовался в виде кристаллов ограненных комбинацией куба и октаэдра. Для исследования были отобраны образцы из жилы редкометального гранитного пегматита Липовского никелевого месторождения (Ерохин и др., 2010), расположенной в южном борту карьера в 200 метрах восточнее от главного спуска в выработку (в пределах заброшенного и затопленного карьера 6 Липовского никелевого месторождения). Коффинит слагает мелкие округлые индивиды размером до 5–10 мкм в срастании с более крупными зернами циркона (илл. 35, б) в матрице пегматита.

В табл. 3.7 приведен химический состав уранинита Лип. для 6 микрозондовых точечных анализов; для него характерны высокие содержания Th, Pb и Y; примеси Ce, Nd, Ca и Si – в незначительных концентрациях. Сумма компонентов не превышает 96.5–97.0 мас. %, что указывает на возможное присутствие в минерале воды и катионных вакансий радиационного происхождения, при этом на общем рентгенофлюоресцентном спектре уранинита присутствие других элементов кроме отмеченных в табл. 3.7 не фиксируется. По валовому составу и содержанию U, Th, Pb и Si липовский уранинит близок к первомайскому, но при этом в нем несколько повышена концентрация Y и Ca, и для него характерна высокая химическая гомогенность (низкая дисперсия содержания элементов). Полученные данные указывают на возможность корректных датировок данного уранинита.

В табл. 3.8 приведен химический состав коффинита для 4 микрозондовых точек анализа; они свидетельствуют о высоком содержании примеси Th, Y и Pb; при этом сумма компонентов составляет от 92.0 до 97.7 мас. %, что может быть связано связано с наличием в минерале воды и катионных вакансий. При этом нельзя исключить, что вследствие малого размера индивидов коффинита, соизмеримых с радиусом электронного пучка, возможно внесение аналитических погрешностей.

Таблица 3.7. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) уранинита Лип.

Table 3.7. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of uraninite from Lipovskoye veins field

Оксид	Химический состав					
	1	2	3	4	5	6
ThO_2	5.46	5.56	5.59	5.58	5.56	5.57
UO_2	85.09	85.20	85.14	85.20	85.18	85.14
SiO_2	0.61	0.67	0.64	0.66	0.66	0.71
La_2O_3	-	-	0.06	-	0.03	-
Ce_2O_3	0.13	0.15	0.01	0.19	0.11	0.23
Nd_2O_3	0.24	0.22	0.18	0.18	0.16	0.17
Y_2O_3	1.04	1.05	1.05	1.07	1.06	1.08
PbO	3.11	3.15	3.16	3.13	3.15	3.14
CaO	0.74	0.73	0.76	0.76	0.77	0.74
P_2O_5	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03
Сумма	**96.47**	**96.76**	**96.65**	**96.80**	**96.72**	**96.81**
T, млн. лет	263	266	267	265	266	266
ΔT, млн. лет	5	5	5	5	5	5

Таблица 3.8. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) коффинита Лип.

Table 3.8. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of coffinite from Lipovskoye vein field

Оксид	Химический состав			
	1	2	3	4
ThO_2	2.33	2.03	2.13	2.14
UO_2	65.12	65.80	69.06	69.88
SiO_2	16.45	13.78	15.57	17.62
Ce_2O_3	0.06	-	0.05	0.08
Y_2O_3	9.84	7.73	6.09	5.33
PbO	2.37	2.44	2.56	2.60
Сумма	**96.18**	**91.78**	**95.47**	**97.66**
T, млн. лет	265	270	270	271
ΔT, млн. лет	7	7	7	7

3.2.6. Уранинит из Пышминско-Ключевского месторождения, Средний Урал

Уранинит (проба ПК-12) слагает мелкую вкрапленность в кварц-сульфидных жилах и вмещающих метасоматитах Cu-Co-Au месторождения, залегающего среди девонских вулканогенно-осадочных пород. Обычно встречается в виде включений до 5–10 мкм (илл. 36) в матрице магнетита, реже ассоциирует с пиритом и халькопиритом. В табл. 3.9 приведен химический состав уранинита для 8 микрозондовых точек анализа.

Суммарное содержание оксидов близко к 100 мас. %; корреляциия содержаний PbO и UO_2 выражена слабо; корреляции UO_2 с ThO_2 не выявлено (рис. 3.8), а с суммарным содержанием (Si + Ca + Fe) проявляется достаточно значимо (рис. 3.9). В минерале фиксируется повышенное содержание примесей Ca и Fe; концентрация SiO_2 варьирует в широких пределах, достигая в ряде точек 1.2 мас. %. Анализ дан-

Таблица 3.9. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) уранинита ПК-12

Table 3.9. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of uraninite from Pyshminsko-Klyuchevskoye deposite

Оксид	Химический состав							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ThO_2	0.02	0.91	0.47	0.39	0.02	0.52	0.05	0.25
UO_2	89.68	89.80	87.18	88.29	88.46	88.16	88.62	88.77
PbO	4.65	4.65	4.38	4.31	4.59	4.48	4.66	4.32
FeO	3.73	2.89	4.89	4.47	3.34	4.44	3.53	3.97
Ce_2O_3	0.15	0.32	0.18	0.28	0.18	0.12	0.24	0.36
Y_2O_3	1.84	0.24	2.33	1.70	2.32	1.54	2.38	0.55
CaO	0.55	1.24	0.87	0.74	0.88	0.69	0.93	1.49
SiO_2	0.07	0.16	0.08	0.32	0.10	0.33	0.02	0.94
SO_3	0.00	0.21	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00	0.01
Сумма	**100.68**	**100.42**	**100.37**	**100.51**	**99.88**	**100.33**	**100.42**	**100.66**
T, млн. лет	377	375	366	355	377	369	382	354
ΔT, млн. лет	23	23	13	15	14	28	23	27

ных по составу, следуя подходам (Kempe, 2003; Kotzer, Kyzer, 1993; Fayek et al., 1997), указывает на высокую степень преобразованности исследуемых зерен уранинита.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Изучение состава, зональности, изоморфизма в уранините, торианите, коффините, торите – необходимые этапы, предшествующие химическому датированию, создающие основу для выявления возрастной гетерогенности (полихронности) зерен минералов, в ряде случаев они позволяют также констатировать факт вторичных преобразований. Представляется, что кроме анализа эмпирических кристаллохимических критериев закрытости минералов необходимы экспериментальные и теоретические исследования радиационных повреждений структуры минералов-геохронометров.

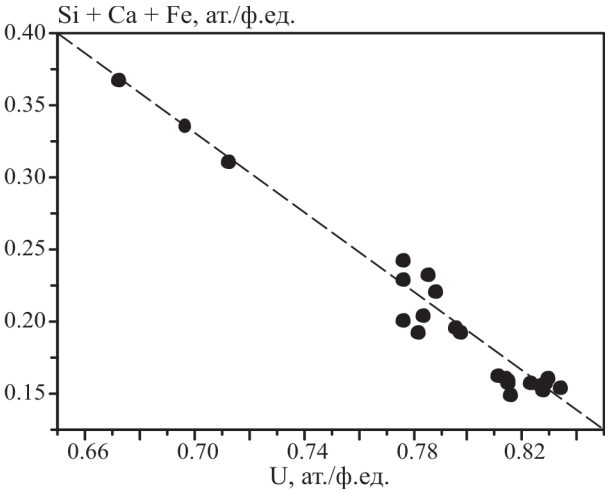


Рис. 3.9. Соотношение содержаний (Si+Ca+Fe) и U в уранините ПК-12

Fig. 3.9. (Si+Ca+Fe) vs U in uraninite (sample Pk-12, Pisminsko-Klyuchevskoye deposite, Ural)

ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛОХИМИЯ И РАДИАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ ЦИРКОНОВ ИЗ РЯДА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ УРАЛА И СИБИРИ

CHAPTER 4. CRYSTAL-CHEMISTRY AND RADIATION DISORDERING EFFECTS IN ZIRCONS FROM THE URALS AND SIBERIA

Циркон – минерал-геохронометр, наиболее часто используемый при изотопных датировках: в нем минимально содержание нерадиогенного Pb по сравнению с радиогенным, посткристаллизационные потери радиогенного Pb и U, Th малы ввиду достаточно хорошей сохранности структуры минерала при относительно невысоких дозах автооблучения. Для минерала накоплен обширный банк изотопных датировок, что позволяет использовать соответствующие геологические объекты в качестве своеобразных реперов. Использование методов химического датирования для циркона представляется обоснованным; однако вследствие крайне низкого содержания в нем радиогенного Pb, а также U и Th его успешные химические датировки достаточно редки (см. например, Suzuki, Adachi, 1991; Geisler, Schleicher, 2000; Lee, 2001; Grew et al., 2001; Asami et al., 2002, 2005; Santosh et al., 2003, 2005; Tropper et al., 2006; Kaur et al., 2006; Tropper et al., 2007). В работе (Suzuki, Adachi, 1991) приведены данные по химическому возрасту циркона из террейна Южной Китаками (Япония); установлен возраст в 430 ± 10 млн. лет. В статье (Geisler, Schleicher, 2000) рассмотрены методические вопросы химического датирования цирконов на примере проб из гранитных массивов Норвегии, Швеции, Финляндии и Египта; проанализирован интервал от 1.8 млрд. лет до 500 млн. лет; выполнено сопоставление с изотопными исследованиями. В работе (Lee, 2001) выполнено химическое датирование акцессорного циркона из гранитов массива Бунчеон (Южная Корея); получен возраст в интервале 1.87–1.92 млрд. лет. В работе (Santosh et al., 2003) рассмотрены гранулитовые комплексы Индии; получены датировки в 2.4–2.6 млрд. лет. В работе (Kaur et al., 2006) выполнено химическое датирование цирконов из гранитных массивов Раджастана (Индия); получены результаты в интервале 1780–1710 млн. лет, согласующиеся с изотопными датировками этих массивов. В статье (Cocherie, Legendre, 2007) для циркона из гранодиоритов Кот-д`Ивуара (Африка) получен возраст 2150 ± 22 млн. лет, подтвержденный изотопными данными. В работе (Suzuki, Kato, 2008) исследован циркон из гранитов Мадагаскара; получены противоречивые значения возраста – от 212 до 814 млн. лет.

Цель настоящего раздела – исследование кристаллохимии и явления радиационного разупорядочения цирконов на примере проб из ряда объектов Урала и Сибири.

Объекты исследования. Описание исследованной коллекции минералов приведено в главе 1; ее основу составили зерна цирконов из кимберлитовой трубки Мир, Якутия (Z1), из гранитоидов Бердяушского массива (К-618, К-653) и из гранулитов Соколовского массива (К-1251) и Салдинского комплекса, Урал (К-1137, К-1177), из лептинитов Мугоджар (К-1098, К-1080), из лимбургитов г. Благодать (Бл-2), из щелочных пегматитов Ильменогорского и Вишневогорского комплексов, Урал (Виш., 94с, 98с); все перечисленные выше пробы А.А. Краснобаева, проба Виш. В.А. Губина; из пегматитов Адуйского массива и Липовского жильного поля, Средний Урал (пробы Ад. и Лип. Ю.В. Ерохина).

4.1. Структура, изоморфизм и радиационные эффекты в цирконе

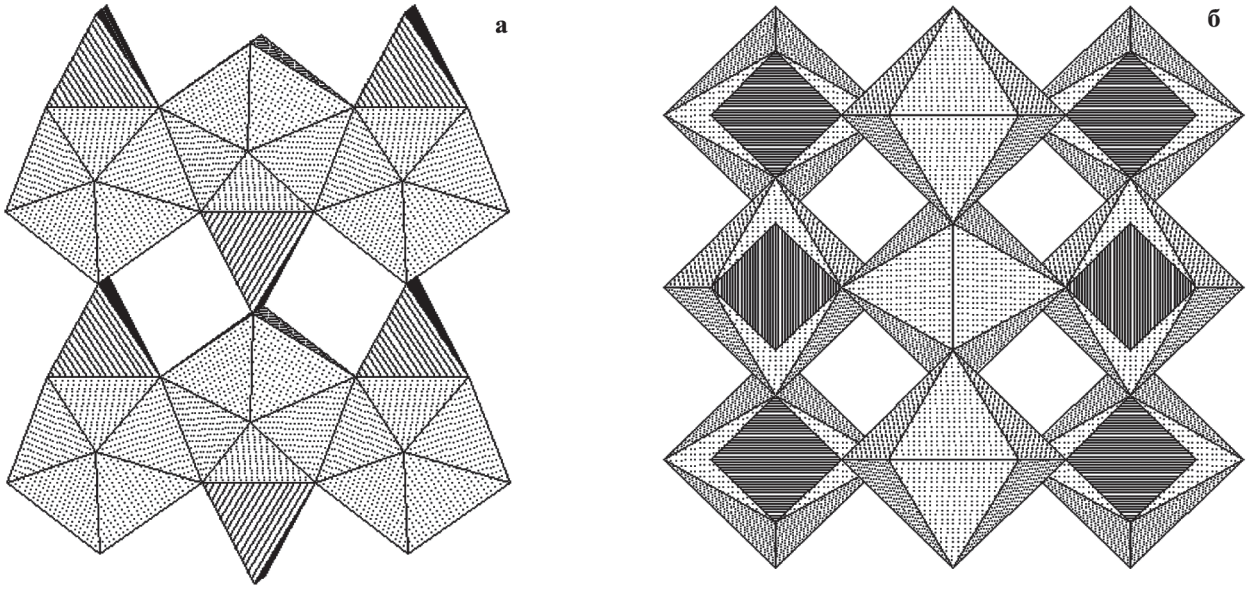


Рис. 4.1. Структура циркона в проекциях на плоскости (100) (а) и (001) (б). Додекаэдры ZrO_8 окрашены различными оттенками серого; тетраэдры SiO_4 заштрихованы полосками (Finch, Hanchar, 2003)

Fig. 4.1. Zircon structure projected on (100) (a) and (001) (б). ZrO_8 dodecahedra are shaded light gray; SiO_4 tetrahedra are striped (Finch, Hanchar, 2003)

Циркон кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4_1/amd$. Атомы Si занимают позиции в тетраэдрах SiO_4, атомы Zr – в додекаэдрах ZrO_8, атомы кислорода имеют тройную координацию O(Zr, Zr, Si). Додекаэдры ZrO_8 соединяются друг с другом общими ребрами и формируют цепи, параллельные направлениям <100>; каждый додекаэдр ZrO_8 соединен с четырьмя соседними додекаэдрами. Додекаэдры цепей <100> соединяются между собой тетраэдрами SiO_4, с которыми они имеют общие вершины. Кроме того, в направлении [001] ZrO_8 и SiO_4 образуют смешанные цепи полиэдров, соединенных общими ребрами. Циркониевый додекаэдр может быть представлен в виде двух вставленных друг в друга тетраэдров – вытянутого («elongated») ZrO_4^e и сжатого («compressed») ZrO_4^c вдоль оси c (Rios et. al., 2000); в этом представлении тетраэдры ZrO_4^e связаны общими ребрами с SiO_4-тетраэдрами, образуя смешанные цепи вдоль оси c; тетраэдры ZrO_4^c связаны с SiO_4-тетраэдрами общими вершинами вдоль осей *a* и *b*, образуя разветвленный каркас. Структурная неэквивалентность способа сочленения структурных полиэдров в различных кристаллографических направлениях циркона приводит к анизотропии его физических свойств, в частности, термического расширения (Bayer, 1972; Subbarao et al., 1990) и сжимаемости (Hazen, Finger, 1979; Smyth et al., 2000; van Westrenen et al., 2003a). Значения постоянных решетки *a, c* варьируют в природных образцах с различным содержанием примесей и различной степенью метамиктности в достаточно широких пределах – 6.598–6.618 и 5.974–6.019 A, соответственно (Yu et al., 2001; Hazen, Finger, 1979; Robinson et al., 1971; Finch et al., 2001; Mursic et al., 1992; Wyckoff, 1965; Rios et al., 2000).

Химический состав и изоморфизм. Наиболее типичные примеси для циркона Hf, Th, U, Ti, Y, P, РЗЭ (Hoskin, Schaltegger, 2003). Несмотря на то, что многие минералы имеют структуру циркона (ксенотим, торит, коффинит, гафнон), непрерывный ряд твердых растворов образуется только в системе циркон-гафнон (Ramakrishnan et al., 1969, Hoskin, Rodgers, 1996). Содержание Hf в природных образцах, как правило, лежит в пределах 0.7–8.3 мас. % со средним значением порядка 2 мас. %. Отмечено, что циркон преимущественно обогащается Hf при магматической дифференциации пород (Hoskin, Schaltegger, 2003).

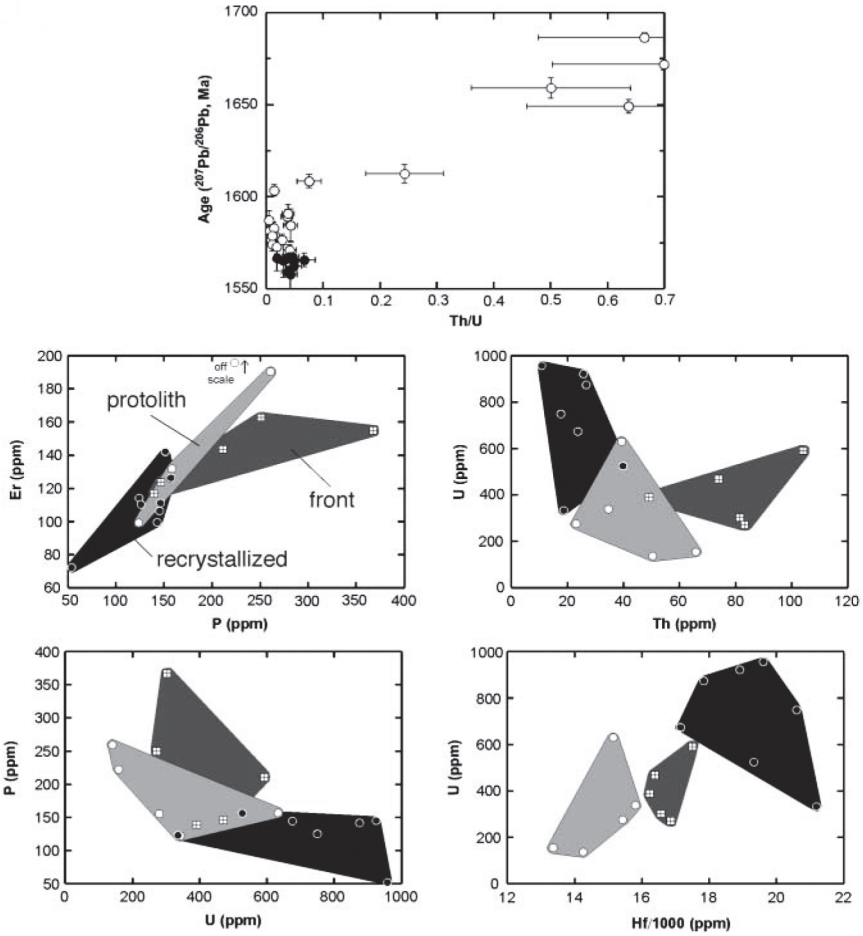


Рис. 4.2. Значения возраста в зависимости от отношения Th/U (а) и соотношение элементов в исходной магматической, рекристаллизованной и промежуточной областях циркона из гнейсов, Австралия. Незалитые и залитые круги на первом рисунке – области частичной и полной рекристаллизации (Hoskin, Black, 2000)

Fig. 4.2. Isotope and trace-element characteristics of zircon from a meta-granitoid gneiss, northern Queensland, Australia (Hoskin, Black, 2000)

Согласно (Frondel, 1953; Es'kova, 1959; Speer, 1982; Halden et al., 1993; Caruba, Iacconi, 1983; Hoskin et al., 2000), примесные элементы могут входить в структуру циркона как при одиночных (простых), так и при сложных схемах изоморфизма. Среди них выделяются следующие основные:

• одиночные замещения в Zr- и Si-подрешетках – $Zr^{4+} \rightarrow Hf^{4+}$, U^{4+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+} и $SiO_4 \rightarrow (OH)_4$ (Frondel, 1953);

• парные замещения в Zr-подрешетке – $2Zr^{4+} \rightarrow (Y, REE)^{3+} + (Nb,Ta)^{5+}$ (Es'kova, 1959);

• парные замещения в Zr- и Si-подрешетках – $Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow (Y, REE)^{3+} + P^{5+}$ (Speer, 1982); $Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow Sc^{3+} + P^{5+}$ (Halden et al., 1993); $Zr^{4+} + (SiO_4)^{4-} \rightarrow Me^{n+} + n(OH)^- + (4–n)H_2O$, где Me – катион металла (Caruba, Iacconi, 1983);

• парные дефекты замещения-внедрения – $3Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow (Mg, Fe)^{2+}_i + 3(Y, REE)^{3+} + P^{5+}$; $4\,Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow (Al, Fe)^{3+}_i + 4(Y, REE)^{3+} + P^{5+}$ (Hoskin et al., 2000).

Преобладает ксенотимо-подобный тип изоморфизма, при котором встраивание трехвалентных катионов (Y, РЗЭ) в позицию атома Zr сопровождается замещением четырехвалентного атома Si пятивалентным P (Speer, 1982). В ряду лантаноидов доминирующими примесями в цирконе являются тяжелые РЗЭ от Tb до Lu. Содержание легких РЗЭ, как правило, не превышает единиц ppm (это правило не распространяется на Ce, который может входить в циркон в концентрациях до 100 ppm в форме Ce^{4+}). Общее содержание РЗЭ зависит от генезиса; в магматических образцах оно составляет от 10 до 5000 ppm; аналогичные вариации наблюдаются и для атомов

Y (Hoskin, Schaltegger, 2003). Отметим, что ксенотимо-подобный тип изоморфизма не является единственно возможным, поскольку соотношение (Y+РЗЭ)/P в цирконах, как правило, отклоняется от единицы (Hinton and Upton 1991, Maas et al. 1992, Hoskin et al., 2000, Hanchar et al. 2001a); зарядовая компенсация Y и РЗЭ может осуществляться замещением атомов O на OH^--группировки, за счет катионов Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} в междоузельных позициях (Hoskin et al., 2000), за счет образования вакансий атомов O, а также посредством двойных замещений в Zr-подрешетке на разновалентные ионы Me^{3+} и Me^{5+} (Es'kova, 1959).

Содержание Th и U в магматических цирконах, как правило, составляет от 10 до 1000 ppm; при этом суммарное содержание остальных примесных атомов Li, Be, B, F, Na, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Sr, Nb, Ba, Ta ниже нескольких 100 ppm.

Процессы вторичного преобразования циркона приводят к изменению соотношения его примесных элементов (Hoskin, Schaltegger, 2003). Вследствие рекристаллизации может происходить его очищение от элементов, ионный радиус которых заметно отличается от радиусов основных элементов; для примера на рис. 4.2 представлены данные по соотношению элементов и возрасту циркона из гнейсов (Hoskin, Black, 2000), который подвергся рекристаллизации – от частичной до полной; выделены области, сответствующие исходной магматической и полностью рекристаллизованной зоне кристаллов, а также некоторой промежуточной зоне – зоне «фронта рекристаллизации». Видно, что происходит очищение структуры преимущественно от Th, ионный радиус которого достаточно существенно отличается от такового для Zr (и U). Наименьшее отношение Th/U соответствует минимальным значениям $^{207}Pb/^{206}Pb$-возраста и наблюдается в зоне полностью рекристаллизованного материала. Отмечается обеднение рекристаллизованной области и обогащение фронта рекристаллизации примесными элементами (за исключением Hf). В качестве механизма рекристаллизации в работе (Hoskin, Black, 2000) предложен термоактивационный процесс миграции границ зерен и дефектов, приводящий к уменьшению внутренних напряжений, связанных с дефектами замещения. Механизм рекристаллизации, связанный с процессами локального растворения-осаждения, предложен в (Tomaschek et al., 2003). Роль метамиктизации в процессе такой рекристаллизации исследована в работах (Geisler et al., 2001, 2001, 2003); показано, что метамиктный циркон более восприимчив к процессам растворения-осаждения за счет наличия аморфных областей и трещин, которые обеспечивают проникновение флюидов и обмен катионами. В работе (Geisler et al., 2003) показано, что в метамиктном цирконе низкотемпературный обмен с флюидами приводит к существенному обогащению образца Ca, Al, Fe, Mn, а также к потерям Zr, Si и радиогенного Pb.

Твердые растворы цикрона с изоструктурными ортосиликатами U и Th (коффинитом и торитом) имеют ограниченную область смесимости (Mumpton, Roy, 1961; Ushakov et al., 1999): экспериментальные оценки (Mumpton, Roy, 1961) пределов растворимости U и Th в системах $Me_xZr_{1-x}SiO_4$ (где Me=U, Th) дают значения x=0.02–0.04. Показано, что синтетиче ский твердый раствор коффинита с цирконам с повышенным (до x=0.2) содержанием U испытывает при отжиге фазовый распад до состава с x=0.02-0.04. Отметим, что в работе (Ushakov et al., 1999) при температурах порядка 1500 °C были синтезированы твердые растворы циркона, содержащие 4 ± 1 мол. % коффинита и 2 ± 0.5 мол. % торита. Содержание U до x=0.10 были зафиксированы во включениях циркона в техногенных Чернобыльских «лавах» – сложных по составу конгломератах, образованных из высокотемпературных расплавов во время аварии на Чернобыльской АЭС (Anderson et al., 1993; Burakov et al., 1993).

В природных цирконах содержание U и Th, как правило, не выше $5 \cdot 10^3$ и 10^3 ppm, соответственно. Однако встречаются сильно преобразованные образцы со значительно более высокой концентрацией актиноидов; в частности, в работе (Breiter et al., 2006) представлены данные по цирконам из гранитов Podlesi (Чехия) с содержанием UO_2 и ThO_2 до 14.75 и 6.64 мас. %, соответственно. В работе (Forster, 2006) установлено существование твердых растворов циркон-торит в области составов от 44.18 мас. % ZrO_2 и 12.23 мас. % ThO_2 до 10.01 мас. % ZrO_2 и 48.74 мас. % ThO_2, а также сложных твердых растворов в системе циркон-торит-коффинит-ксенотим в широкой области составов для проб из гранитов Variscan Erzgebirge (Германия) и Pan-African (Иордания) (рис. 4.3). В работе (Pointer et al., 1988) в преобразованных гранитах были описаны коффинтит и торит с со-

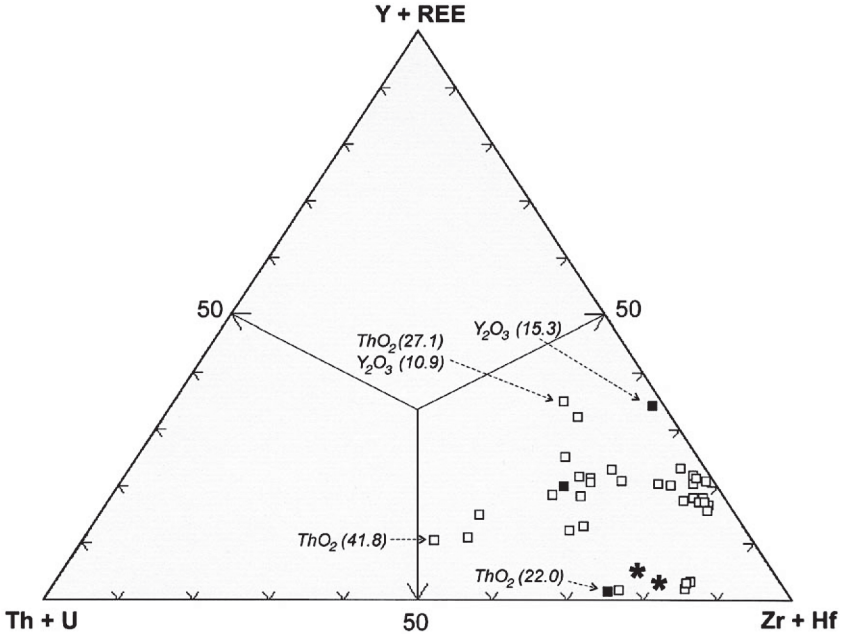


Рис. 4.3. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf)-(Th+U)-(Y+HREE). Незалитые квадраты и звезды – Jordan (Forster 2006), залитые квадраты – (Charoy, Pollard, 1989; Bea, 1996) (Forster, 2006)

Fig. 4.3. Variation of (Zr+Hf)-(Th+U)-(Y+HREE) in zircons (Forster, 2006)

держанием циркона 28 и 51 мол. %, соответственно. Характерными особенностями состава подобных твердых растворов являются значительные отклонения от идеальной стехиометрии – дефицит катионов Si, P, Al в тетраэдрических позициях и избыток катионов Zr, Th, U, TR, Ca, Fe и др. в октаэдрических, а также пониженные (от 85 до 95 мас. %) значения суммарного содержания элементов (Pointer et al., 1988; Breiter et al., 2006; Forster, 2006). Эти особенности состава связываются с наличием в составе твердого раствора структурной воды в виде OH-групп, замещающих SiO_4-тетраэдры, и наряду с ионами F участвующие в зарядовой компенсации трехвалентных РЗЭ и Y, замещающих четырехвалентный Zr (см., например, Speer, 1982; Hoskin, Schaltegger, 2003). Содержание воды в составе ортосиликатов, в частности, в торите может достигать 15–17 мас. % (Speer, 1982). Наличие избыточных по сравнению со стехиометрией катионов Zr, Th, U, TR, Ca, Fe может быть вызвано их междоузельным положением, в частности, это известно для Ca и Fe.

В большинстве опубликованных работ обосновывается вывод о термодинамической нестабильности природных цирконов с высокой концентрацией U и Th (Forster, 2006; Pointer et al., 1988; Geisler, Schaltegger, 2007); при этом отсутствие в ряде случаев типичных для нестабильных растворов структур распада интерпретируется как обусловленное низкими коэффициентами диффузии катионов в цирконе (Cherniak, Watson, 2003). Предполагается, что область взаимной растворимости и стабильность природных твердых растворов циркон-коффинит-торит может быть увеличена за счет присутствия дополнительных катионов, в частности, Y и P, а также OH-групп.

В работе (Geisler, Schleicher, 2000) в качестве критерия искажения или полной переустановки U-Th-Pb-системы циркона предложено использовать наличие катионов Ca в концентрациях, превышающих 0.2 мас. %. Авторами показано, что содержание CaO коррелирует со «степенью дискордантности» значения химического возраста цирконов или потерями радиогенного Pb (дискордантность авторы цитированной работы выражали в форме относительных потерь радиогенного свинца – $\Delta Pb/Pb_0$, где ΔPb – разность между измеренной концентрацией Pb и его ожидаемой концентрацией Pb_0, соответствующей возрасту образования циркона) (рис. 4.4). При этом авторы полагали, что стопроцентные ($\Delta Pb/Pb_0$=100 %) потери Pb соответствуют случаю, когда концентрация Pb в минерале ниже предела его обнаружения. Было установлено, что как содержание CaO, так и потери

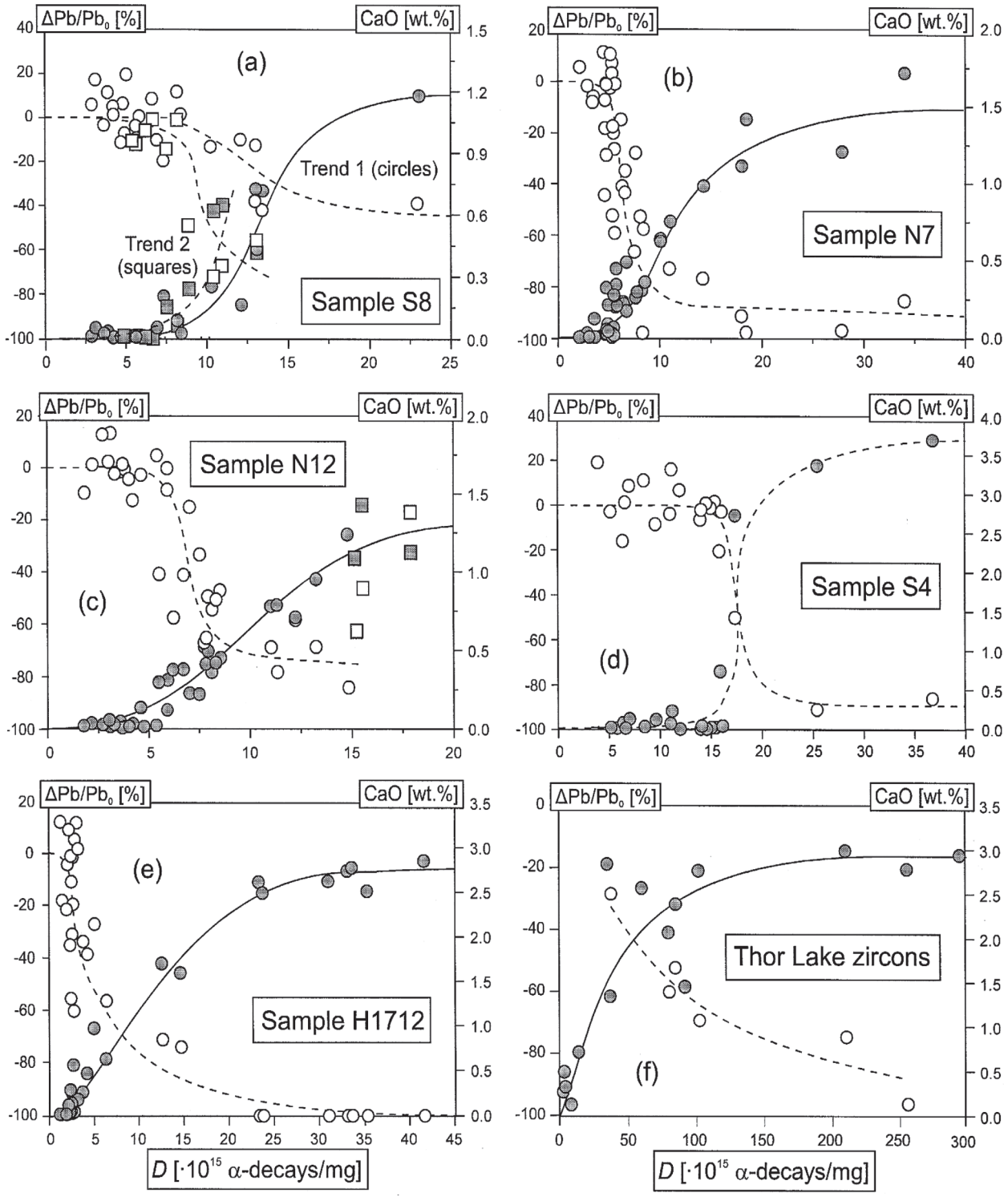


Рис. 4.4. Зависимость $\Delta Pb/Pb_0$ (незалитые круги) и CaO (залитые круги) от накопленной дозы α-облучения *D* для шести образцов циркона различного генезиса. Сплошные линии – нелинейная аппроксимация экспериментальных данных в предположении сигмодальной зависимости, пунктир – тренды изменения экспериментальных данных (Geisler, Schleicher, 2000)

Fig. 4.4. Plot of $\Delta Pb/Pb_0$ (open circles) and CaO (shaded circles) vs. the α-decay dose, *D*, for six different zircons (Geisler, Schleicher, 2000)

радиогенного Pb зависят от накопленной образцом дозы автооблучения, что отражает факт увеличения реакционной способности циркона при метамикизации. Доза облучения, следуя работе (Murakami et al., 1991), рассчитывалась авторами по значению возраста циркона и концентрациям U и Th. Представляется, что цитированная работа открывает возможность проводить химическое датирование цирконов с открытой U-Th-Pb-системой, для чего авторами было предложено экстраполировать зависимость точечных значений возраста от содержания CaO к его нулевой концентрации.

Радиационные повреждения структуры циркона исследовались в большом числе работ методами рентгеновской дифракции (Murakami et al., 1991; Weber, 1990; Murakami et al., 1991; Rios et al., 2000б; Ewing et al., 2003 Salje et al., 1999; Rios et al., 2000a), просвечивающей электронной микроскопии (Murakami et al., 1991; Weber et al., 1994; Palenik et al., in press), ядерного магнитного резонанса (Farnan, 1999; Farnan, Salje, 2001; Pruneda et al., 2005; Farnan et al., 2003). Большое число публикаций посвящено изучению влияния структурного разупорядочения на спектроскопические свойства циркона – на его колебательные, оптические, люминесцентные и ЭПР спектры (обзор см. ниже в главе 4); в серии публикаций освещены вопросы компьютерного моделирования поврежденной структуры циркона (обзор см. ниже в главе 5).

Методом рентгеновской дифракции (Murakami et al., 1991) установлены три стадии радиационного повреждения дальнего порядка минерала в зависимости от дозы облучения D_α, рассчитанной исходя из концентрации радиоактивных примесей U и Th и возраста циркона (см. главу 1):

1. при D_α менее $3.0\cdot10^{18}$ α-расп./г брэгговские максимумы ярко выражены и незначительно сдвинуты в область малых углов, их интенсивности в 1.5–2 раза снижены (эти эффекты были приписаны расширению кристаллической решетки и полям напряжений вокруг расширенных поврежденных областей);

2. в интервале доз от $3.0\cdot10^{18}$ до $8.0\cdot10^{18}$ α-расп./г брэгговские максимумы уменьшены по интенсивности на несколько порядков, фиксируется интенсивное диффузное рассеяние, что связано с появлением и ростом аморфной фракции;

3. при D_α более $8.0\cdot10^{18}$ α-расп./г брэгговские максимумы не фиксируются, в минерале преобладает аморфная фракция с отдельными вкраплениями кристаллитов.

Во многих работах отмечалось (Weber, 1990; Murakami et al., 1991; Rios et al., 2000б), что в природных цирконах радиационное расширение решетки вдоль оси *c* (в направлении [001]) выше, чем вдоль оси *a* (в направлениях [100]), особенно при малых дозах D_α. Этот эффект был объяснен в работе (Rios et al., 2000б) изолированным друг от друга расположением вдоль оси *c* полиэдров ZrO_8, наиболее подверженных увеличению (по сравнению с тетраэдрами SiO_4), что позволяет структуре более свободно увеличиваться в данном направлении. Отметим, что рекристаллизация циркона протекает более эффективно в направлении *a* (Rios et al., 2000б); в синтетических цирконах, подвергнутых α- или нейтронному облучению, анизотропии расширения не наблюдается (Ewing et al., 2003).

На основе дифракционных данных была предложена перколяционная модель радиационного повреждения циркона, в основе которой лежит идея о взаимопроникновении кристаллической и аморфной фаз циркона (Salje et al., 1999; Rios et al., 2000a). При низких дозах облучения в образце накапливаются изолированные аморфные области; которые в первой «точке перколяции» (при дозе порядка $2.0\cdot10^{18}$ α-расп./г) начинают соединяться друг с другом. При дозах ниже этой точки расширение кристаллической структуры обусловлено ростом размеров элементарной ячейки кристаллической фазы, а аморфные области испытывают сжатие. Вторая точка перколяции, в которой кристаллические области становятся изолированными, достигается при дозах до $8.0\cdot10^{18}$ α-расп./г. Между двумя перколяционными точками аморфная фракция может сжиматься или расширяться в зависимости от локального окружения.

Метод просвечивающей электронной микроскопии применялся для изучения радиационного повреждения; выделенная выше стадийность этого процесса подтверждена в работах (см., например, Murakami et al., 1991; Weber et al., 1994; Palenik et al., 2003). Типичная последовательность развития радиационного повреждения продемонстрирована на рис. 4.5. Нарушений пространственной периодичности не наблюдается при низкой степени повреждения ($D_{dpa} < 0.01$ см./ат); при ее повы-

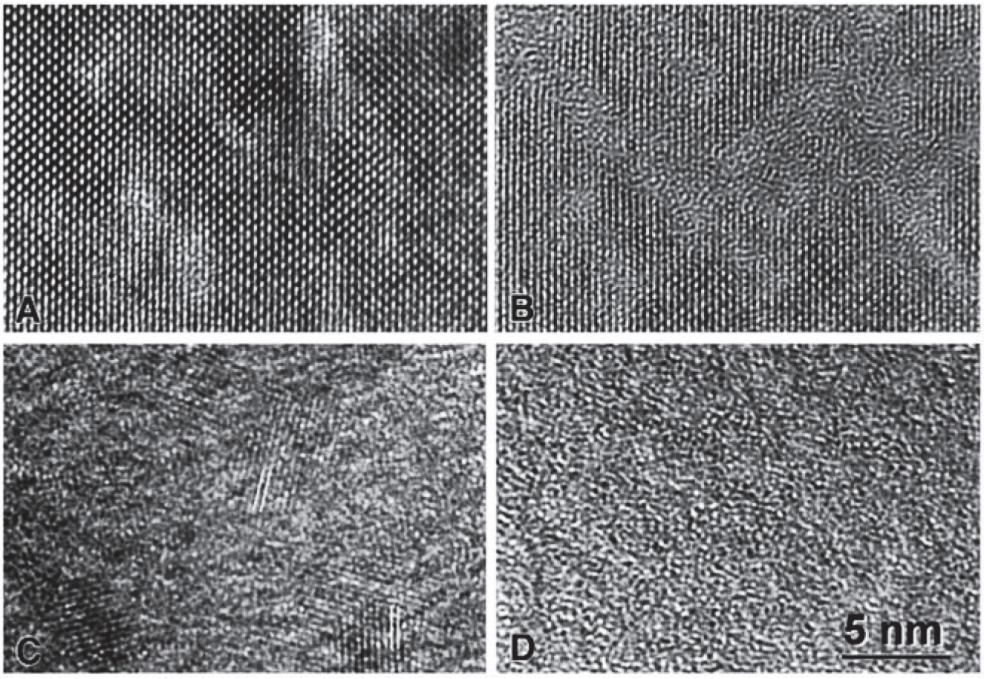


Рис. 4.5. HRTEM-изображения процесса авторадиационного разрушения в цирконе, демонстрирующие увеличение степени аморфизации с ростом дозы. D_{dpa} = 0.0025 (a), 0.091 (b), 0.32 (c) и 0.50 см./ат (d) (Weber et al., 1994)

Fig. 4.5. HRTEM micrographs of self-radiation damage in natural zircons showing increased degree of amorphization with increasing dose: (a) 0.0025 dpa; (b) 0.091 dpa; (c) 0.32 dpa; (d) 0.50 dpa (Weber et al., 1994)

шении ($0.01<D_{dpa}<0.3$ см./ат) появляются небольшие (2–5 нм) области нарушенной структуры, которые постепенно становятся все более многочисленными и начинают соединяться между собой. При дальнейшем увеличении повреждения ($D_{dpa}>0.3$ см./ат) структура представляет из себя изолированные, слегка разориентированные (до 15°) кристаллические участки в аморфной матрице. При $D_{dpa}>0.5$ см./ат, что соответствует радиационной дозе порядка 10^{19} α-расп./г, циркон становится полностью аморфным. Здесь D_{dpa} – степень радиационного повреждения циркона, выраженная как количество атомных смещений, приходящихся на один атом минерала (см. главу 1).

Для анализа структуры ближнего порядка при радиационном повреждении циркона достаточно эффективны метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и EXAFS-спектроскопия; последняя дает информацию о локальной координации и геометрии ближайшего атомного окружения. В работах (Farges, Calas, 1991; Farges, 1994) EXAFS-спектроскопия использована для изучения циркона с высокой степенью радиационного повреждения; авторами было показано, что с ростом степени повреждения среднее расстояние Zr-Zr уменьшается от 3.64 до 3.34 Å, а расстояние Zr-O – на 0.06 Å, при этом также снижается координационное число атомов Zr от 8 до 7.

Методом ЯМР на ядрах ^{29}Si показано (Farnan, 1999; Farnan, Salje, 2001), что радиационное повреждение структуры циркона приводит к уширению линии ЯМР, соответствующей ^{29}Si в изолированных тетраэдрах, и ее химическому сдвигу от -81.5 до -83.7 ppm. Уширение линии интерпретировано авторами как следствие появления дефектов и структурных напряжений, сдвиг – как проявление полимеризации тетраэдров в кристаллических областях циркона. Одновременно наблюдалось появление широкой линии с более высоким значением химического сдвига, значение которого с ростом степени повреждения образца закономерно изменяется от -86 до -90 ppm; этот эффект свидетельствует о росте степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров в аморфизованных областях кристалла; значительная ширина линии указывает на присутствие в структуре тетраэдров с числом мостиковых атомов O, принимающим значение от 0 до 4. Вопросы влияния на спектры ЯМР междоузельных атомов

O_i, Si_i Zr_i и изменения межатомных расстояний в деформированной структуре обсуждались в работах (Pruneda et al., 2005; Farnan et al., 2003).

Необходимо отметить, что структура радиационно-поврежденных минералов сильно зависит от соотношения кинетики накопления и залечивания повреждений, которая определяются как свойствами минерала (особенностями его строения, химической связи, термодинамическими характеристиками), так и условиями облучения (энергией и массой повреждающих частиц, температурой и др.). В ряде минералах при самооблучении за счет распада радиоактивных элементов U и Th доминируют процессы накопления радиационных повреждений, и такие матрицы легко аморфизуются; в других минералах напротив преобладают процессы восстановления, и в этих случаях кристаллическая структура минерала сохраняется даже и при высоких дозах автооблучения. К первому типу минералов можно отнести циркон, торит, коффинит, ко второму типу – монацит и ряд других фосфатов (см., например, Weber et al., 1999; Meldrum et al., 1997, 2000; Ewing et al., 2003). Для характеристики реакции минерала на облучение вводят понятие критической дозы аморфизации – минимальной дозы облучения, приводящей к исчезновению максимумов на дифракционной картине образца. Экспериментально данную величину обычно определяют методом просвечивающей электронной микроскопии по картине дифракции электронов одновременно с анализом HRTEM-изображений поврежденного минерала, как правило, в сочетании с лабораторным облучением образцов различными дозами. Зависимость критической дозы аморфизации от температуры для циркона при облучении различными ионами (Weber et al., 1999) представлена на рис. 4.6. При пониженных температурах критическая доза аморфизации слабо зависит от температуры; предполагается, что уменьшение эффективности повреждения с температурой в этом диапазоне вызвано радиационно-усиленной диффузией и рекомбинацией точечных дефектов. При повышенных температурах критическая доза значимо увеличивается с температурой; в этом диапазоне резкое уменьшение эффективности повреждения связывается с возрастанием процесса эпитаксиальной рекристаллизации в каскадах за счет уменьшения скорости охлаждения области каксада. При дальнейшем росте температуры перевод образца в аморфное состояние становится невозможным; данную температуру называют критической температурой аморфизации. В сравнении с другими минералами критическая температура аморфизации циркона имеет необычно высокое значение порядка 800–1000 К, в то время как для монацита она составляет 450 К (Meldrum et al., 1997; Ewing et al., 2003).

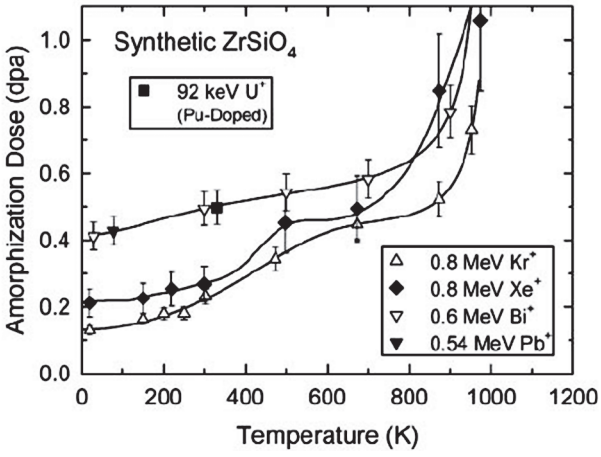


Рис. 4.6. Зависимость критической дозы аморфизации от температуры для синтетического циркона при облучении различными ионами и для циркона с Pu (Weber et al., 1999)

Fig. 4.6. Temperature dependence of amorphization dose in synthetic zircons under irradiation with different ions and including the results from alpha decay in Pu-doped zircon (Weber et al., 1999)

Таким образом, общие закономерности радиационного повреждения циркона исследованы в литературе достаточно подробно; разработана стадийная модель нарушения дальнего порядка в минерале с ростом дозы облучения; показано, что рентгеновские дифракционные измерения позволяют количественно оценивать степень радиационного повреждения. В то же время ближний порядок в радиационно-поврежденной структуре изучен менее подробно; в связи с этим актуальны спектроскопические исследования радиационных повреждений циркона. Ранее были отмечены изменения электронного строения циркона при разупорядочении по данным ЯМР, однако систематических исследований спектров электронных состояний не проводилось. Важное значение имеют также поисковые исследования новых локальных спектроскопических методик с высоким пространственным разрешением для оценки степени разупорядочения природных гетерогенных цирконов.

4.2. Состав и кристаллохимические особенности циркона из ряда геологических объектов Урала и Сибири

4.2.1. Циркон гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал

Исследовано зерно циркона (циртолита) размером до 1 мм из гранитных пегматитов, расположенных на северо-восточной окраине массива и залегающих в слабо-рассланцованных биотитовых гранитах. Кристалл циркона выделен из блоковой зоны жилы Мыс-2 (57°20'36.9'' с.ш., 61°12'38.3'' в.д.), которая вскрыта копью до 10 метров в длину. На BSE-изображении зерна минерала проявляется неоднородность (илл. 37), обусловленная различным содержанием U, Th (Pb); фиксируются включения урановых и ториевых фаз размером 5–10 мкм (на илл. 38 представлен центральный участок зерна размером 720×600 мкм в рентгеновском характеристическом излучении линий Th M_α, U M_β, Pb M_α, Y L_α и Fe K_α). На илл. 39 представлены рентгеновские спектры, полученные для различных точек кристалла; в сопоставительных целях приведен также спектр стандарта – синтетического циркона. Видно, что по различным зонам зерна интенсивности линий элементов и их соотношение значимо варьируют.

В табл. 4.1 приведен химический состав циркона для 11 точечных микрозондовых анализов (всего выполнено 28 анализов, распределенных по всему неоднородному кристаллу).

В табл. 4.1 видно, что для матрицы циркона характерны достаточно широкие вариации содержания оксидов Zr и U. Представляется, что это может быть обусловлено образованием твердых растворов в системе циркон-коффинит. Все проанализированные точки на зерне могут быть подразделены на два типа – I и II. Точки I типа соответствуют собственно цирконовой фазе (табл. 4.1) с содержанием ZrO_2=52.4–59.2, SiO_2=30.4–31.8, HfO_2=5.8–6.4, UO_2=1.0–7.1 и

Таблица 4.1. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) циркона Адуйского массива

Table 4.1. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of zircon from Aduiskii massif

Оксид	Химический состав*										
	1	3	11	12	13	17	18	19	20	22	23
ThO_2	4.37	0.73	2.99	24.17	35.69	3.70	0.75	0.92	1.05	0.71	0.76
UO_2	62.87	5.77	68.03	16.76	25.65	62.14	6.01	6.61	7.06	5.95	6.13
PbO	2.25	0.13	2.31	0.82	1.26	2.03	0.12	0.14	0.15	0.11	0.12
ZrO_2	12.91	54.55	13.40	25.05	9.44	9.27	53.36	53.14	52.38	54.06	53.23
SiO_2	10.69	30.81	4.77	24.48	20.61	11.55	30.57	30.67	30.44	30.63	30.53
Y_2O_3	4.31	0.98	5.31	2.72	3.25	6.55	0.95	1.00	1.04	1.13	1.19
HfO_2	1.60	5.88	1.61	2.71	1.23	1.73	6.29	6.21	6.18	5.76	6.07
Dy_2O_3	0.83	0.09	1.04	0.41	0.46	1.29	0.14	0.04	0.01	0.14	0.12
FeO	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.13	0.06
Gd_2O_3	-	-	0.76	0.42	0.24	0.71	0.13	0.13	0.04	0.20	0.12
Сумма	**99.83**	**98.99**	**100.22**	**97.58**	**97.82**	**98.99**	**98.33**	**98.88**	**98.37**	**98.81**	**98.33**
T, млн. лет	251	156	247	248	253	236	143	153	154	131	136
ΔT, млн. лет	16	66	8	13	11	8	25	24	23	25	24

Примечание. * – состав приведен для точек I типа (3, 18–23), соответствующих собственно цирконовой фазе без включений, видимых на BSE-изображении, и для точек II типа (1, 11–13, 17), соответствующих ураноториевым включениям.

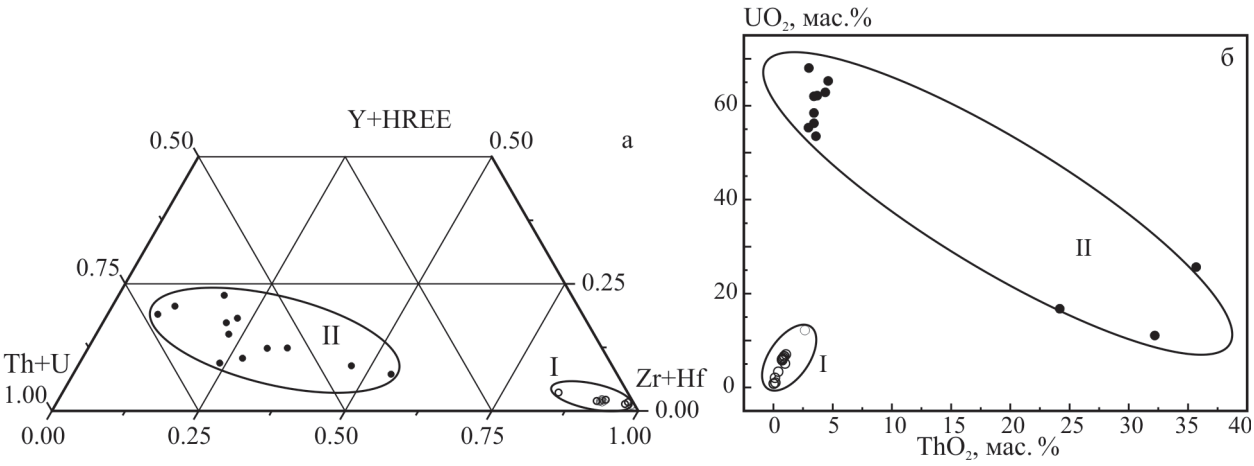


Рис. 4.7. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf), (Th+U) и (Y+HREE) (а), UO_2 и ThO_2 (б) в цирконе Адуйского массива. I, II – точки, соответствующие собственно цирконовой фазе и минеральным включениям.

Fig. 4.7. Variation of (Zr+Hf), (Th+U) and (Y+HREE) elements (a), UO_2 vs. ThO_2 (б) in zircon from Aduiskii massif

ThO_2=0.1–1.1 мас. %; точки II типа приурочены к наблюдаемым микронным включениям уранинита и торита, а также другим недиагностированным U-Th-содержащим минералам (рис. 4.7).

Состав минерала в точках I и II резко различается как по соотношению оксидов ZrO_2, UO_2 и ThO_2, так и по суммарному содержанию элементов – значению ΣMeO, которое составляет 96.27–99.70 и 82.88–99.83 мас. % для точек I и II, соответственно. Следуя работе (Pointer et al., 1988), можно предполагать, что в точках I содержание структурной воды мало, а в точках II – оно, напротив, существенно повышено. С учетом известных представлений о метастабильном характере твердых растворов циркон-гафнон-коффинит-торит и их склонности к гидратации, особенно в зонах повышенных концентраций U и Th (Forster, 2006; Pointer et al., 1988; Geisler, Schaltegger, 2007), представляется, что исследуемый гетерогенный образец циркона является продуктом распада метастабильного твердого раствора. Собственно цирконовая фаза в точках I близка по составу к твердому раствору циркон-гафнон-коффинит $U_xHf_{0.05}Y_{0.02}Zr_{0.93-x}SiO_4$ (x=0.01–0.10), при этом экспериментальные данные по соотношению оксидов SiO_2 и ZrO_2 в образце удовлетворительно соответствуют таковым, рассчитанным по линейным зависимостям для твердых растворов $Hf_xZr_{1-x}SiO_4$, $U_xZr_{1-x}SiO_4$ и $Th_xZr_{1-x}SiO_4$ (рис. 4.8).

Анализ состава минерала в точках II показывает, что они могут соответствовать фазам урановых (ториевых) минералов или твердым растворам циркона в коффините и торите, однако это предположение требует дополнительных исследований, в частности, уточнения вопроса об однородности анализируемой электронным пучком области. Заметим, что твердые растворы подобного состава были описаны в работах (Breiter et al., 2006; Forster, 2006).

Содержание катионов (Th+U+Zr+Hf+Y+Pb) в додекаэдрических позициях структуры, а также содержание Si в тетраэдрах и суммарное содер-

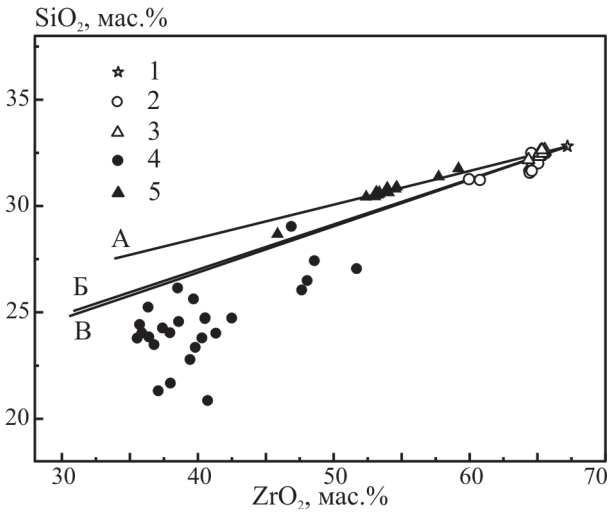


Рис. 4.8. Соотношение оксидов ZrO_2 и SiO_2 в цирконе. 1 – стехиометрический циркон; 2 – циркон Бердяушского массива; 3 – Вишневогорского комплекса; 4 – Липовского жильного поля; 5 – Адуйского массива (точки I типа). Линии А–В – расчет для твердых растворов $Hf_xZr_{1-x}SiO_4$ (А), $U_xZr_{1-x}SiO_4$ (Б), $Th_xZr_{1-x}SiO_4$ (В) при x=0–0.4

Fig. 4.8. ZrO_2 vs. SiO_2 in zircons

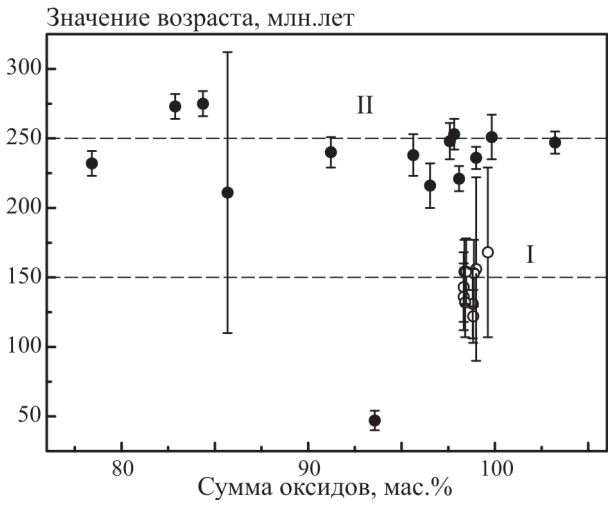


Рис. 4.9. Соотношение суммы оксидов в цирконе Адуйского массива и точечных значений U-Th-Pb-возраста

Fig. 4.9. U-Th-Pb age vs. the amount of oxides in zircon from Aduiskii massif

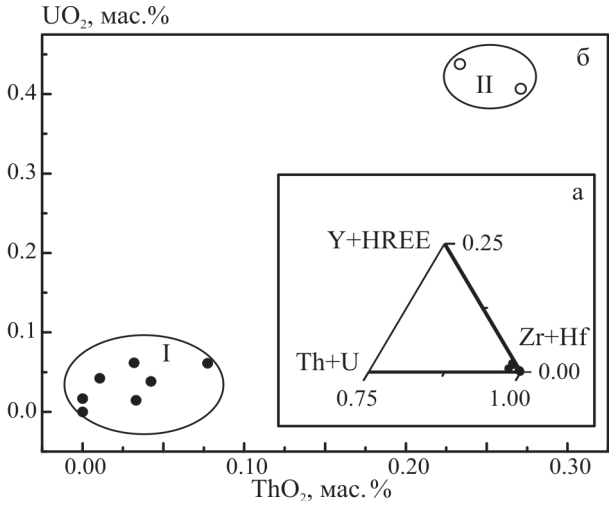


Рис. 4.10. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf), (Th+U) и (Y+HREE) (а), UO_2 и ThO_2 (б) в цирконе Бердяушского массива. I, II – зоны кристалла

Fig. 4.10. Variation of (Zr+Hf), (Th+U) and (Y+HREE) (a), UO_2 vs. ThO_2 (б) in zircon from Berdyaushskii massif

жание всех катионов, рассчитанное в базисе четырех атомов O, составляет в собственно цирконовой фазе (в точках I) – 0.98–1.01, 0.98–1.01 и 1.95–2.01 ат./ф.ед., соответственно. Это указывает на достаточно высокую степень стехиометричности твердого раствора: не фиксируется значимого недостатка катионов в позиции Si и избытка катионов в позиции Zr. Тем не менее, отсутствие в детектируемых количествах в составе образца атомов P при наличии трехвалентных катионов Y (0.01–0.03 ат./ф.ед.), Dy и Gd (до 0.002 ат./ф.ед.) позволяет предполагать наличие некоторого количества OH-групп, необходимых для их зарядовой компенсации. В целом, это предположение согласуется с некоторым дефицитом суммарного содержания катионов (ΣMeO=96.27–99.70 мас. %). Отметим, что во всех точках исследованного циркона не фиксируется примеси атомов Ca, присутствие которого в концентрациях выше 0.2 мас. %, следуя (Geisler, Schleicher, 2000), может служить индикатором вторичных химических преобразований и связанной с ними дискордантности возрастных определений.

На диаграмме UO_2-ThO_2 (см. рис. 4.7) все точки I типа минерала удовлетворительно соответствует единому тренду пропорциональной связи содержаний, т.е. потерь или привноса U и Th в состав гомогенного циркона не происходило, иными словами образец не испытывал существенных химических преобразований, связанных с взаимодействием с водными растворами, выщелачиванием элементов, растворением и проч. В то же время распад твердого раствора, послуживший причиной фазовой неоднородности образца, мог привести к перераспределению в образце U и Th и, без сомнения, Pb. Вследствие этого можно ожидать значимых различий в значениях возраста как внутри собственно фазы циркона, так и во включениях.

На рис. 4.9 представлено соотношение суммы оксидов в цирконе Адуйского массива и «точечных» значений U-Th-Pb-возраста, определенных, следуя (Montel et al., 1996), по содержаниям U, Th и Pb в матрице циркона и в фазовых включениях. Видно, что возраст матрицы циркона (точки I типа) значимо отличается от такового для включений (точки II типа). Заметим, что согласно изотопным данным (Ферштатер и др., 2003) возраст циркона гранитных пегматитов Адуйского массива составляет порядка 256 млн. лет, т.е. по порядку величины близок к возрасту включений, в тоже время возраст собственно матрицы циркона значительно ниже и составляет порядка 150 млн. лет. Представляется, что при формировании пегматита кристаллизуется насыщенный U и Th метастабильный твердый раствор состава циркон-коффинит-торит, который в последующем распадается с выделением фазовых минеральных

включений (уранинита, торита?). При этом матрица собственно циркона обедняется радиоактивными элементами и Pb, а ее возраст искажается. Представляется, что в этом случае по включениям новообразованных фаз могут быть получены более достоверные датировки. Условно схема эволюции системы представляется следующей: фазовый распад твердого раствора → перераспределение элементов, в том числе U, Th и Pb → обеднение по Pb матрицы циркона (ее «очищение») → различие значений возраста матрицы циркона и включений.

4.2.2. Циркон Бердяушского гранитного массива, Южный Урал

Исследованы зерна циркона размером до 150 мкм (проба К-618). На BSE- и SE-изображении цирконов проявляется трещиноватость (илл. 42, а, б). В табл. 4.2 приведен химический состав для 8 точечных микрозондовых анализов в нескольких зернах.

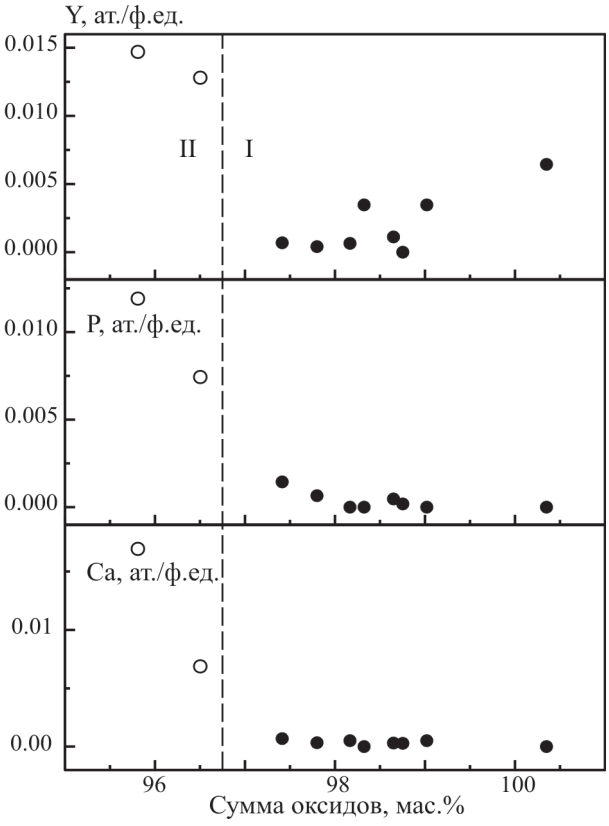
Содержание примесных элементов типично для цирконов гранитоидов (Hoskin, Schaltegger, 2003): концентрация HfO_2 не превышает 2.5 мас. %, UO_2 – 0.44 мас. %, ThO_2 – 0.27 мас. %; фиксируются примеси Y, Dy, Gd, Sm, Ce, P и Ca (рис. 4.10, а); содержание Pb в образце ниже предела его обнаружения. Вариации содержания оксидов SiO_2 и ZrO_2 удовлетворительно соответствуют рассчитанным линейным зависимостям для твердых растворов $Hf_xZr_{1-x}SiO_4$, $U_xZr_{1-x}SiO_4$, $Th_xZr_{1-x}SiO_4$ (см. рис. 4.8). Содержание (Si+P), а также катионов (Th+U+Zr+Hf+Y +Pb+Dy+Gd+Sm+Ce+Ca) в позиции циркония и суммарное содержание всех катионов, рассчитанное в базисе четырех атомов O, составляют, соответственно, 0.99–1.02, 0.99–1.01 и 1.99–2.01 ат./ф.ед., что указывает на достаточно высокую степень стехиометричности образца. При этом в образце могут быть выделены две зоны I и II типа, заметно различающиеся по химическому составу. В зоне I, соответствующей центру зерна, содержание всех примесных элементов, в том числе U и Th (рис. 4.10, б) существенно ниже, чем на периферии в зоне II; суммарное содержание элементов в зоне I составляет 97.42–99.05, в зоне II – несколько меньше 95.82–96.52 мас. %, что позволяет предположить более высокую степень

Таблица 4.2. Химический состав (мас.%) в точках цирконов Бердяушского массива

Table 4.2. Chemical composition (wt. %) of zircon K-618

Оксид	Химический состав*							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ThO_2	0.27	0.23	0.04	0.01	0.03	0.00	0.03	0.08
UO_2	0.41	0.44	0.04	0.04	0.06	0.02	0.01	0.06
PbO	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
ZrO_2	59.95	60.75	64.57	64.81	64.40	65.05	64.43	64.53
SiO_2	31.26	31.23	31.84	32.15	31.65	32.01	31.57	32.50
Y_2O_3	0.86	0.75	0.04	0.07	0.03	0.00	0.04	0.21
HfO_2	1.92	2.54	1.49	1.58	1.60	1.34	1.13	1.58
Dy_2O_3	0.11	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.07	0.00
Gd_2O_3	0.10	0.08	0.09	0.00	0.01	0.25	0.05	0.00
P_2O_5	0.44	0.27	0.00	0.02	0.03	0.01	0.05	0.00
CaO	0.49	0.20	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Сумма	**95.81**	**96.52**	**98.12**	**98.69**	**97.82**	**98.69**	**97.42**	**99.00**

Примечание. * – точки 1, 2 соответствуют центральной зоне I зерна, остальные – периферической зоне II.



гидратации последней. Обращает на себя внимание резкое различие зон по содержанию Y, P и, особенно, Ca (рис. 4.11), что в соответствии с (Geisler, Schleicher, 2000) свидетельствует о вторичных химических преобразованиях в зоне II. Это предположение согласуется с отклонением зависимости UO_2 от ThO_2 от единого тренда в зоне II; можно ожидать различия значений возраста в выделенных зонах кристалла; однако провести их оценки не удается ввиду предельно низкого содержания Pb.

Рис. 4.11. Соотношение суммы оксидов и содержания элементов Y, P, Ca в цирконе Бердяушского массива

Fig. 4.11. Y, P, Ca vs. the amount of oxides zircon from Berdyaushskii massif

4.2.3. Циркон Вишневогорского щелочного массива, Южный Урал

Исследован кристалл циркона (малакона) размером до 1 см (илл. 43, б) из карбонатитового (кальцитового) прожилка, секущего нефелиновые сиениты в карьерах на северной окраине г. Вишневогорска. Минерал образует срастания с пирохлором, имеет бипирамидальный габитус и четкую огранку, окраска пятнистая от белой до цвета кофе с молоком.

В табл. 4.3 приведен химический состав циркона для 11 точечных микрозондовых анализов (всего выполнено 13 анализов, распределенных по кристаллу).

Таблица 4.3. Химический состав (мас. %) в точках циркона Вишневогорского комплекса

Table 4.3. Point chemical composition (wt. %) of zircon from Vishnevogorskii complex

Оксид	Химический состав*										
	2	3	4	5	7	9	10	11	12	14	2
ThO_2	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
UO_2	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
ZrO_2	65.33	65.55	65.21	65.35	65.39	65.14	65.53	65.48	65.38	65.33	65.33
SiO_2	32.50	32.55	32.59	32.55	32.44	32.50	32.66	32.52	32.47	32.64	32.50
Y_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
HfO_2	1.22	1.26	1.18	1.13	1.23	1.40	1.11	0.97	1.22	1.38	1.22
Dy_2O_3	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Gd_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.05	0.08	0.06	0.00	0.20	0.00
Sm_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.23	0.12	0.09	0.01	0.08	0.00
Ce_2O_3	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02
CaO	0.06	0.01	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.01	0.07	0.01	0.06
Сумма	**99.13**	**99.44**	**99.08**	**99.29**	**99.20**	**99.43**	**99.62**	**99.14**	**99.15**	**99.70**	**99.13**

Содержание примеси HfO_2 не превышает 1.4, UO_2 – 0.01, ThO_2 – 0.01, CaO – 0.07 мас. %, примесные элементы Y, P и Pb вообще не фиксируются на микрозонде. Из числа РЗЭ установлены Dy, Gd, Sm, Ce; при этом отмечается повышенное (0.08–0.22 мас. %) по сравнению с пробой К-618 содержание Sm_2O_3. Содержание SiO_2 и ZrO_2 близко к таковому в стехиометрическом цирконе; их вариации по зерну незначительны (см. рис. 4.5). Содержание катионов (Th+U+Zr+Hf+Dy+Gd+Sm+Ce+Ca) в додекаэдре, а также Si в тетраэдре и суммарное содержание всех катионов, рассчитанное в базисе четырех атомов O, составляет 1.00–1.01, 1.00 и 2.00–2.01 ат./ф.ед., соответственно (состав минерала близок к стехиометрическому). Зональности не выявлено. В большинстве точек кристалла значение суммарного содержания оксидов катионов (ΣMeO=98.28–99.70 мас. %) близко к 100 %, что указывает на низкую степень гидратации образца.

4.2.4. Циркон из контаминированных гранитных пегматитов Липовского жильного поля, Средний Урал

Исследовано зерно циркона (проба Лип.) белой окраски, корродированное, сахаровидного облика, размером до 0.5–0.6 мм, отобранное из пегматитовой жилы в заброшенном карьере №7 месторождения силикатно-никелевых руд. Пегматит мощностью до 50–70 см залегает среди массивных серпентинитов. Жила подвержена влиянию коры выветривания, вследствие чего выделенные из нее цирконы трещиноваты. На BSE-изображении зерна циркона проявляется неоднородность (илл. 43, а), обусловленная присутствием включений уранинита, а также других неидентифицированных минеральных фаз.

В табл. 4.4 приведен химический состав циркона для 9 точечных микрозондовых анализов (всего выполнено 30 анализов, распределенных по всему неоднородному кристаллу).

Для образца характерны значительные вариации содержания матричных элементов Zr и Si, высокие концентрации примесей, а также крайне низкие значения суммарного содержания оксидов катионов (ΣMeO=69.40–92.78 мас. %), что указывает на высокую степень нестехиометричности образца (его гидратации?). Соотношение оксидов SiO_2 и ZrO_2 изменяется в образце нерегулярно (см. рис. 4.8), при этом выделить связь с образованием какого-либо твердого раствора с цирконом не удается. Содержание HfO_2 варьирует от 3.97 до 7.95 (что близко к таковому в цирконе Адуйского массива), UO_2=0.27–2.05, ThO_2=0.20–2.76 мас. %; не исключено, что высокие концентрации U и, особенно, Th могут быть

Таблица 4.4. Химический состав (мас. %) в точках циркона Липовского жильного поля

Table 4.4. Chemical composition (wt. %) of zircon Lip.

Оксид	Химический состав								
	9	12	13	17	19	20	21	26	27
ThO_2	0.78	2.76	0.98	2.10	0.48	1.28	0.20	2.51	0.19
UO_2	0.97	1.48	1.94	1.03	1.62	0.44	0.95	0.82	1.07
PbO	0.00	0.07	0.00	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
ZrO_2	38.50	40.54	51.68	40.29	47.64	46.87	48.04	37.94	48.56
SiO_2	26.15	24.75	27.06	23.81	26.06	29.04	26.51	24.05	27.44
Y_2O_3	4.83	3.64	2.06	3.58	3.13	2.42	2.96	4.89	3.28
HfO_2	7.17	6.38	5.97	7.04	6.30	6.58	6.29	7.95	6.55
Nd_2O_3	0.00	0.09	0.00	0.02	0.06	0.04	0.00	0.17	0.03
P_2O_5	1.01	0.89	1.09	0.69	1.02	1.81	1.07	1.31	1.70
CaO	2.98	1.48	1.33	1.85	1.51	1.24	1.29	1.63	0.77
Dy_2O_3	0.59	0.86	0.33	0.97	0.51	0.20	0.56	1.23	0.76
Gd_2O_3	0.40	0.17	0.30	0.25	0.39	0.30	0.36	0.61	0.09
Sm_2O_3	0.17	0.10	0.05	0.10	0.00	0.18	0.07	0.19	0.00
Сумма	**83.56**	**83.28**	**92.78**	**81.78**	**88.72**	**90.39**	**88.33**	**83.30**	**90.45**

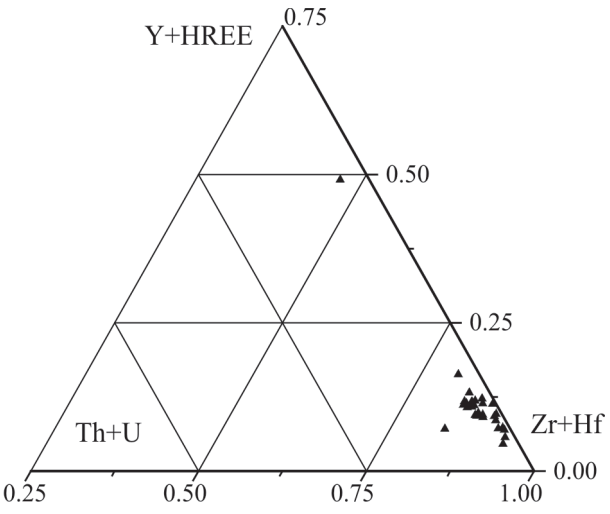


Рис. 4.12. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf), (Th+U) и (Y+HREE) в цирконе Липовского жильного поля

Fig. 4.12. Variation of (Zr+Hf), (Th+U) and (Y+HREE) in zircon Lip.

связаны с присутствием в образце субмикронных (?) включений ториевых минералов, недетектируемых на BSE-изображениях. Корреляции содержания UO_2, ThO_2 и PbO в образце не установлено.

Из рис. 4.12 видно, что в катионном составе образца значительна доля (Y+HREE). Содержание Y_2O_3 варьирует для большинства точек от 1.33 до 5.18 мас. %, что близко к таковому в цирконе Адуйского массива; при этом суммарная концентрация оксидов РЗЭ (Nd_2O_3+ Pr_2O_3+ Dy_2O_3+Gd_2O_3+SmO) значительно выше (0.06–2.19 мас. %), чем в цирконе Адуйского массива. Корреляции содержания Y и P не выявлено (рис. 4.13). Обращает на себя внимание высокое (0.77–3.44 мас. %) содержание CaO (см. рис. 4.13), что свидетельствует о процессах вторичного химического преобразования образца. Этот вывод не противоречит как высокому содержанию актиноидов и, следовательно, высокой степени радиационного разрушения минерала, так и выводу о значительной гидратации образца. Таким образом, исследуемый образец представляет собой существенно преобразованный, гидратированный, сильно метамиктизированный циркон, по-видимому, его U-Th-Pb-система не является замкнутой. Корректное химическое датирование подобных образцов затруднительно.

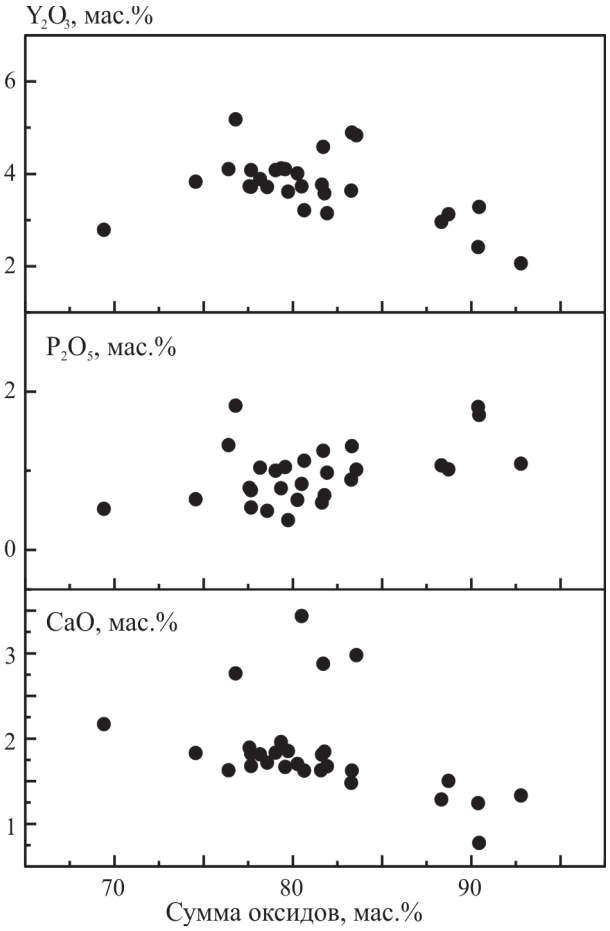


Рис. 4.13. Соотношение суммы оксидов и содержания элементов Y, P, Ca в цирконе Липовского жильного поля

Fig. 4.13. Y, P, Ca vs. the amount of oxides zircon Lip.

В то же время отметим, что при исключении из рассмотрения ряда точек в краевых зонах, в которых концентрация Ca наиболее высока, по-видимому, вследствие их расположения в области микротрещин и пор, прослеживается корреляция (см. рис. 4.13) содержания CaO и степени его отклонения от стехиометрии (гидратации циркона?). Такая корреляция позволяет предполагать наличие в образце закономерной связи степени его преобразования, а значит, и величины потерь U, Th и радиогенного Pb с дозой облучения и гидратацией. В этом случае некоторые оценки возраста могут быть выполнены по методике (Geisler, Schleicher, 2000) с использованием построения зависимости значений точечного возраста от содержания CaO с последующей экстраполяцией полученной зависимости к нулевой концентрации CaO.

4.3. Рентгенография цирконов*

4.3.1. Радиационное повреждение цирконов по рентгенографическим данным

Дифрактограммы всех исследованных нами цирконов характеризуются наличием четких брегговских максимумов (см. рис. 1.2); при этом их интенсивность, ширина и угловое положение на рентгенограмме несколько варьируют по образцам: на рис. 4.14 продемонстрированы вариации формы рефлекса 200 в области углов 2θ~27 °; заметим, что данный пик «не усложнен» наложениями, связанными с линиями разрешенного K_α-дублета при более высоких значениях 2θ. Отмечено, что профиль пика 200 достаточно значимо варьирует: пик достаточно узкий, симметричный и высокоинтенсивный в цирконах, для которых положение рефлекса сдвинуто в область повышенных значений 2θ, т.е. постоянная их решетки *a* имеет минимальное значение. По мере смещения рефлекса в область меньших углов, пик уширяется, уменьшается по интенсивности, а также у него начинает проявляться асимметрия – уширение со стороны малых углов. Заметим, что в исследованных нами цирконах диффузное рассеяние со стороны больших углов от брегговских рефлексов, характерное для высоко-разупорядоченных проб (см. рис. 1.3, Murakami et al., 1991), не регистрируется. Полученные данные с учетом результатов ранних исследований (Weber, 1990; Murakami et al., 1991; Rios et al., 2000б) свидетельствуют о том, что все изученные нами образцы соответствуют первой стадии радиационного повреждения с $D_\alpha < 3.0 \cdot 10^{18}$ α-расп./г. Сдвиг брегговских рефлексов и радиационное расширение циркона на этом этапе связаны с расширением кристаллической фазы за счет возникновения дефектов; доля аморфной фракции мала (менее 20 %); при этом первая точка перколяции, соответствующая началу соединения между собой аморфных областей, еще не достигнута. Уширение рефлексов обусловлено полями структурных напряжений в областях, окружающих дефекты. Отметим, что асимметрия пиков, в частности, наблюдаемое на рис. 4.14, а асимметричное уширение рефлексов в сторону малых углов может быть следствием наложения рефлексов с несколько различающимися значени-

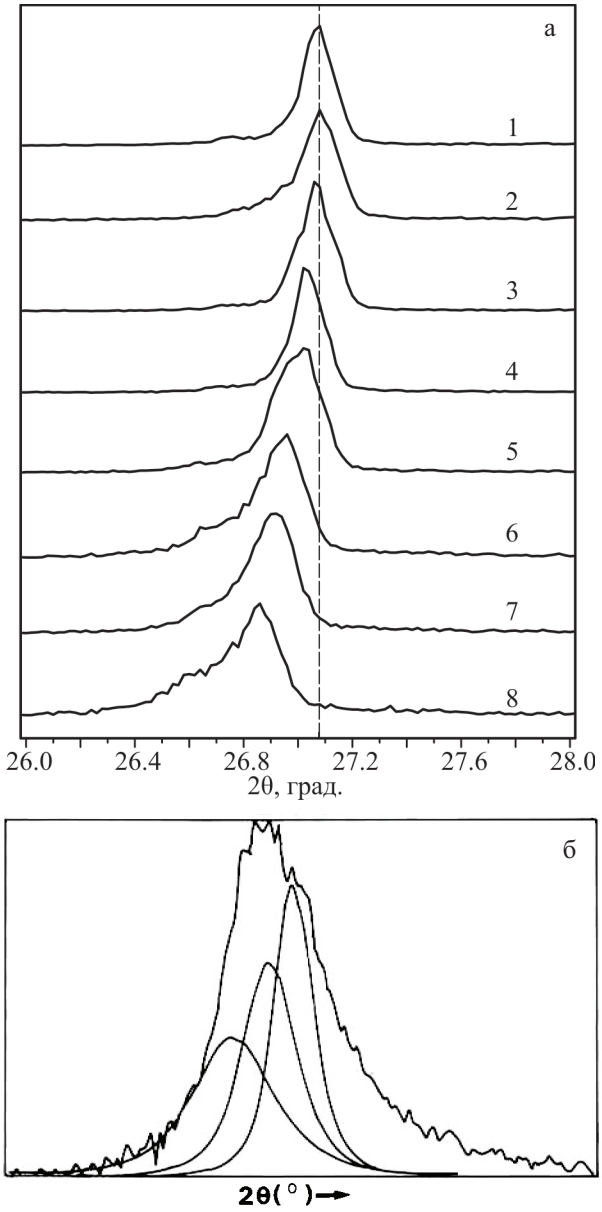


Рис. 4.14. Пик 200 на дифрактограмме цирконов различного генезиса: 1 – К-1137, 2 – 98с, 3 – Бл2, 4 – 94с, 5 – Z1, 6 – К-1251, 7 – К-618, 8 – К-1098 (пики нормированы по интенсивности; пунктир - положение брегговского пика в наименее поврежденном образце К-1137) (а). Асимметричное уширение рефлекса со стороны малых углов за счет наложения пиков, соответствующих областям с различной степенью радиационного повреждения (б), согласно (Murakami et al., 1991)

Fig. 4.14. Profile of 200 peak for zircons with different α-decay dose (a). The graphic illustration of three overlapping peaks (б) (Murakami et al., 1991)

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Галаховой О.Л.

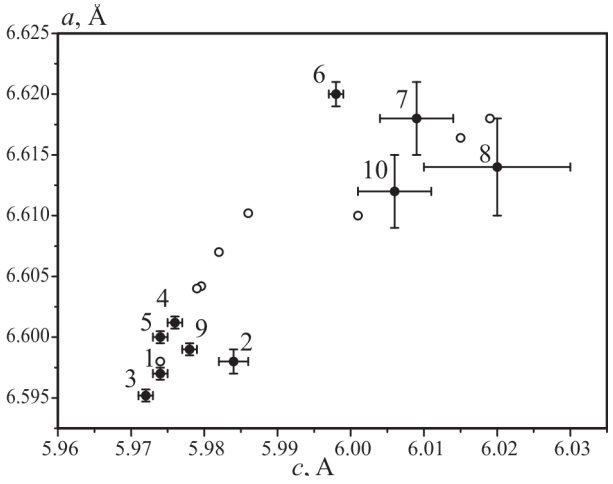


Рис. 4.15. Вариации значений постоянных решетки *a* и *c* в цирконах различной степени радиационного повреждения. Залитые круги: 1 – К-1137, 2 – 98с, 3 – Бл2, 4 – 94с, 5 – Z1, 6 – К-1251, 7 – К-618, 8 – К-1098, 9 – К-1177, 10 – К-653; незалитые круги – данные (Yu et al., 2001; Trachenko, 2001; Hazen, Finger, 1979; Robinson et al., 1971; Finch et al., 2001; Mursic et al., 1992; Wyckoff, 1965; Rios et al., 2000)

Fig. 4.15. Variation of *a* and *c* lattice constants in zircons with different degree of radiation damage

ями угла, ширины и интенивности (рис. 4.14, б). Такой эффект может наблюдаться, в частности, вследствие зональности или структурной гетерогенности кристаллов.

Анализ положения и профиля пика 200 в разных цирконах свидетельствует о том, что пробы К-1137, 98с, Бл2 характеризуются наибольшим структурным совершенством – у них сдвиг пика в сторону малых углов минимален; напротив, для образцов Z1, К-1251, К-618 и 1098 типична высокая степень структурной неоднородности и наибольшее радиационное повреждение – у них уширение и асимметрия брегговских рефлексов максимальны.

Значения постоянных решетки *a* и *c* (рис. 4.15, а), определенные по положению рефлексов также позволяют выполнить оценки степени радиационного повреждения цирконов. В пробах К-1137, 1177, Бл2, 94с и Z1 пропорциональное увеличение постоянных решетки *a* и *c* не превышает 0.09 и 0.07 % относительно высоко-кристаллического образца. Напротив, в пробах К-1251, 618, 1098 и 653 увеличение постоянных решетки более значимо и анизотропно: рост постоянной *c* составляет 0.4–0.8 % и превышает таковой (0.3–0.4 %) для *a*. Подобное изменение типично для природных образцов на ранней степени деструкции; его связывают с анизотропным восстановлением структуры (преимущественно вдоль направления *a*) за счет различного сочленения полиэдров в цирконе в направлениях *a* и *c*. Полученные нами вариации постоянных решетки соответствуют общему тренду изменения *a* и *c* в природных образцах, известному в литературе. Радиационное расширение объема элементарной ячейки кристаллической фракции в образцах К-1137, 98с, Бл2, 94с, Z1 и К-1177 составляет не более 0.3 %, а в образцах К-1251, 618, 1098, 653 – 1.3–1.4 % (рис. 4.15, б). Согласно (Weber et al., 1993, 1994), доза облучения в первом случае составляет менее 10^{18}, во втором случае – порядка $2.0 \cdot 10^{18}$ α-расп./г.

Таким образом, по данным рентгенографии все изученные нами образцы соответствуют первой стадии радиационного повреждения структуры, при этом доля аморфной фракции в них невелика, а доза автооблучения составляет менее 10^{18} α-расп./г в наиболее совершенных пробах и порядка $2.0 \cdot 10^{18}$ α-расп./г в наиболее поврежденных. Полученные оценки D_α для структурно совершенных образцов не противоречат значениям дозы облучения, рассчитанной по значениям их возраста и концентрации радиоактивных элементов, в частности, для проб Z1 и К1137 оценки доз дают значения $0.02 \cdot 10^{18}$ и $0.14 \cdot 10^{18}$ α-расп./г, соответственно; при этом для наиболее дефектного образца рентгенографическая оценка D_α заметно ниже расчетной дозы облучения ($4.4 \cdot 10^{18}$ α-расп./г). Представляется, что это может свидетельствовать о частичном восстановлении его кристаллической структуры в некотором термальном событии в процессе геологической истории.

4.3.2. Термическое восстановление радиационно-поврежденных цирконов

Известно, что при термическом воздействии происходит восстановление кристаллической структуры радиационно-поврежденного циркона. Нами выполнены дифракционные исследования поврежденных цирконов К-618 и 653 после их изохронного отжига на воздухе продолжительностью 900 с. Изменение профиля пика 200 в процессе отжига представлено на рис. 4.16; видно, что при этом происходит уменьшение ширины, рост интенсивности и сдвиг бреггов-

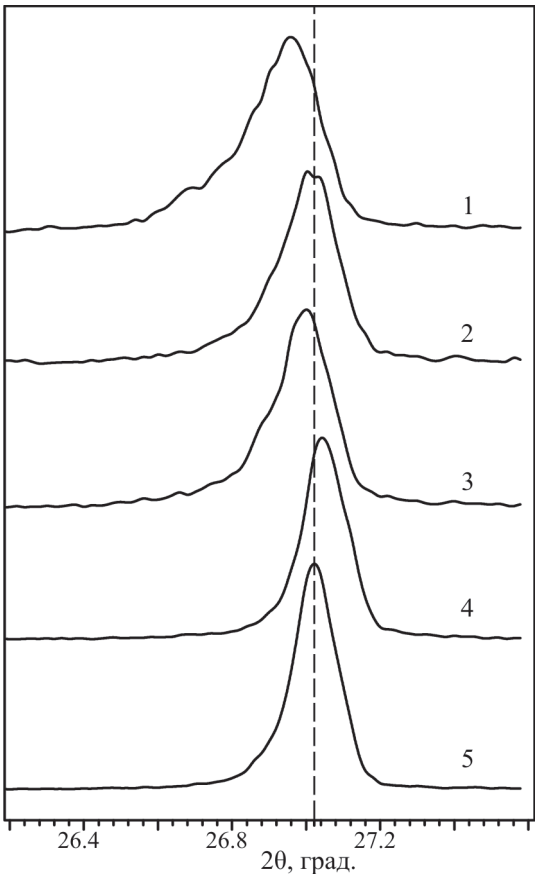


Рис. 4.16. Изменение профиля пика 200 на дифрактограммах циркона К-618 при его изохронном отжиге при 523 (1), 783 (2), 893 (3), 1223 (4) и 1323 К (5)

Fig. 4.16. Profile of 200 peak in zircon K-618 after annealing under 523 (1), 783 (2), 893 (3), 1223 (4) and 1323 K (5) temperatures

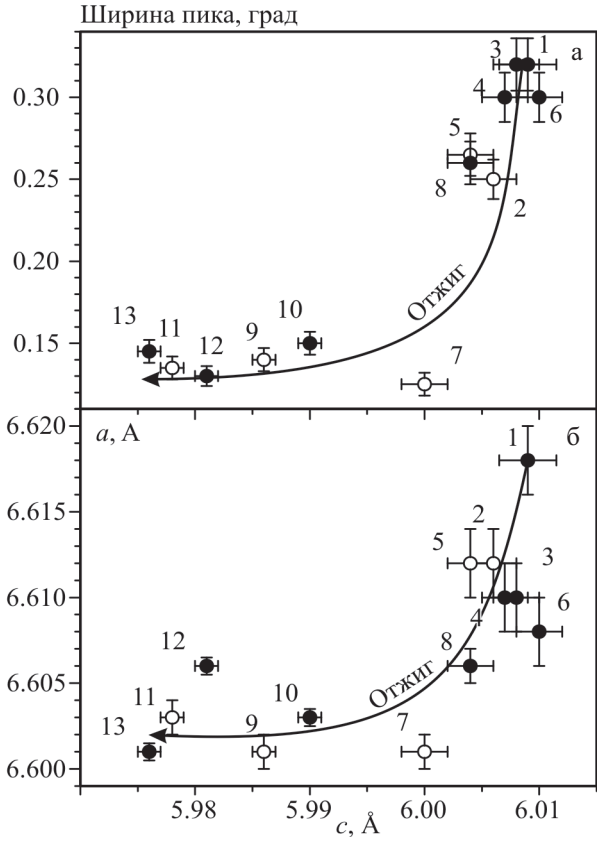


Рис. 4.17. Вариации ширины брегговского пика 400 (а) и постоянных решетки (б) цирконов К-618 (залитые круги) и 653 (незалитые круги) (а) и ширины брегговского пика 400 (б) при изохронном отжиге проб в течение 900 с: 1, 2 – исходные образцы, 3–13 – после отжига при 423, 523, 673, 783, 873, 893, 1073, 1223, 1273, 1323 и 1523 К

Fig. 4.17. The width of Bragg peak 400 (a) and the lattice constant a (б) vs the lattice constant c of K-618 and K-658 zircon samples after isochronous annealing over of 900 s

ских рефлексов в высокоугловую область, что свидетельствуют об отжиге дефектов и структурных напряжений в цирконе, а также уменьшении постоянных его решетки.

Значения постоянных решетки циркона в процессе его отжига изменяются немонотонно (рис. 4.17, а), в частности, при температурах отжига до 873–893 К происходит преимущественное уменьшение параметра решетки *a* при малом изменении параметра *c*; при этом ширина брегговских рефлексов (рис. 4.17, б) уменьшается, причем наиболее существенно при температурах 673–873 К. При температуре 873–893 К параметр *a* и ширина брегговского рефлекса 400 достигают минимальных значений и при дальнейшем росте температуры практически не изменяются. Уменьшение элементарной ячейки при температурах выше 873–893 К происходит за счет параметра *c*. Параметры *a* и *c* решетки циркона Бердяушского массива после его отжига при 1523 К составляют 6.618 и 5.991 Å, соответственно; остаточное расширение объема элементарной ячейки относительно идеального кристаллического циркона составляет $\Delta V/V_{ид}$=0.7 %.

Полученные данные согласуются с результатами изучения процесса рекристаллизации циркона в работах (Farges, 1994; Zhang et al., 2000; Geisler et al., 2001; Geisler, 2002), согласно которым на первой стадии отжига происходит рекомбинация точечных дефектов в наиболее поврежденных кристаллических областях, причем процесс залечивания точечных дефектов различен в разных кристаллографических направлениях (преимущественно он происходит вдоль оси *a*). Последнее связано с различ-

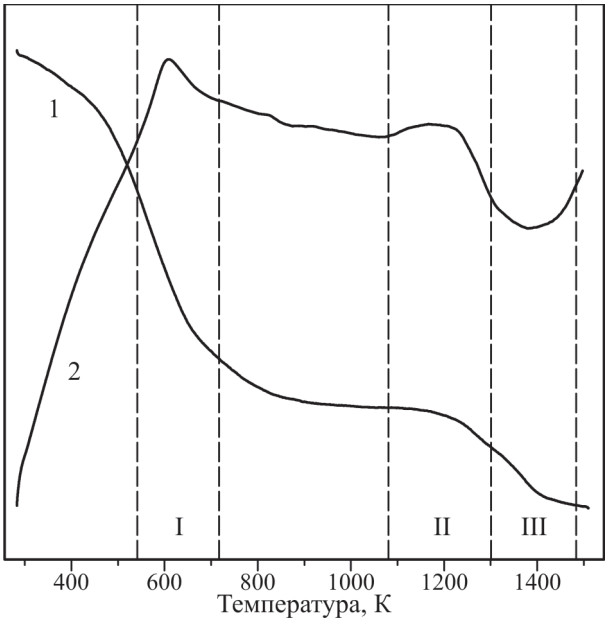


Рис. 4.18. Термогравиметрические данные для циркона К-618. 1, 2 – кривые ТГ и ДТА. I–II – экзоэффекты, III – эндоэффект. Дериватограф Diamond TG-DTA, скорость нагрева 10 °К/мин

Fig. 4.18. Thermogravimetric and differential thermal analysis data for zircon from Berdyaushskii massif

ным способом сочленения полиэдров SiO_4 и ZrO_8 в направлениях *a* (общими вершинами) и *c* (общими ребрами), что обеспечивает облегченную релаксацию структурных напряжений в плоскости (*ab*). Вторая стадия, как правило, связывается с ростом кристаллической фазы образца за счет аморфной фракции в процессе эпитаксиальной рекристаллизации. Температурные интервалы структурных преобразований зависят от условий отжига (состава атмосферы и продолжительности), а также степени радиационного повреждения образца. Из данных работы (Geisler, 2002), в которой отжиг при разных температурах и длительности проводился на воздухе, а структура анализировалась с использованием рамановской спектроскопии, следует, что для циркона средней степени повреждения при отжиге в течение 1200 с реализуется следующая последовательность структурных преобразований. При температурах менее 900 K значимых преобразований не фиксируется; при 900 K<T<1160 K происходит анизотропный (преимущественно вдоль оси *a*) отжиг дефектов в сильно поврежденных кристаллических областях; при 1160 K<T<1260 K – эпитаксиальная рекристаллизация циркона из аморфной фракции; кроме того, в цитированной работе выделена третья стадия рекристаллизации при температурах выше 1260 K – анизотропный (преимущественно вдоль оси *c*) отжиг высокостабильных дефектов в кристаллической фракции и окончательная рекристаллизация циркона. Отметим, что в ряде работ сообщалось о возникновении промежуточных продуктов рекристаллизации в процессе отжига радиационно-поврежденного циркона – наноразмерных фаз кварца и бадделеита; в работе (Capitani et al., 2000) сообщалось об их обнаружении методом просвечивающей электронной микроскопии после отжига цирконов при 1200 K в течение 3600 с.

Для получения более полной информации о физических процессах при отжиге цирконов нами выполнено их термогравиметрическое исследование. На типичной кривой ДТА метамиктного циркона Бердяушского массива К-618 проявляется ярко выраженный экзоэффект I в диапазоне температур 540–710 K (максимум при 600 K), экзоэффект II при 1080–1300 K (максимум 1225 K) и эндоэффект III при 1300–1470 K (максимум при 1370 K) (рис. 4.18).

Первый экзоэффект наблюдается в интервале температур, соответствующих максимальной скорости уменьшения массы образца при 570–590 K. Ранее (Краснобаев и др., 1976) подобный экзоэффект наблюдался для гидратированных цирконов; в цитированной работе потери массы в указанном температурном интервале связывались с освобождением OH^--группировок, замещающих SiO_4-тетраэдры в структуре минерала. Это предположение не противоречит приведенным выше данным по составу циркона Бердяушского массива, согласно которым суммарное содержание оксидов элементов существенно ниже 100 % и возможно значимое содержание в образце воды (OH-групп?). Эндоэффект, соответствующий потере воды при температуре 570–590 K, на кривых ДТА нами не наблюдался, по-видимому, в связи с преобладанием экзоэффекта в данной области температур. Установлено, что экзоэффект 570–590 K исчезает после отжига образца до 970 K, однако вновь восстанавливается после лабораторного облучения образца электронами на импульсном ускорителе с энергией электронов 140–150 кэВ, длительностью импульса 2 нс, при электронном токе в импульсе 10^3 А и числе импульсов – 500.

Можно предположить, что экзоэффект при 570–590 K обусловлен выделением энергии при перестройке структуры радиационных центров при их отжиге. С учетом совпадения температур первого экзоэффекта и дегидратации можно также предполагать определенную взаимосвязь этих процессов, например, участие дегидратации в процессе разрушения радиационных центров.

Второй экзоэффект при 1080–1300 K ранее (Краснобаев и др., 1976) связывался с кристаллизаций $ZrSiO_4$; эта интерпретация согласуется с результатами рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии. Эндоэффект при 1290–1470 K совпадает по температуре с потерей массы образцом в области 1220–1470 K с максимальной скоростью потерь при 1370 K. Структурные перестройки при отмеченных температурах интерпретированы как связанные с отжигом высокостабильных дефектов в кристаллической фракции, сопровождающимся дальнейшей рекристаллизацией циркона (Geisler, 2002). Можно предполагать, что обнаруженный эндоэффект связан с дегидратацией кристаллических областей на завершающей стадии рекристаллизации.

Таким образом, рентгенографические данные несут информацию о процессах термического восстановления структуры радиационно-поврежденного циркона; полученные нами результаты не противоречат двухстадийной модели термического восстановления структуры метамиктного циркона, первая стадия которой соответствует рекомбинация точечных дефектов в поврежденных кристаллических областях преимущественно вдоль оси *a*, а вторая – росту кристаллической фазы (эпитаксиальной рекристаллизации). Данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что на первой стадии вероятна дегидратация образцов и перестройка их структуры, связанная с разрушением радиационных центров; на следующих стадиях проявляются процессы кристаллизации циркона из аморфной фракции, а также, предположительно, дегидратация кристаллических областей минерала.

4.4. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным РФЭ-спектроскопии*

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния атомного разупорядочения на электронную структуру и химическую связь в минерале цирконе. Рассмотрены природные образцы, различающиеся степенью структурного совершенства: из кимберлитовой трубки Мир, Якутия (Z1), из гранитоидов Бердяушского массива К-618 и из гранулитов Соколовского массива, Урал, К-1251. Оценочные значения дозы автооблучения составляют $0.02 \cdot 10^{18}$ и $4.4 \cdot 10^{18}$ α-расп./г для высококристаллического циркона Z1 и цирконов К-618 и К-1251 средней степени радиационного повреждения с долей аморфной фракции порядка 20 %.

РФЭ-спектроскопия остовных уровней O, Si и Zr в цирконе. Типичный РФЭ-спектр циркона приведен на рис. 4.19. Электроны остовных уровней формируют интенсивные пики на спектре в области значений энергий 530–540 (O1s), 335–355 (Zr $3p_{3/2}$,$3p_{1/2}$), 170–195 (Zr $3d_{5/2}$,$3p_{3/2}$), 155–165 эВ (Si2s) и неразрешенные пики в области 95–110 эВ (Si $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) (на рис. 4.19 пики в области 285–290 эВ обусловлены углеродом C1s из напыленного на поверхность кристалла слоя).

Положения максимумов и значения ширины полос остовных уровней O, Si и Zr в цирконах с различной степенью радиационного повреждения приведены в табл. 4.5; видно, что положение максимума O1s-линии сдвигается в область высоких энергий на 0.4 эВ, а ее ширина увеличивается на 0.8 эВ при переходе от высококристаллического образца к частично разупорядоченным (метамиктным). Аналогичный, но менее выраженный эффект (сдвиг на 0.1–0.4 эВ и уширение на 0.5 эВ) наблюдается и для Si2p-линии. Напротив, энергия и ширина линии остовного уровня Zr3d практически нечувствительны к разупорядочению образцов.

Известно (Зигбан и др., 1971), что энергия O1s уровня в оксидах весьма чувствительна к состоянию химической связи атомов O и катионов: заряду O, степени ковалентности связи катион-кислород и структуре ближайшего окру-

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Кузнецовым М.В., Ивановским А.Л.

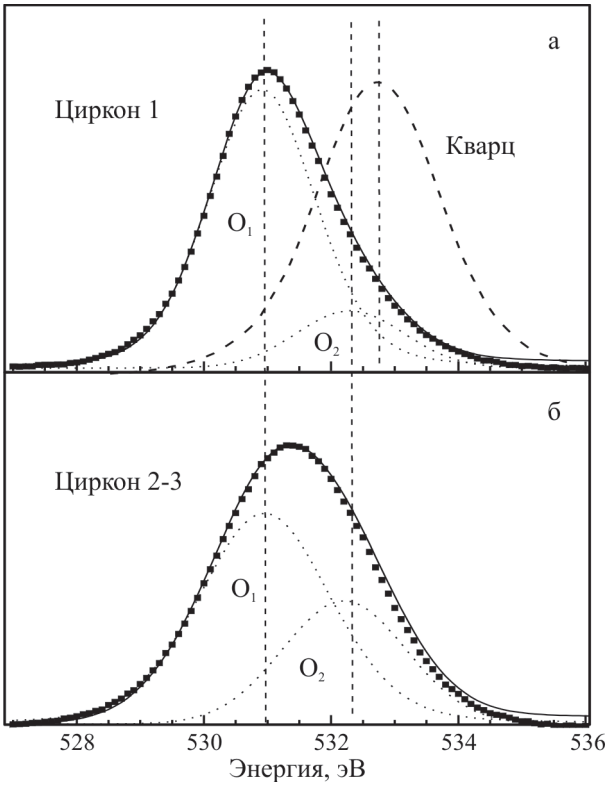


Рис. 4.19. O1s спектры цирконов Z1 (1) и K-618, 1251 (2) и их разложение на индивидуальные компоненты O_1 и O_2 формы функции Войгта. O1s спектр кварца согласно (Guittet et al., 2001)

Fig. 4.19. O1s spectra of zircons Z1 (1) and K-618, 1251 (2) and their O_1 and O_2 component decomposition by Voigt function. O1s spectrum of quartz according (Guittet et al., 2001)

жения атомов O. В связи с этим представляется интересным выполнить анализ влияния на форму и положение O1s линии в цирконе вариаций степени разупорядочения его структуры. Из рис. 4.19 видно, что O1s полоса как в высококристаллическом, так в частично-метамиктных образцах не является элементарной и может быть представлена в виде суперпозиции двух индивидуальных компонент, имеющих форму функции Войгта, соответствующих двум типам неэквивалентных атомов O_1 и O_2 с энергиями связи 530.95 и 532.30 эВ, соответственно. Отмечено, что концентрация атомов O_2 отлична от нуля даже в высококристаллическом образце Z1 и составляет порядка 20 % от содержания O_1; в радиационно-поврежденных образцах концентрация атомов O_2 увеличивается до 60 %. При этом энергия $O_1$1s уровня близка к энергии 1s-линии атома O в синтетическом цирконе (Guittet et al., 2001), на основании чего она может быть приписана регулярным атомам трехкоординированного кислорода O (Si, Zr, Zr) в кристаллической структуре циркона. Уровень $O_2$1s значимо сдвинут в сторону больших энергий и близок к энергии O1s уровня в кварце. Для решения вопроса о природе атомов O_2 нами привлечены результаты квантовохимических расчетов (см. главу 5 настоящей работы) эффективных зарядов атомов O в идеальном кристаллическом цирконе и в цирконе, содержащем радиационные дефекты – вакансии и дивакансии атомов O (группировки SiO_3^{2-} и SiO_2^{0}).

На рис. 4.20 приведено сопоставление экспериментальных значений химического сдвига O1s уровней в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭ-спектроскопии с расчетными эффективными зарядами атомов O, полученными нами на основе квантовохимического моделирования регулярных фрагментов этих соединений и дефектных комп-

Табл. 4.5. Положения максимумов и значения ширины полос остовных уровней O, Si и Zr в цирконах с различной степенью радиационного повреждения, кварце и бадделеите

Table 4.5. The energy and the band width of O1s, Si2p and Zr3d levels in zircons with different radiaton damage degree, quartz and baddeleyite

№	Образец		Энергия связи и ширина линии РФЭ спектра, эВ		
			O1s	Si2p	Zr3d
1	Циркон	Z1	531.0, 2.06	101.5, 1.8	182.7, 1.77
		K-618	531.4, 2.85	101.9, 2.3	182.8, 1.96
		K-1251	531.4, 2.81	101.6, 2.35	182.4, 1.9
		C*	531.3, 2.3	101.8, 2.0	182.95, 1.8
2	Кварц*		532.7, 2.0	103.15, 2.0	-
3	Бадделеит*		530.0, 1.4	-	181.9, 1.4

Примечание. * – синтетический циркон, кварц и бадделеит согласно (Guittet et al., 2001).

лексов SiO_3^{2-} и SiO_2^0 в цирконе (данные для кварца и бадделеита, согласно Guittet et al., 2001). Видно, что реализуется линейная зависимость величины эффективного заряда и значения химического сдвига в ряду соединений кристаллический циркон – кварц – бадделеит. Атомы О в дефектных фрагментах SiO_3^{2-} и SiO_2^0 характеризуются более ковалентным химическим связыванием с атомами Si и пониженными значениями эффективных зарядов по сравнению с таковыми для атомов О в регулярных SiO_4^{4-}-тетраэдрах; значения их эффективных зарядов, обозначенные стрелками на рис. 4.20, близки по величине к заряду атомов О в кварце. Можно полагать, что при высоких концентрациях вакансионных дефектов атомы О указанного типа могут быть выявлены на РФЭ-спектре в виде отдельной высокоэнергетической компоненты с малым химическим сдвигом относительно кварца. Представляется, что наблюдаемая нами полоса $O_2$1s с энергией 532.30 эВ может быть сопоставлена с атомами О дефектных группировок SiO_3^{2-} и SiO_2^0; рост концентрации указанной полосы с ростом степени радиационного повреждения циркона не противоречит такой интерпретации. Отметим, что значительная концентрация атомов O_2 в цирконе Z1 низкой степени радиационного повреждения может быть связана также с наличием в нем ростовых дефектов.

Методом атомистического моделирования нами выявлена существенная релаксация структуры циркона при образовании точечных дефектов SiO_3^{2-} и SiO_2^0 (см. главу 5). В частности, показано, что имеет место сдвиг близлежащих тетраэдров SiO_4 по направлению к дефектным тетраэдрам и формирование связей Si-O-Si, отсутствующих в исходной структуре циркона. Таким образом, формирование кислородных вакансий можно рассматривать в качестве начальной стадии полимеризации кремнекислородных тетраэдров, которая хорошо известна для цирконов с высокой степенью радиационной деструкции (Farnan, 1999; Farnan, Salje, 2001). Появление полосы $O_2$1s в образцах низкой (средней) степени радиационного повреждения может быть интерпретировано как проявление цепочечных фрагментов Si-O-Si на начальной стадии полимеризации кремнекислородной подрешетки циркона.

РФЭ-спектроскопия валентной полосы циркона. Непосредственная информация о формировании химической связи может быть получена путем анализа валентной полосы соединения.

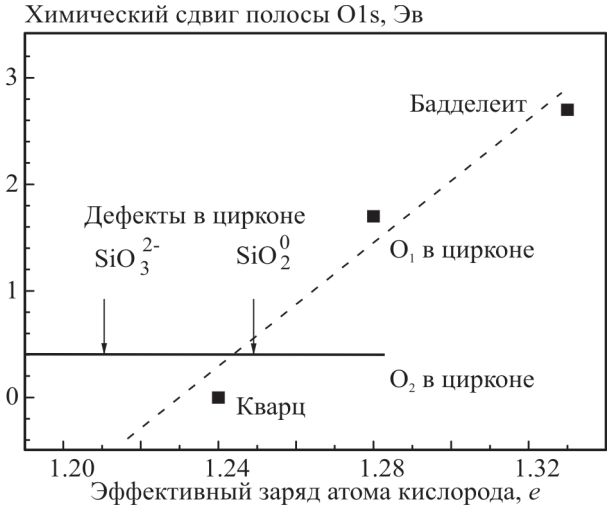


Рис. 4.20. Сопоставление экспериментальных значений химического сдвига O1s уровней в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭ-спектроскопии с расчетными значениями эффективных зарядов атомов О. Химический сдвиг O1s в кварце принят равным нулю. Сплошная линия – химический сдвиг $O_2$1s в цирконе; стрелки – вычисленные значения эффективных зарядов атомов О дефектов SiO_3^{2-} и SiO_2^0 в цирконе. Кварц и бадделеит согласно (Guittet et al., 2001)

Fig. 4.20. Comparison of experimental chemical shift data of O1s level in zircon, quartz and baddeleyite according XPS with calculated values of oxygen effective charges. XPS data for quartz and baddeleyite according to (Guittet et al., 2001)

На рис. 4.21 приведены расчетные и экспериментальные РФЭ-спектры валентных состояний циркона с различной степенью атомного радиационного разупорядочения.

Сопоставление расчетного и экспериментального спектров высококристаллического циркона Z1, с одной стороны, свидетельствует об удовлетворительном воспроизведении в расчетах основных особенностей валентной полосы, подтверждая, тем самым, корретность выполненного нами моделирования (см. главу 5). С другой стороны, такое сопоставление позволяет интерпретировать природу максимумов в экспериментальных спектрах. Верхняя часть валентной полосы образована 2s, 2p-состояниями атомов О, что типично для большинства оксидов, с примешиванием 3s, 3p-состояний Si и 4d-состояний Zr. Ширина O2s-подзоны составляет 1.8 эВ, ширина O2p-подзоны – 6.0 эВ; общая ширина полосы кислородных состояний ΔE =18.1 эВ. Состояния Zr4p Zr образуют узкие пики в глубине валентной зоны, их энергия на 6.5 эВ больше энергии максимума O2s-подзоны.

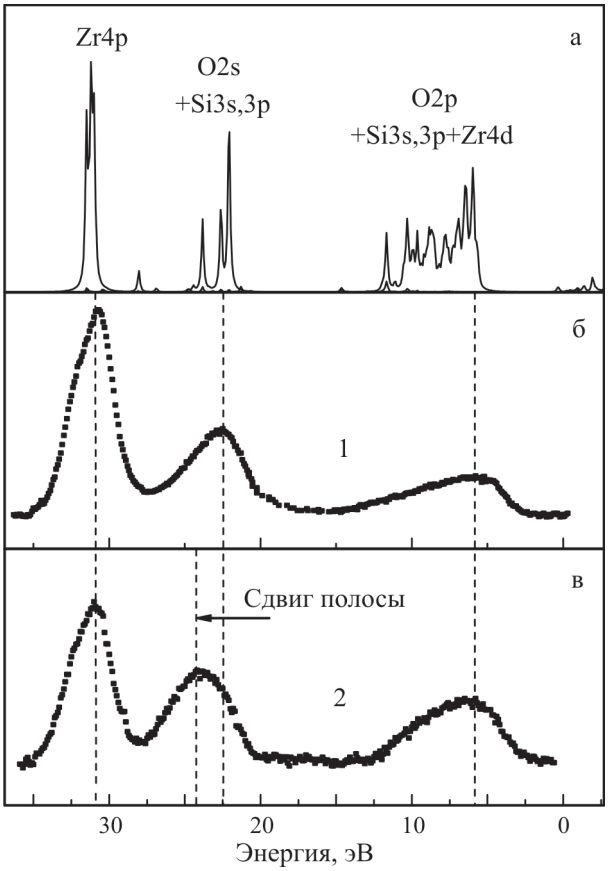


Рис. 4.21. Расчетный (а) и экспериментальные (б, в) РФЭ-спектры валентной полосы высококристаллического (1) и радиационно-разупорядоченных (2) цирконов

Fig. 4.21. Calculated (a) and experimental (б, в) XPS of valence band for crystalline (1) and radiation-damaged (2) zircon

Основное отличие спектров валентной полосы радиационно-разупорядоченных образцов К-618 и К-1251 состоит в сдвиге O2s-полосы вглубь валентной зоны на величину порядка 2 эВ. Этот экспериментальный результат согласуется с расчетными данными (см. главу 5), согласно которым должно иметь место увеличение ширины валентной O2s, 2p-полосы за счет роста ковалентности химического связывания в дефектных областях циркона, а также в высокополимеризованной (каркасной) структуре кварца. Отметим, что аналогичная закономерность – уширение энергетических зон кислородных состояний при переходе от структур с трехкоординированным атомом O (Si, Zr, Zr) к структуре с двухкоординированным (мостиковым) атомом O (Si, Si) – наблюдалась нами ранее и в стеклообразных фосфатах (Зацепин и др., 1997). Таким образом, изменение электронной структуры и характеристик химического связывания в радиационно-поврежденных образцах может быть обнаружено в РФЭ-спектрах валентной полосы циркона по уширению подзоны его кислородных состояний.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Экспериментально обнаружены изменения электронной структуры и характеристик химического связывания в радиационно-поврежденных образцах циркона низкой и средней степени радиационной деструкции. Эффекты атомного разупорядочения наиболее значимо проявляются в РФЭ-спектрах остовных O1s состояний (в меньшей степени, в спектрах остовных Si 2p-состояний) и валентной полосы циркона. Сопоставление с результатами квантовохимического моделирования показывают, что изменения спектров связаны с формированием кислородных вакансий и увеличением степени ковалентности химической связи в дефектных областях структуры – вблизи кислородных вакансий. С учетом данных атомистического моделирования структурной релаксации кислородных вакансий сделан вывод о том, что изменения электронного строения циркона низкой (средней) степени радиационного повреждения связаны с начальным этапом полимеризации его структуры.

4.5. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным рамановской и рентгеновской эмиссионной спектроскопии

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния атомного разупорядочения на электронную структуру, колебательные спектры и химическую связь в минерале цирконе. Рассмотрены природные образцы, различающиеся степенью структурного совершенства: из кимберлитовой трубки Мир, Якутия (Z1), из гранулитов Салдинского комплекса (К-1137) и из гранитоидов Бердяушского массива (К-618).

4.5.1. Разупорядочение структуры циркона по данным рамановской спектроскопии*

Влияние природного автооблучения. Рамановские спектры исследованных проб представлены на рис. 4.22; спектры циркона Z1 и К-1137 характерны для кристаллических разностей (Уилкинсон, 1977), а спектр образца К-618 – для частично-метамиктных (Palenik et. al, 2003). В спектре присутствуют интенсивные полосы собственных колебаний тетраэдров SiO_4 – 439, 975 и 1008 $см^{-1}$, связанные с симметричными деформационными колебаниями $\nu_2(SiO_4)$, симметричными валентными колебаниями $\nu_1(SiO_4)$ и антисимметричными валентными колебаниями $\nu_3(SiO_4)$, соответственно. Также на спектре проб в области ниже 400 $см^{-1}$ фиксируются полосы, обусловленные вращательными и решеточными модами. Наиболее интенсивной в спектре является полоса ν_3; при этом ее интенсивность зависит от ориентации кристалла относительно направления возбуждения, на что указывалось и ранее (Уилкинсон, 1977). Согласно (Palenik et.al, 2003; Nasdala et. al, 2005), ширина и положение в спектре полосы ν_3 чувствительны к степени радиационного разупорядочения структуры циркона; для образцов, не испытавших существенных термических воздействий в процессе геологической истории и, таким образом, сохранивших накопленные структурные повреждения, для области малых доз ($0.01–0.15\cdot10^{18}$ α-расп./г) установлена (Nasdala et. al, 2001) линейная связь между дозой природного самооблучения $D_\alpha^{расч}$ и шириной полосы ν_3. Для образцов, отклоняющихся от указанного соотношения, предполагается частичное залечивание повреждений при термальных воздействиях и вводится понятие эквивалентной дозы $D_\alpha^{рам}$ как дозы природного автооблучения, необходимой для создания наблюдаемой по рамановским спектрам степени радиационной деструкции минерала, не подвергавшегося термальным воздействиям.

В табл. 4.16 представлены параметры полосы ν_3 рамановских спектров изученных нами цирконов, а также значения эквивалентной дозы облучения $D_\alpha^{рам}$, определенные по ширине полосы ν_3 в соответствии с установленной в работе (Nasdala et. al, 2001) взаимосвязью этих параметров. Низкое значение ширины полосы ν_3 спектра образца Z1 характерно для высококристаллических цирконов с малой степенью радиационного разупорядочения структуры; значение эквивалентной дозы ($0.03\cdot10^{18}$ α-расп./г) для циркона Z1 также минимально и близко к значению $0.02\cdot10^{18}$ α-расп./г, полученному по содержанию радиоактивных элементов и возрасту пробы. Установлено, что спектры, полученные от слоев кристалла, различающихся по глубине от его поверхности, практически одинаковы, что указывает на однородность строения циркона Z1.

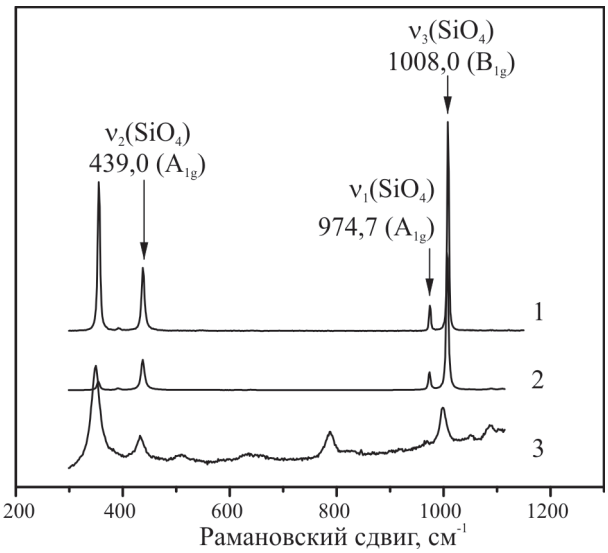


Рис. 4.22. Рамановские спектры цирконов Z1, К-1137, К-618 (1–3)

Fig. 4.22. Raman spectra of Z1, K-1137, K-618 (1–3) zircons

В образцах К-1137 и К-618 полоса ν_3 несколько уширена и сдвинута в область низких энергий; это согласуется с повышенным значением дозы автооблучения этих проб, с повышенной степенью их структурной неупорядоченности и увеличенными значениями параметров их элементарной ячейки. Полученные данные соответствуют общему тренду изменения (линия А на рис. 4.23) положения полосы ν_3 от ее ширины в природных автооблученных цирконах (Nasdala et. al, 2002). Заметим, что значения эквивалентной дозы для образца К-618 несколько ниже оценочного значения, полученного на основе данных

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Главатских С.П., Вовкотруб Э.Г.

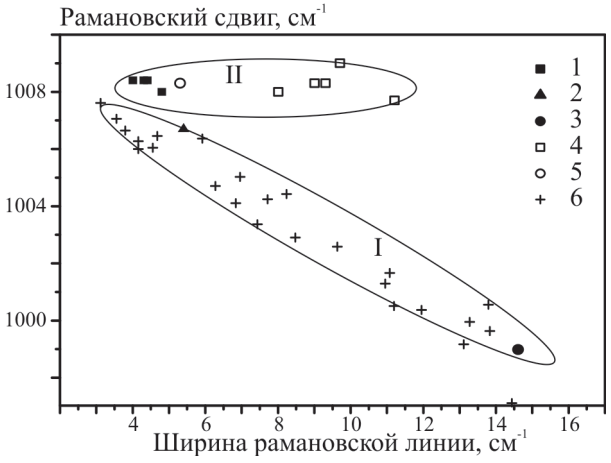


Рис. 4.23. Положение полосы ν_3 на спектрах и ее ширина в цирконах различного генезиса. 1–3 – образцы Z1, К-1137, К-618 в исходном состоянии; 4, 5 – образец Z1 после облучения ионами He и протонами; 6 – данные работы (Nasdala et.al, 2002). Тренды I и II – изменение степени радиационного повреждения при природном автооблучении и лабораторном облучении

Рис. 4.23. Raman shift vs. the band width for ν_3 band in Raman spectra of zircons

о содержании радиоактивных элементов и их возраста; представляется, что это может быть отражением термальных процессов, которым подвергались пробы.

Разупорядочение структуры цирконов при лабораторном облучении. На рамановских спектрах образца Z1, облученного ионами He (рис. 4.24), фиксируются те же полосы колебаний, но несколько уширенные, что и в спектре исходного. Кроме того в спектре облученного образца проявляется значительный люминесцентный фон, связанный с возбуждением зондирующим лазером с длиной волны 514 нм центров свечения, характерных для разупорядоченного циркона. Аналогичный фон наблюдался нами и ранее (Вотяков и др., 2000) в спектрах рассеяния природных метамиктных цирконов при возбуждении их лазером с длиной волны 488 нм. Представляется, что в спектрах проявляется край известной широкополосной желтой люминесценции циркона с максимумом

Таблица 4.6. Параметры полосы ν_3 в спектрах цирконов и значения эквивалентной дозы их облучения

Table 4.6. ν_3 band parameters in zircon spectra and values of equivalent radiation dose

№	Образец	Слой, мкм	Параметры полосы ν_3, см$^{-1}$		$D_\alpha^{рам}$, 10^{18} α-расп./г
			Положение	Ширина	
1	Z1	0	1008.0	4.8	0.03
		5	1008.4	4.3	
		10	1008.4	4.3	
		15	1008.4	4.0	
		20	1008.4	4.4	
2	К-1137	0	1006.7	5.4	0.4
3	К-618	0	999.0	14.6	1.1
4	Z1(He^+)	0	1007.7	11.2	0.8
		5	1009.0	9.7	0.7
		10	1008.3	9.3	0.6
		15	1008.3	9.0	0.6
		20	1008.0	8.0	0.5
5	Z1(p^+)	0	1008.4	4.3	0.3
		5	1008.3	5.3	0.4
		10	1008.3	5.3	0.4
		15	1008.3	5.3	0.4

560–570 нм, которая эффективно возбуждается лазерным излучением с длиной волны как 488, так и 514 нм. В большинстве работ (Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Gaft, 1992; Gaft et al., 2002; Remond et al., 1992, 2000; Kempe et al., 2000) эта люминесценция интерпретируется как связанная с радиационными дефектами структуры минерала. Данное представление подтверждается проведенными нами измерениями импульсной катодолюминесценции исходного и облученного образцов; установлено, что интенсивность желтой люминесценции циркона после лабораторного облучения ионами He значимо увеличивается. Заметим, что импульсная катодолюминесценция возбуждалась пучком электронов с энергией 140 кэВ, при этом толщина анализируемого поверхностного слоя составляла не более 20 мкм, что незначительно превышает толщину в 7 мкм слоя, поврежденного лабораторным облучением ионами He. Обращает на себя внимание факт немонотонной зависимости выхода люминесценции от положения анализируемого слоя по глубине – максимум выхода наблюдается при 5 мкм. Можно предполагать, что повышенная люминесценция данного слоя обусловлена наибольшей степенью его повреждения; кроме того, заметное влияние на выход люминесценции должны оказывать процессы поглощения рассеянного излучения в поврежденном приповерхностном слое кристалла.

Из табл. 4.6 видно, что ширина полосы ν_3 уменьшается с ростом глубины залегания анализируемого слоя; эквивалентная доза радиационного облучения при этом уменьшается от значений $0.8 \cdot 10^{18}$ α-расп./г до $0.5 \cdot 10^{18}$ α-расп./г. Можно полагать, что такой характер зависимости параметров поверхностного слоя обусловлен неоднородностью структуры поврежденной поверхности. Обращает на себя специфическая особенность спектров цирконов после их облучения ионами в лабораторных условиях: уширение полосы ν_3 после облучения не сопровождается значительным сдвигом ее положения в высокоэнергетическую область, как это имеет место для природных автооблученных цирконов (см. рис. 4.23, тренд II). Этот результат, указывающий на сохранение средних размеров SiO_4-тетраэдров при увеличении разброса их параметров ближнего порядка, может быть следствием специфики лабораторного облучения по сравнению с природным – преимущественным созданием легкими ионами He (аналогами α-частиц) точечных дефектов в кристаллической структуре при отсутствии эффектов аморфизации структуры тяжелыми ядрами отдачи. Облучение циркона Z1 протонами незначительно влияет на параметры рамановского спектра: уширение полосы ν_3 незначительно, рассчитанное значение эквивалентной дозы невелико – близко к таковому для циркона К-1137 в исходном состоянии.

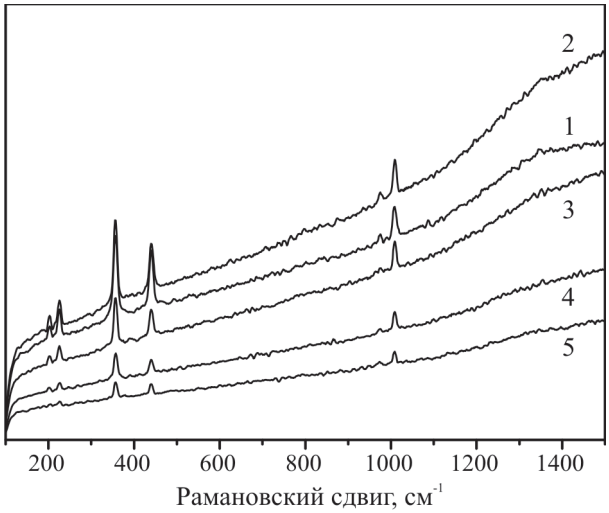


Рис. 4.24. Рамановские спектры различных по глубине залегания слоев кристалла циркона Z1, облученного ионами He

Fig. 4.24. Raman spectra of layers with different depth for Z1 zircon after He irradiation

Таким образом, на основе экспериментальных данных проведена оценка степени радиационного повреждения структуры цирконов при природном автооблучении и при лабораторном облучении ионами He; показано, что степень повреждения структуры циркона после лабораторного облучения ионами He изменяется по глубине от поверхности; установлена малая эффективность повреждения структуры при облучении протонами.

4.5.2. Разупорядочение структуры циркона по данным РЭ-спектроскопии*

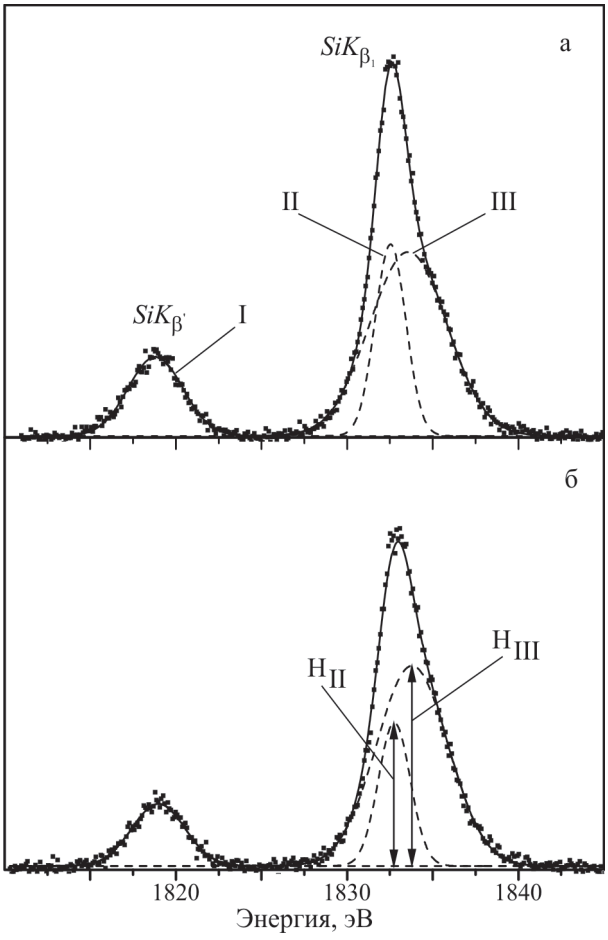


Рис. 4.25. Рентгеновские эмиссионные спектры (точки) циркона Z1 в исходном состоянии (а) и после облучения ионами He (б). Пунктир – разложение спектров на индивидуальные гауссовы компоненты. Микрозонд Cameca SX100, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток катода 250 нА, разрешение порядка 1 мкм, глубина анализируемого слоя – порядка 15 мкм

Fig. 4.25. X-ray emission spectra of Z1 zircon (a) and Z1 zircon after He irradiation (б). Cameca SX100

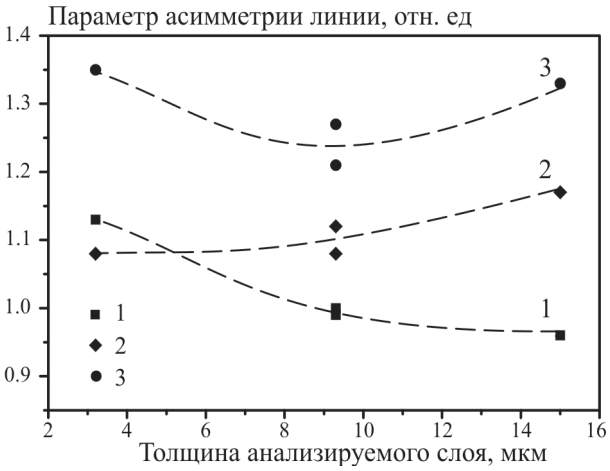


Рис. 4.26. Вариации значения асимметрии полосы SiK_{β_1} от глубины анализируемого слоя в цирконе Z1: 1 – исходное состояние, 2, 3 – после облучения протонами и ионами He^+

Fig. 4.26. SiK_{β_1} band asymmetry vs analyzed layer depth in zircon Z1

Рентгеновский эмиссионный спектр SiK_β высококристаллического циркона Z1, приведенный на рис. 4.25, а, типичен для силикатов: на нем выделяются полосы SiK_{β_1} и $SiK_{\beta'}$, энергии которых близки к полученным для циркона в работе (Purton, Urch, 1989). Известно (Курмаев и др., 1988), что спектр SiK_β силикатов образуется за счет прямых дипольных переходов 1s-3p; его структура отражает распределение 3p-состояний Si в валентной полосе: низкоэнергетическая подполоса $SiK_{\beta'}$ с энергией порядка 1819 эВ носит O2s-характер; высокоэнергетическая полоса SiK_{β_1} сформирована связывающими состояниями O2p и Si3p. Полосу SiK_{β_1}, которая в силикатах обычно имеет внутреннюю структуру, подразделяют на две подполосы с энергиями 1833 и 1835 эВ, соответствующие сильно- и слабосвязывающим состояниям O2p-Si3p.

В главе 5 настоящей работы нами представлены результаты квантово-химических расчетов химической связи в цирконе. Полученные нами экспериментальные результаты, в целом, удовлетворительно согласуются с расчетными данными (см. рис. 5.20) по особенностям спектра электронных состояний Si3p в бездефектном кристаллическом цирконе. Тонкая структура полос экспериментально не регистрируется вследствие недостаточно высокого спектрального разрешения аппаратуры, однако из рис. 4.25 видно, что полоса в области SiK_{β_1} является асимметричной. В соответствии с представлениями о трехкомпонентной структуре линии SiK_β экспериментальный спектр был аппроксимирован нами тремя (I–III) гауссовыми компонентами с параметрами, представленными в табл. 4.7.

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Замятиным Д.А.

Спектры SiK_{β} всех исследованных цирконов качественно подобны; некоторые различия фиксируются в форме огибающей линии и значениях параметров индивидуальных гауссовых компонент спектра (см. табл. 4.7). Установлено, что характеристики подполосы $SiK_{\beta'}$ изменяются незначительно, в то время как подполоса SiK_{β_1} достаточно чувствительна к структурному состоянию циркона, в частности, ее форма изменяется после лабораторного облучения образца ионами He (рис. 4.25, б): низкоэнергетический пик II, обусловленный сильносвязывающими состояниями, сужается, а высокоэнергетический пик III, обусловленный слабосвязывающими, напротив уширяется, при этом отношение их интенсивностей увеличивается. В качестве параметра, характеризующего изменения формы линии SiK_{β_1} в экспериментальных РЭ-спектрах, может быть использован параметр А асимметрии полосы, равный отношению интенсивностей пиков III и II. В исходном образце Z1 параметр А имеет наименьшие значения – 0.94–1.13; наибольшее значение (1.21–1.35) – в образце Z1(He^+), облученном ионами He; промежуточное значение – в образце Z1(p^+), облученном протонами. Отмечено, что вариации параметра А в зависимости от толщины анализируемого слоя облученных ионами He и протонами образцов (рис. 4.26) носят незакономерный характер.

Представляется, что наблюдаемые вариации формы линии РЭ-спектра связаны с изменением характеристик химической связи Si-O в радиационно-поврежденных слоях минерала. Нами методом РФЭ-спектроскопии было продемонстрировано, что трансформация структуры валентной полосы циркона при радиационных повреждениях обусловлена высокой плотностью кислородно-вакансионных дефектов и увеличением ковалентности межатомных связей вблизи них. В главе 5 нами представлены результаты квантовохимических расчетов спектров плотности состояний Si3p для атомов Si вблизи вакансии и дивакансии атомов O; расчеты предсказывают уширение и изменение внутренней структуры полосы Si3p-O2p связывающих состояний, что, в целом, удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми изменениями экспериментальных РЭ-спектров. Таким образом, можно констатировать, что измене-

Таблица 4.7. Условия регистрации рентгеновских эмиссионных спектров цирконов и параметры слагающих их пиков гауссовой формы для циркона Z1 в исходном состоянии и после лабораторного облучения

Table 4.7. Conditions of X-ray zircon emission spectra registration and parameters of Gaussian components

№	Образец	U, кВ и I, нА	Толщина слоя, мкм	Положение и полуширина пиков, эВ			Параметр асимметрии полосы SiK_{β_1}
				I	II	III	
1	Z1	20, 250	15.0	1818.8, 3.2	1832.5, 1. 7	1833.6, 4.5	0.96
		15, 250	9.3	1819.0, 3.3	1832.7, 1.7	1833.8, 4.4	1.00
		15, 50	9.3	1818.9, 3.2	1832.5, 1.6	1833.7, 4.5	0.94
		8, 250	3.2	1818.7, 3.3	1832.5, 1.6	1833.4, 4.4	1.13
2	Z1(He^+)*	20, 250	15.0	1819.0, 3.0	1832.8, 1.7	1833.8, 4.1	1.33
		15, 250	9.3	1819.2, 3.0	1833.0, 2.0	1834.1, 4.2	1.27
		15, 50	9.3	1819.0, 3.2	1832.7, 1.9	1833.8, 4.1	1.21
		8, 250	3.2	1819.0, 3.1	1832.7, 2.0	1833.8, 4.3	1.35
3	Z1(p^+)**	20, 250	15.0	1818.9, 3.1	1832.6, 1.7	1833.6, 4.3	1.17
		15, 250	9.3	1819.0, 3.2	1832.7, 1.6	1833.7, 4.4	1.08
		15, 50	9.3	1819.0, 3.0	1832.6, 1.6	1833.7, 4.4	1.12
		8, 250	3.2	1819.0, 3.3	1832.5, 1.8	1833.6, 4.4	1.08

Примечание. * – циркон Z1 после облучения ионами He (энергия 3 МэВ, флюэнс $3 \cdot 10^{16}$ ион/см^2); ** – циркон Z1 после облучения протонами (энергия 4.5 МэВ, флюэнс $F=3{,}5 \cdot 10^{16}$ прот./см^2).

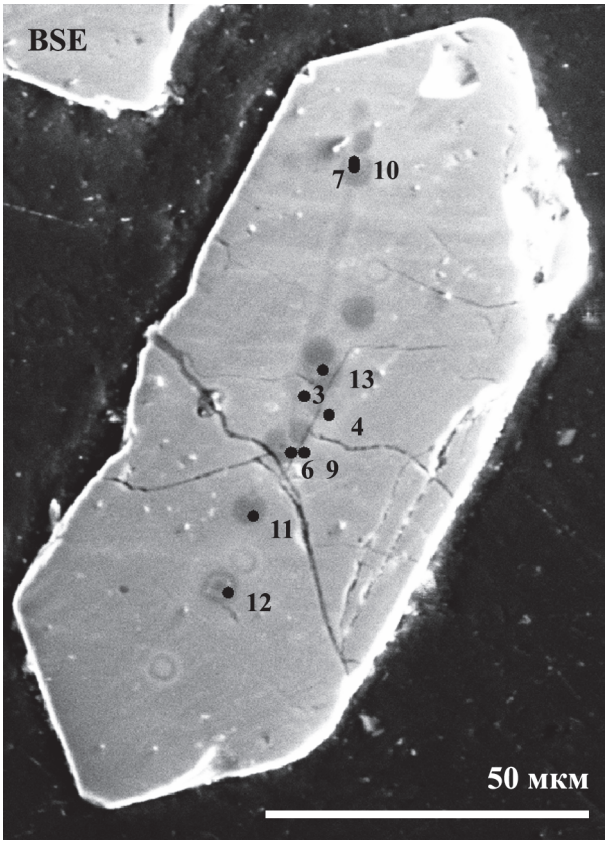


Рис. 4.27. BSE-изображение циркона К-618 с точками, для которых получены РЭ-спектры и определены значения параметра асимметрии полосы SiK_{β_1}

Fig. 4.27. BSE-image of zircon (sample K-618, the Urals)

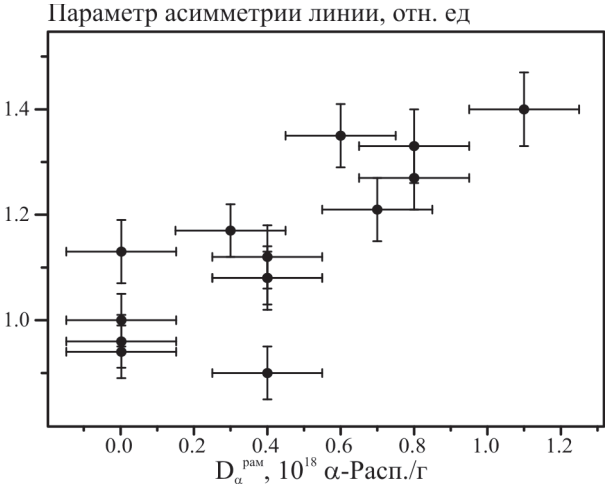


Рис. 4.28. Зависимость параметра асимметрии полосы SiK_{β_1}, измеренного в различных точках поверхности образцов цирконов Z1, К-1137, К-618, К-1251, К-1080, от эквивалентной дозы облучения по данным рамановской спектроскопии

Fig. 4.28. SiK_{β_1} band asymmetry parameter vs. equivalent radiation dose according to Raman data

ние формы линии SiK_β в образцах, облученных в лабораторных и природных условиях, связано с радиационным повреждением их структуры. На рис. 4.28 представлена зависимость параметра асимметрии линии SiK_{β_1} в цирконах от эквивалентной дозы облучения по данным рамановской спектроскопии; видно, что имеет место корреляция указанных величин.

Таким образом, можно сделать вывод о влиянии радиационного повреждения структуры циркона на его электронное строение и о возможности наблюдения данного эффекта в РЭ-спектрах SiK_β. Поскольку образование дивакансий соответствует начальной стадии полимеризации кремнекислородной подрешетки (появлению связей Si-O-Si, отсутствующих в исходной структуре), то можно ожидать проявления радиационных эффектов и в РЭ-спектрах атомов кислорода OK_α, как это имеет место в РФЭ-спектрах. Полученные результаты открывают возможность диагностики структурного состояния цирконов методом локальной РЭ-спектроскопии с использованием микрозонда.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Методами рамановской и рентгеновской эмиссионной спектроскопии исследован ряд образцов циркона различной степени авторадиационного и лабораторного повреждения (ионы He, протоны). По данным рамановской спектроскопии проведена оценка степени повреждения образцов. На основе сопоставления доз облучения, вычисленных по концентрации радиоактивных элементов и возрасту образцов и определенной экспериментально по рамановским спектрам, предположено, что цирконы гранулитов Салдинского комплекса и Бердяушского массива испытали термальные воздействия и частичный отжиг радиационных повреждений в процессе геологической истории. Показано, что эффективность повреждения структуры высокоэнергетическими ионами He выше, чем протонами. Установлено, что структурно-чувствительным параметром РЭ-спектров SiK_β является ширина и форма полосы SiK_{β_1}; выявлена корреляция параметра асимметрии данной полосы со степенью радиационного повреждения минерала.

Обоснован вывод о влиянии на форму линии SiK_{β_1} изменения электронной структуры валентной полосы циркона при радиационном образовании кислородно-вакансионных дефектов. Полученные результаты открывают возможность диагностики структурного состояния циркона методом локальной РЭ-спектроскопии с использованием микрозонда; преимуществом данного метода является возможность структурных определений в одном цикле с микрозондовым анализом состава образцов.

4.6. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным люминесценции при возбуждении синхротронным излучением*

В настоящем разделе изучены люминесцентные свойства природного циркона Z1 в исходном состоянии и после отига в лабораторных условиях на воздухе при 1200 °С с целью термовосстановления его кристаллической структуры (залечивания ростовых и радиационных дефектов, далее циркон $Z1_{отж}$) при его селективном возбуждении СИ с энергией от видимой области до мягкого рентгеновского диапазона и температурах от комнатных до гелиевых, анализ спектров свечения, отражения, возбуждения люминесценции и кинетики послесвечения в исходном кристалле и после его окислительного отжига в лабораторных условиях.

Спектры люминесценции при возбуждении СИ с энергией 6.89 эВ, влияние температуры наблюдения. На рис. 4.29, а–б, г–д приведены спектры СЛ цирконов Z1 и $Z1_{отж}$ при температурах наблюдения 300 и 77 К и их разложение на индивидуальные гауссовы компоненты при возбуждении СИ с энергией 6.89 эВ. Выбор данного значения энергии связан с тем, что оно несколько превосходит по величине имеющиеся в литературе оценки энергии ширины запрещенной зоны (E_g) циркона (Demiray, et. al., 1970; Краснобаев и др., 1988; Robertson, 2002). При подобном высокоэнергетическом возбуждении должна реализоваться достаточно сложная суперпозиция процессов «рассасывания» возбуждения как через внутрицентровые, так и межзонные переходы. Действительно, на спектрах СЛ цирконов Z1 и $Z1_{отж}$ выделяется большое число широкополосных ЦЛ (табл. 4.8), которые можно объединить в три основные группы: «ультрафиолетовые» ЦЛ A_2 и A_1 ($E_{макс}$=4.3–4.5 и 4.7–5.0 эВ), «синезеленые» ЦЛ B_1 и B ($E_{макс}$=2.6–2.7 и 3.3–3.5 эВ) и «желтый» ЦЛ C ($E_{макс}$=2.1–2.3 эВ) (здесь и далее обозначения ЦЛ согласно (Краснобаев и др., 1988)). Кроме перечисленных высокоинтенсивных полос на спектрах фиксируется более слабая полоса в ближней ИК-области (1.7–1.8 эВ, далее ЦЛ D); о наблюдении подобной полосы в спектрах лазеро- и катодолюминесцеции сообщалось в (Гафт и др., 1987; Nasdala et al., 2002), высказывалось предположение о ее связи с примесными ионами Fe^{3+}. Узкие линии свечения в области 2–5.5 эВ, типичные для большинства цирконов и обусловленные f-f переходами примесных ионов TR^{3+}, проявляются в спектрах СЛ только при 300 К; все они – малоинтенсивны, по-видимому, вследствие как специфики возбуждения матрицы СИ с энергией 6.89 эВ, так и низкого (порядка 10 нм) разрешения тракта регистрации, настроенного для измерения широких полос свечения. Заметим, что при использовании другого высокоэнергетического возбуждения, в частности, рентгеновского (рис. 4.29, в, е) у цирконов Z1 и $Z1_{отж}$ наблюдаются достаточно похожие спектры люминесценции, однако при этом их интенсивность существенно ниже.

Анализ спектров СЛ цирконов Z1 и $Z1_{отж}$ указывает на то, что их вид и параметры слагающих их полос (см. табл. 4.8) существенно зависят как от температуры наблюдения, так и от термической истории проб. При 300 К на спектрах цирконов Z1 и $Z1_{отж}$ доминирует ЦЛ B (рис. 4.29, а, г), что типично и для их спектров рентгенолюминесценции (рис. 4.29, в, е); максимум полосы ЦЛ B в цирконах Z1 по срав-

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Ивановым В.Ю., Пустоваровым В.А.

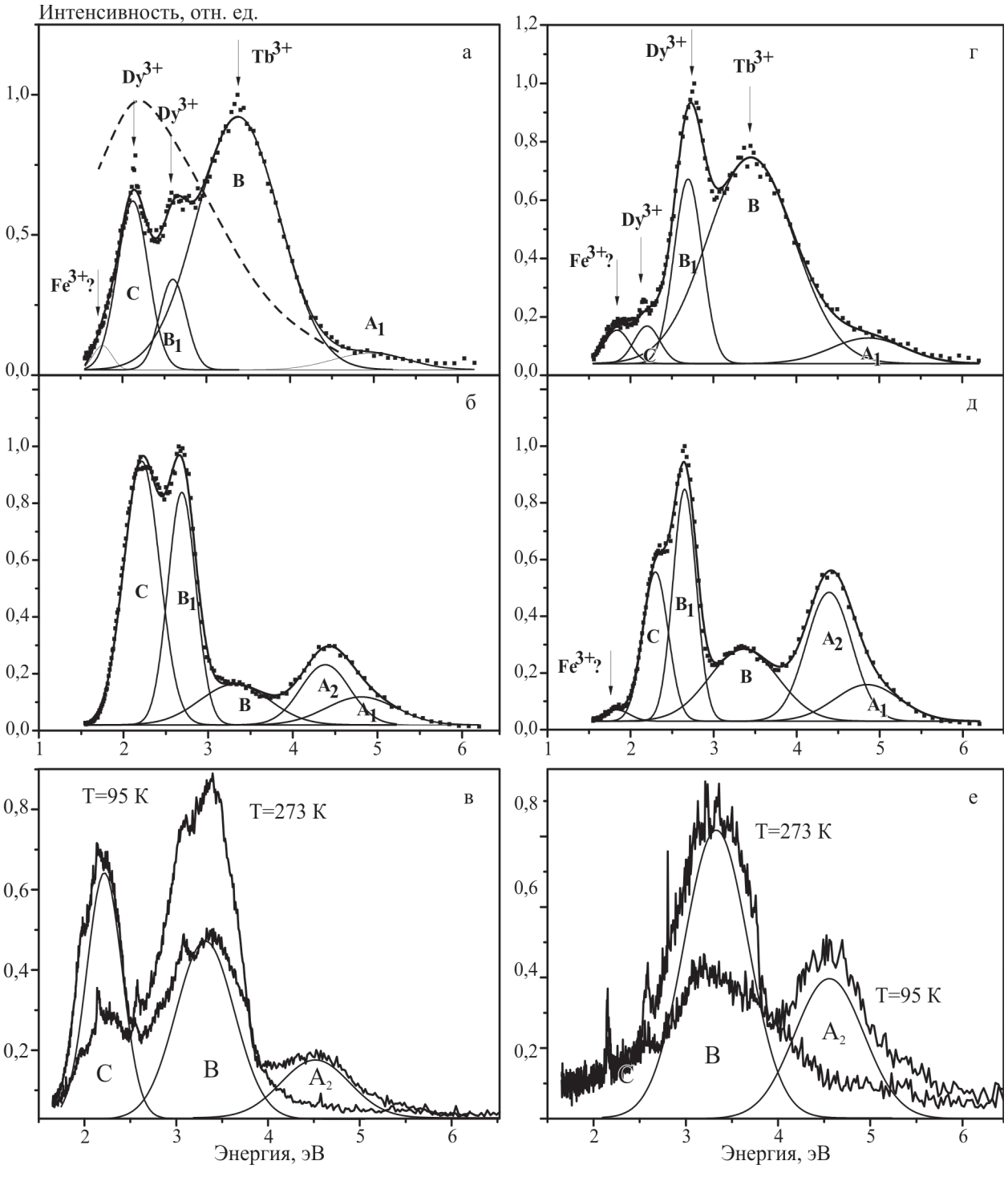


Рис. 4.29. Спектры люминесценции при возбуждении синхротронным излучением с энергией $E_{возб}$=6.89 эВ (а–б, г–д) и рентгеном (в, е) и их разложение на компоненты гауссовой формы в цирконах Z1 (а–в) и $Z1_{отж}$ (г–е). Т=300 К (а, г), 10 К (б, д), 95 К и 273 К (в, е). Источник рентгеновского излучения УРС-55 (напряжение 45 кВ, ток 10 мА). Пунктир – функция передачи монохроматора ARC SpectraPro-308i

Fig. 4.29. Luminescence induced by synchrotron radiation with E_{ex}=6.89 eV (а–б, г–д) and X-ray luminescence in zircons Z1 (а–в) and $Z1_{an}$ (г–е)

нению с $Z1_{отж}$ несколько сдвинут в высокоэнергетическую область; в цирконе Z1 наблюдается также интенсивный ЦЛ С (в цирконе $Z1_{отж}$ он практически не фиксируется). ЦЛ A_1 наблюдается в спектрах обоих образцов в виде высокоэнергетического крыла полосы В; его относительная интенсивность – низкая (частично вследствие занижения яркости люминесценции в дальней УФ-области из-за использования в тракте регистрации монохроматора видимого диапазона). Из рис. 4.29 видно, что с понижением температуры от 300 до 10 К в спектрах СЛ цирконов фиксируется существенное снижение интенсивности свечения ЦЛ В и увеличение яркости ЦЛ С и B_1; при этом ЦЛ С в спектре циркона Z1 становится доминирующим. Кроме того, при 10 К начинает проявляться и ЦЛ A_2. С понижением температуры положение максимумов и значение полуширин полос свечения изменяется (см. табл. 4.8): полоса С сдвигается в область более высоких энергий, напротив полоса В сдвигается в область низких и существенно сужается. При 10 К вклад полосы D в общую светосумму циркона $Z1_{отж}$ заметно снижен. ЦЛ A_2 в цирконах Z1 и $Z1_{отж}$ при 10 К имеет близкие спектральные характеристики, но в цирконе $Z1_{отж}$ он более высокоинтенсивен.

Известно (Ewing et al., 2003; Nasdala et al., 2002), что при отжиге цирконов протекает целый ряд физических процессов, в частности, рекристаллизация радиационно-поврежденных областей, отжиг ростовых и радиационных дефектов, залечивание кислородных (катионных) вакансий, миграция и перезарядка примесей. Вероятности протекания этих процессов зависят от исходной структуры, примесного состава образцов, режима отжига. Напомним, что цирконы кимберлитов характеризуются достаточно высокой степенью «стерильности» и кристалличности (из-за низкой дозы авторадиационного повреждения), тем не менее, их отжиг на воздухе при 1200 °С существенно влияет на их люминесцентные свойства, в особенности, уменьшается по интенсивности ЦЛ С, хотя последний в большинстве работ связывается с радиационными повреждениями структуры (Вотяков и др., 1986; Remond et al., 1992, 2000; Kempe et al., 2000, Nasdala et al., 2002). Можно предполагать, что ЦЛ С связан с дефектами, имеющими не только радиационную, но и ростовую природу, а его уменьшение после отжига в цирконах кимберлитов отражает залечивание подобных дефектов – вакансий, локальных искажений полиэдров и др. На яркость ЦЛ В высокотемпературный отжиг цирконов, напротив, влияет менее значимо; хотя согласно (Краснобаев и др., 1988) ЦЛ В представляет собой некий кислородно-дефицитный центр, ассоциированный с примесью титана. При этом установлено, что на яркость свечения ЦЛ В значимо влияет температура наблюдения: охлаждение от 300 до 10 К вызывает ее уменьшение, что может быть следствием наличия термической стадии процесса возбуждения данного ЦЛ и/или участия в процессе свечения других дефектов, концентрация которых сильно уменьшается при снижении температуры. При этом нами не исключается и воз-

Таблица 4.8. Энергия максимумов Е и полуширина ΔЕ полос синхротронной люминесценции в цирконах Z1 и $Z1_{отж}$ при температурах наблюдения 300 и 10 К

Table 4.8. Parameters E and ΔE of the luminescence bands induced by synchrotron radiation in zircons Z1 and $Z1_{отж}$

Проба циркона	Температура наблюдения К	Е и ΔЕ полос синхротронной люминесценции, эВ					
		D (Fe^{3+}?)	C	B_1	B	A_2	A_1
Z1	300	1.76 0.2	2.12 0.36	2.60 0.31	3.38 0.98	-	4.95 0.89
	10	-	2.22 0.42	2.69 0.32	3.31 0.82	4.38 0.57	4.81 0.82
$Z1_{отж}$	300	1.83 0.3	2.20 0.30	2.70 0.33	3.45 1.04	-	4.86 0.89
	10	1.83 0.3	2.30 0.29	2.65 0.27	3.36 0.82	4.39 0.54	4.85 0.78

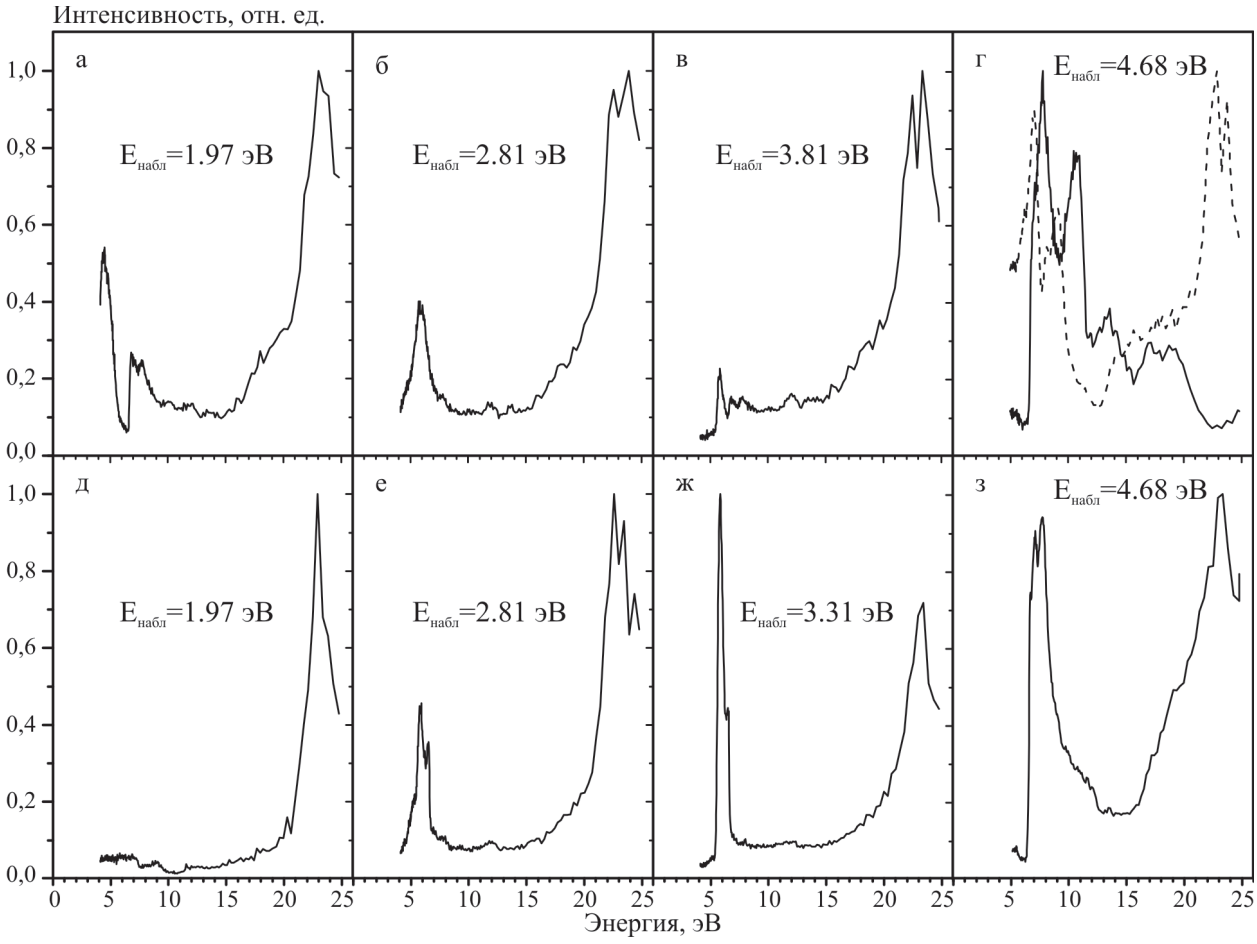


Рис. 4.30. Спектры возбуждения СЛ (сплошные линии) в полосах ЦЛ С (а, д – $E_{набл}$=1.97 эВ), B_1 (б, е – $E_{набл}$=2.81 эВ), В (в – $E_{набл}$=3.81 эВ; ж – $E_{набл}$=3.31 эВ), A_1 (г, з – $E_{набл}$=4.68 эВ) и спектр отражения (пунктир) цирконов Z1 (а–г) и $Z1_{отж}$ (д–з). Т=10 К

Fig. 4.30. Luminescence excitation spectra (solid lines) и reflaction spectrum (dashed line) of zircons Z1 (а–г) and $Z1_{an}$ (д–з)

можность конкурирующего захвата носителей при низких температурах другими ЦЛ. Преобладание ЦЛ A_2 в спектре отожженного циркона указывает на рост эффективности его свечения в матрице с более совершенной кристаллической структурой.

Таким образом, СИ с энергией 6.89 эВ достаточно эффективно возбуждает большинство известных ЦЛ в цирконе; сравнение исходного и отожженного образцов свидетельствует о значимом изменении его люминесцентных свойств при отжиге.

Ширина запрещенной зоны циркона. Детальное описание и понимание рекомбинационных процессов в цирконе требует информации о ширине его запрещенной зоны, электронном строении границ разрешенных зон – валентной и зоны проводимости. Для циркона подобные экспериментальные данные ограничены и противоречивы. Энергия края собственного поглощения циркона, оцененная в (Краснобаев и др., 1988) по точке перегиба спектральной кривой поглощения для наиболее чистых природных образцов из кимберлитов, составляет 5.70 эВ. Полоса 4.71 эВ, наложенная в спектре на собственный край поглощения, в соответствии с (Fielding, 1970) приписана переходам с переносом заряда в примесных комплексах урана. Заметим, что в (Таран, 1979) указанная полоса, напротив, связывалась с поглощением дырочных центров на собственных дефектах SiO_4^{3-}. В (Demiray, et. al., 1970) по измерениям спектров отражения порошковых синтетических цирконов значение E_g было оценено величиной 5.95 эВ; при этом поглощение в полосе 4.65 эВ приписывалось d-d переходам в крис-

таллическом поле иона ванадия. Указанные значения E_g отличаются от существенно меньших величин собственного поглощения циркона 4.09 и 4.34 эВ, приведенных в (Richman, et. al., 1967; Nasdala, et. al., 2003), соответственно. По данным (Robertson, 2002) ширина запрещенной зоны циркона составляет 6.5 эВ. По результатам наших расчетов электронной структуры циркона (Щапова и др., 2004) собственные электронные переходы O2p →Zr4d начинаются при энергии 5.3 эВ; первый заметный пик плотности кислородных состояний дает расчетную величину энергии переходов 6.6 эВ. Экспериментальные данные о влиянии радиационных повреждений на величину энергетической щели практически отсутствуют; в (Nasdala, et. al., 2003) высказано предположение о том, что при радиационном повреждении структуры циркона следует ожидать сдвига края поглощения из ближней УФ в видимую область спектра.

Классическая экспериментальная оценка ширины запрещенной зоны кристалла подразумевает анализ температурного поведения длинноволнового края фундаментального поглощения с применением правила Урбаха (Moser et al., 1956). Приближенные оценки ширины запрещенной зоны могут быть выполнены по спектрам отражения или возбуждения собственной люминесценции кристалла. Из рис. 4.30, г, где приведен спектр отражения циркона Z1 при 10 К, видно, что начало роста отражения соответствует энергии 5.5 эВ; фиксируется также небольшой перегиб при 6.3 эВ; первый максимум наблюдается при 7.1 эВ. Известно, что узкие пики СО в широкощелевых диэлектриках могут соответствовать рождению экситонов; отражение подобного типа характерно, в частности, для кристаллического кварца (Силинь и др., 1985). В сложных оксидных кристаллах с низкой симметрией кислородной подрешетки вследствие сильного экситон-фононного взаимодействия экситонное отражение может проявляться в виде широких полос; такое поведение характерно, например, для синтетических оксиортосиликтов (Иванов и др., 2008). По аналогии с оксиортосиликатами, максимум СО при 7.1 эВ интерпретирован нами как пик экситонного отражения циркона.

Оценка ширины запрещенной зоны циркона выполнена нами также по пороговой энергии возбуждения люминесценции при 10 К

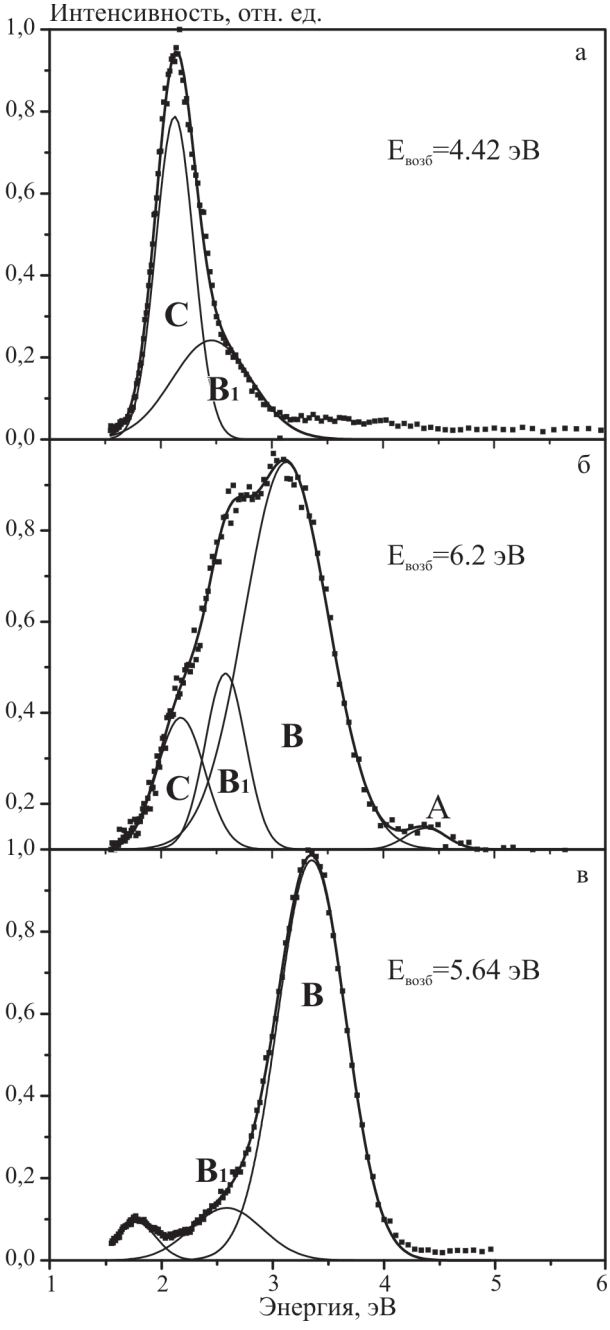


Рис. 4.31. Спектры люминесценции при синхротронном возбуждении с энергией $E_{возб}$=4.42 эВ (а), 6.2 эВ (б) и 5.64 эВ (в) в цирконах Z1 (а–б) и $Z1_{отж}$ (в). Т=10 К

Fig. 4.31. Luminescence induced by synchrotron radiation with E_{ex}=4.42 eV (a), 6.2 eV (б) и 5.64 eV (в) in zircons Z1 (а–б) and $Z1_{an}$ (в). T=10 K

в наиболее высокоэнергетической полосе A_1 (рис. 4.31). Предполагается, что свечение в данной полосе имеет собственный характер и возбуждается межзонными электронными переходами с энергией порядка E_g. Данное предпо-

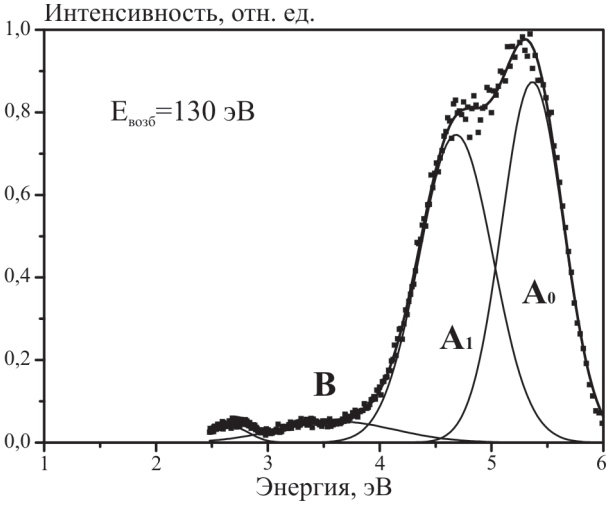


Рис. 4.32. Спектр люминесценции циркона $Z1_{отж}$ при синхротронном возбуждении с энергией $E_{возб}$=130 эВ. T=10 K

Fig. 4.32. Luminescence induced by synchrotron radiation with E_{ex}=130 eV in zircon $Z1_{an}$. T=10 K

ложение основано на модели ЦЛ A_1, согласно которой свечение 4.86–4.68 эВ связано с локализацией экситонов на дефектных додекаэдрах ZrO_8. Начало спектров возбуждения СЛ в полосе A_1 лежит в области 6.6 и 6.4 эВ для цирконов Z1 и $Z1_{отж}$, соответственно. Первый острый максимум спектров возбуждения люминесценции для цирконов I соответствует 7.8 эВ (имеется также перегиб при 6.8–7.1 эВ); для цирконов $Z1_{отж}$ острые максимумы регистрируются при 7.1 и 7.8 эВ. Эти результаты позволяют оценить энергию возбуждения экситонного свечения величиной 7.1 эВ.

Таким образом, по совокупности полученных данных можно заключить, что начало фундаментального поглощения циркона соответствует энергии 6.4–6.6 эВ; возбуждение, предположительно связанное с рождением экситонов, соответствует энергии 7.1 эВ. Поскольку, как правило, экситонное поглощение имеет энергию несколько ниже значения Eg, то можно предполагать, что истинное значение ширины запрещенной зоны несколько выше 7.1 эВ.

Спектры люминесценции при возбуждении СИ с энергией выше и ниже ширины запрещенной зоны циркона. На рис. 4.29 и 4.31–4.32 приведены спектры люминесценции цирконов Z1 и $Z1_{отж}$ при различной относительно ширины запрещенной зоны ($E_{возб}$<Eg, $E_{возб}$~E_g и $E_{возб}$>>E_g) энергии возбуждающего СИ. Из сопоставления спектров видно, что фиксируется значимое изменение их формы при изменении энергии возбуждения, в частности, для цирконов Z1 при $E_{возб}$=4.42 эВ<Eg «светят» ЦЛ C и B_1; при $E_{возб}$=6.20 эВ< Eg – ЦЛ C, B_1, B и A_2; при $E_{возб}$=6.89 эВ ~E_g – ЦЛ C, B_1, B, A_2 и A_1. Центры C, B_1, B, A_2, возбуждаемые СИ с $E_{возб}$< Eg, следует связывать с собственными (примесными) дефектами структуры циркона, образующими уровни в запрещенной зоне, тогда как ЦЛ A_1, возбуждаемый СИ с $E_{возб}$~E_g, может иметь собственную природу. Установлено, что положение максимума и полуширина полос, связанных со структурными дефектами, зависят от энергии возбуждающего СИ, в частности, при увеличении $E_{возб}$ от 4.42 до 6.89 эВ полоса ЦЛ C сдвигается от 2.13 до 2.22 эВ, а для ЦЛ B_1 и B – от 2.46 до 2.69 эВ и от 3.13 до 3.31 эВ, соответственно, при увеличении энергии возбуждающего СИ от 6.20 до 6.89 эВ. Можно предположить, что наблюдаемый эффект – следствие существования некоторого распределения уровней дефектов по энергии вследствие разброса параметров ближнего порядка в дефектном кристалле. Для цирконов $Z1_{отж}$ при возбуждении СИ с $E_{возб}$=5.64 эВ<E_g светят ЦЛ D, B_1, B; при $E_{возб}$=6.89 эВ~E_g – ЦЛ D, C, B_1, B, A_2 и A_1. ЦЛ C в цирконе $Z1_{отж}$ при $E_{возб}$=5.64 эВ<E_g практически не виден, но он регистрируется при $E_{возб}$=6.89 эВ~E_g. Для цирконов $Z1_{отж}$ также отмечено, что максимумы их полос люминесценции сдвигаются в область высоких энергий с ростом энергии возбуждающего СИ, однако этот эффект в цирконе $Z1_{отж}$ менее выражен вследствие его более высокого структурного упорядочения.

При возбуждении СИ с $E_{возб}$>>Eg светит ЦЛ A_1 (максимум 4.76 эВ, полуширина 0.8 эВ) и ЦЛ A_0 (максимум 5.41 эВ, полуширина 0.5 эВ); заметим, что о наблюдении последнего ЦЛ ранее не сообщалось. Установлено, что с ростом энергии возбуждающего СИ от $E_{возб}$=130 до 560 эВ интенсивности ЦЛ A_1 и A_0 увеличиваются, они становятся доминирующими в спектре, что свидетельствует в пользу собственной природы этих ЦЛ. Заметим, что ЦЛ A_1 и A_0 различаются кинетикой затухания: в послесвечении ЦЛ A_0 наблюдается короткая экспоненциальная компонента с постоянной времени порядка 0.5 нс; напротив для ЦЛ A_1 характерно затухание в микросекундном диапазоне. Присутствие

двух полос собственного свечения с различной кинетикой затухания является типичным для сложных оксидов, в частности, для ортосиликатов (Ivanov et al., 2005, 2006; Иванов и др., 2008) и может быть проявлением различных каналов релаксации электронных возбуждений в кристаллах со сложной структурой кислородной подрешетки.

Таким образом, селективное возбуждение циркона СИ с различной энергией относительно E_g позволяет подразделить все наблюдаемые ЦЛ на связанные со свечением дефектов (ЦЛ С, B_1, В и A_2) и с собственным свечением матрицы (ЦЛ A_1, A_0), возможно, с участием экситонов. Установлен сдвиг полос свечения С, B_1 и В в высокоэнергетическую область с ростом энергии возбуждающего СИ, который уменьшается по величине после окислительного отжига образца.

Спектры возбуждения широкополосных ЦЛ и их структурные модели. Интерпретация природы широкополосных ЦЛ А-С в цирконе неоднозначна. Так, в (Iacconi et al., 1980) предполагалось, что голубая широкополосная люминесценция (с максимумом 3.4 эВ, по-видимому, ЦЛ В), как и в других силикатах, связана со свечением электронного центра на SiO_4–тетраэдре («Si^{3+} центр») (Yang et al., 1992; Kempe et al., 2000), возможно стабилизированного примесями (Gaft, 1992; Claridge et al., 2000a). Последнее предположение согласуется с гипотезой (Kirsh, Townsend, 1987; Laruhin et al., 2002) о том, что в термолюминесценцию с максимумом 3.2 эВ вовлечены как центры на SiO_4–тетраэдрах, так и РЗЭ. На основании сопоставления данных ЭПР с концентрационными зависимостями интенсивности рентгенолюминесценции для синтетических кристаллов циркона, допированных титаном, в (Краснобаев и др., 1988) было предположено, что ЦЛ В возникает при изоморфизме $Ti^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$. «Желтая» люминесценция (ЦЛ С) в большинстве работ связывалась с радиационными повреждениями структуры (Вотяков и др, 1986; Краснобаев и др., 1988; Gaft, 1992, 2002; Remond et al., 1992, 2000; Kempe et al., 2000; Nasdala et al., 2002). В первой из цитированных работ приводятся аргументы в пользу связи центра с дефектными SiO_3^{3-} и SiO_2^- группировками (моно- и дивакансиями кислорода); в (Claridge et al., 2000) предложена модель ЦЛ С в виде электронных центров на SiO_4–тетраэдрах, стабилизированных вакансиями Zr. В (Gaft, 2002) для природных и синтетических образцов, облученных альфа-частицами и нейтронами, установлено, что максимум в спектре фотовозбуждения ЦЛ С соответствует 4 эВ, а постоянная времени затухания 25–35 мкс; физическая модель ЦЛ С авторами не обсуждалась. Для ЦЛ A_1 и A_2 высказано предположение об их собственной природе (Краснобаев и др., 1988; Горобец, Рогожин, 2001). Для получения дополнительных сведений о природе перечисленных ЦЛ в цирконе нами исследованы их спектры возбуждения (см. рис. 4.31).

Центр люминесценции С в цирконе Z1 эффективно возбуждается СИ в полосы 4.4 и 6.9 эВ; напротив, в цирконе $Z1_{отж}$ эффективность его возбуждения крайне низкая (см. рис. 4.30, а, д), что явно отражает его связь с собственными дефектными фрагментами структуры ростовой (радиационной) природы, которые залечиваются при отжиге. По своим спектральным характеристикам ЦЛ С достаточно близок к собственному ЦЛ на немостиковом кислороде (O_1^0 или «NBOHC-центр») в кварцевых стеклах и в кристаллическом кварце, облученном нейтронами (Силинь, Трухин, 1985; Skuja, 1998). Напомним, что в спектре свечения NBOHC-центра в кварце выделяется максимум 1.85–1.95 эВ, постоянная затухания его послесвечения составляет 10–20 мкс, в спектре возбуждения центра доминирует максимум 4.8 эВ (второй малоинтенсивный максимум 2.0 эВ). Полагают, что в кварце NBOHC-центр образуется за счет захвата дырки ионом кислорода при наличии разорванной мостиковой связи Si-O-Si. В структуре циркона все кислороды изолированных друг от друга SiO_4-тетраэдров имеют тройную координацию $Si - O^{-Zr}_{-Zr}$; это позволяет предположить, что аналогом NBOHC-центра в цирконе могут служить фрагменты, где связи O-Zr нарушены за счет образования вакансий атомов Zr (или сильного искажения полиэдров ZrO_8 и SiO_4, приводящего к увеличению расстояний Zr-O и появлению нерегулярных «немостиковых» связей Si-O). Заметим, что образование вакансий Zr и появление структурных искажений действительно имеют место при метамиктизации циркона и радиационном расширении его структуры (Ewing et al., 2003), а стабильные центры, возникающие при захвате дырки тетраэдром, расположенным вблизи вакансии циркония, хорошо известны по данным ЭПР (Claridge, 1999). Различие

спектроскопических характеристик NBOHC-центра и ЦЛ С (полоса поглощения последнего сдвинута в область более низких энергий, сдвиг Стокса уменьшен) может быть объяснено различиями электронного строения SiO_4 тетраэдров в цирконе и в кварце, в частности, различиями спектра электронных 2p-состояний мостикового Si-O-Si и трехкоординированного $Si - O^{-Zr}_{-Zr}$ атомов О (Щапова и др., 2005). Таким образом, одним из вероятных собственных структурных дефектов, ответственных за появление ЦЛ С и пика в его спектре возбуждения с $E_{возб}$=4.4 эВ, является искаженный SiO_4-тетраэдр, ассоциированный, в частности, с вакансией Zr. При этом неэлементарная природа полосы ЦЛ С, отмечавшаяся ранее (Краснобаев и др., 1988; Гафт, 1987) и фиксируемая по наличию нескольких компонент с различными временами затухания и различной термостабильностью, может быть связана с различными способами зарядовой компенсации тетраэдра, захватившего дырку в цирконе. Наблюдаемый второй пик (6.9 эВ, см. рис. 3.30) на спектре возбуждения ЦЛ С близок к величине E_g циркона, т.е. можно предполагать, что возбуждение ЦЛ С возможно также и в процессе межзонного (фундаментального) поглощения.

Центр люминесценции B_1 в цирконе Z1 возбуждается СИ в полосу 5.8 эВ, а в цирконе $Z1_{отж}$ – в полосы 5.9 и 6.6 эВ (см. рис. 4.30). Заметим, что ЦЛ с близкими спектральными параметрами ($E_{изл}$=2.7 эВ) хорошо известен для кристаллического и аморфного кварца; он связывается с присутствием в минерале кислородно-дефицитных центров «ODC(II)» – вакансий или дивакансий кислорода. Данный ЦЛ в кварце возбуждается в полосы 3.15, 5.0 и 6.9 эВ; постоянная времени его затухания 10.2 мс; имеется вторая полоса «быстрого» высвечивания 4.3 эВ с постоянной времени 4 нс; отмеченные полосы свечения связываются, соответственно, с триплет-синглетным и синглет-синглетным переходами (Силинь, Трухин, 1985). В качестве моделей центров в кварце рассматривается двухкоординированный кремний Si_2^0 или нейтральная кислородная вакансия между соседними атомами кремния; в (Skuja, 1998) показана возможность взаимного превращения данных дефектов в результате фотостимулированных процессов с участием решетки кристалла. Совершенно очевидно, что кислородно-дефицитные центры, аналогичные рассмотренным для кварца, присутствуют и в цирконах, имеющих ростовые (радиационные) дефекты; характеристики соответствующих парамагнитных центров были описаны с использованием методики ЭПР (Краснобаев и др., 1988; Claridge, 2000). В то же время несоответствие пиков на спектрах ВСЛ ЦЛ B_1 таковым на спектре возбуждения кислородно-дефицитных центров в кварце не позволяет соотнести их напрямую и требует дополнительных исследований.

Центр люминесценции B характеризуется спектром возбуждения, практически совпадающим с таковым для ЦЛ B_1 (см. рис. 4.30), что указывает на наличие общего начального этапа в процессе их возбуждения. Сообщалось (Краснобаев и др., 1988) о корреляции свечения ЦЛ В (и B_1) с концентрацией примеси титана; это дает основание предполагать, что ЦЛ В представляет собой некий кислородно-дефицитный центр, ассоциированный с титаном, причем перенос энергии на излучательный уровень осуществляется термически (напомним, что особенностью ЦЛ В является снижение яркости его люминесценции с понижением температуры, свидетельствующее о наличии термической стадии процесса возбуждения центра).

Центр люминесценции A_1 в цирконе Z1 возбуждается СИ в полосы 7.1, 7.8, 10.6 эВ и 13.5 эВ, а в цирконе $Z1_{отж}$ – в полосы 7.1 и 7.8 эВ (см. рис. 4.30). Данный ЦЛ вероятно связан со свечением экситонов, возбуждаемых в области края собственного поглощения (7.1, 7.8 эВ); в пользу этого предположения свидетельствует факт наблюдение ЦЛ A_1 только при низких температурах, а также обнаруженный нами рост интенсивности ЦЛ A_1 с ростом энергии возбуждающего СИ. Предположение об экситонном происхождении ЦЛ A_1 высказывалось (Краснобаев и др., 1988; Горобец, Рогожин, 2001). Заметим, что ЦЛ A_0, возбуждаемый мягким рентгеновским излучением, также может иметь экситонную природу. Отличительной чертой спектра возбуждения ЦЛ A_1 в цирконе I является наличие дополнительных пиков 10.6 и 13.5 эВ. Напомним, что появление ряда полос в спектре поглощения кварца с энергиями выше 10.0 эВ (10.4, 11.6 и 14.4 эВ) связано с созданием трех типов автолокализованных экситонов (Силинь, Трухин, 1985); указанные полосы характерны для структуры кремнезема, содержащей мостиковые атомы кислорода и отличающейся повышенной, по сравнению с ортосиликатами, степенью связности

кремнекислородной подрешетки. В связи с этим вид спектра возбуждения циркона Z1 позволяет предположить наличие полимеризованных участков его структуры, возникших, например, при сближении кремнекислородных тетраэдров и образовании вакансионных дефектов ростовой (радиационной) природы. Аналогичный результат появления дополнительных пиков в спектрах возбуждения наблюдался и в ряду оксиортосиликатов Y_2SiO_5-Lu_2SiO_5-Sc_2SiO_5; он был интерпретирован как следствие сближения кремне-кислородных тетраэдров из-за уменьшения размеров катиона РЗЭ (Иванов и др., 2008). Отсутствие дополнительных пиков в спектре ВСЛ в цирконе $Z1_{отж}$, в таком случае, вполне согласуется с представлениями о восстановлении структуры циркона с изолированными кремнекислородными тетраэдрами в процессе высокотемпературного окислительного отжига.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Изучены люминесцентные свойства двух монокристаллов циркона из кимберлитов при температурах 300 и 10 K и их селективном возбуждении СИ с энергией от видимой области до мягкого рентгеновского диапазона; проанализированы спектры свечения и возбуждения основных полос, рассмотрена физическая природа центров люминесценции, проведено сопоставление люминесцентных свойств кристалла, содержащего ростовые и радиационные дефекты структуры, и кристалла того же примесного состава с термически рекристаллизованной структурой. Рассмотрены особенности зонного строения кристаллов циркона, выполнена оценка ширины запрещенной зоны минерала (E_g=7.1 эВ). Селективное возбуждение цирконов с различной относительно ширины запрещенной зоны ($E_{возб}$<Eg, $E_{возб}$~E_g и $E_{возб}$>>E_g) энергией возбуждающего СИ использовано для разделения наблюдаемых полос на связанные со свечением дефектов примесной или собственной (ростовой, радиационной) природы (люминесцентные полосы с $E_{макс}$=2.1, 2.7–2.8 и 3.2–3.3 эВ) и со свечением матрицы, возможно, с участием экситонов (полосы с $E_{макс}$=4.4–4.7 и 5.4). В послесвечении циркона в области 5.4 эВ выявлена короткоживущая компонента с постоянной времени 4 нс.

4.7. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным ЭПР

Ряд обзоров (Nasdala et al., 2003) и большое число оригинальных работ (см. например, Краснобаев и др., 1988; Tennant et al., 2004) посвящено исследованиям циркона с использованием радиоспектроскопических методик. В публикациях было показано, что в природных цирконах широко распространены разнообразные парамагнитные центры собственной и примесной природы. Для изучения локальной структуры минерала ближнего порядка наибольшее значение имеют собственные центры, образованные при захвате носителей заряда – электронов или дырок – структурными дефектами разупорядоченной матрицы. В частности, в цирконах регистрируются парамагнитные центры Zr^{3+}, возникающие при захвате электронов ионами Zr^{4+} и, как правило, стабилизированные примесными ионами P^{5+} в позициях ближайших Si^{4+}. Целый ряд ион-радикалов SiO_n^{m-} возникает при захвате электронов или дырок кислородно-вакансионными дефектами; большое разнообразие этих центров связано с различием схем их зарядовой компенсации. Электроны и дырки могут быть захвачены также регулярными тетраэдрами SiO_4^{4-} при наличии структурных искажений и (или) примесных ионов в их ближайшем окружении с образованием ион-радикалов SiO_4^{5-} и SiO_4^{3-}. Известно, что концентрация и тип доминирующих собственных парамагнитных центров зависят от примесного состава, степени радиационной деструкции (метамикности), дозы облучения и термической истории образца. Однако до настоящего времени не установлена однозначная связь степени структурного разупорядочения и характеристик парамагнитных центров, мало данных о возможности использования собственных центров в качестве «парамагнитных зондов» структуры поврежденного циркона и ее восстановления при термальных воздействиях. Заметим,

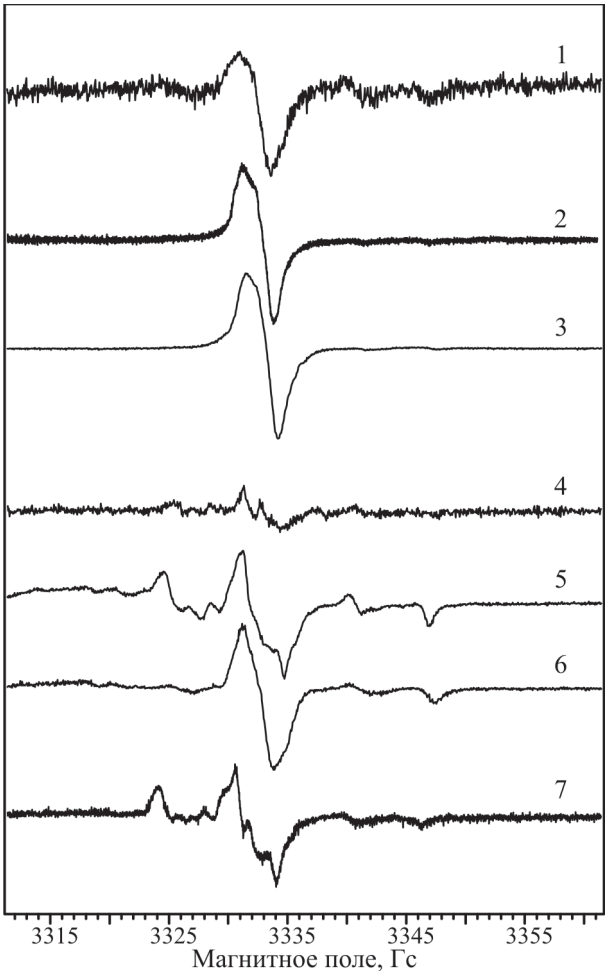


Рис. 4.33. Спектры ЭПР цирконов К-1098, К-653, К-618, 94с, К-1137, К-1251, К-1177 в исходном состоянии (1–7). Здесь и далее температура наблюдения 300 К

Fig. 4.33. ESR spectra of K-1098, K-653, K-618, 94c, K-1137, K-1251, K-1177 zircons in initial state. Temperature 300 K

что термическое восстановление дефектной структуры минерала, отражающее преобразование ближнего порядка в дефектных областях, не фиксируется дифракционными методами и может быть зарегистрировано только методами, чувствительными к ближнему порядку, в частности, методом ЭПР.

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния радиационного разупорядочения на спектры ЭПР порошкообразных проб цирконов, различающихся степенью структурного совершенства (98с, Z1, Бл2, К-1098, К-653, К-618 (Z2), 94с, К-1137, К-1251 (Z3), К-1177).

Спектры ЭПР цирконов в исходном состоянии (без дополнительного лабораторного облучения). Установлено, что спектры исследованных нами образцов существенно различны; все пробы условно могут быть разделены на три (I–III) группы. В пробах группы I (98с, Z1, Бл2) сигналов парамагнитного поглощения в области g-фактора, равного 2, при температуре наблюдения 300 К вообще не фиксируется; представляется, что это обусловлено низким содержанием в этих цирконах радиоактивных примесей, вследствие чего в них мала концентрация радиационных дефектов, и низка эффективность ионизации и перевода в парамагнитное состояние собственных ростовых дефектов. В пробах группы II (94с, К-1137, К-1177) наблюдаются сложные сигналы, обусловленные суперпозицией трех собственных кислородно-вакансионных ион-радикалов SiO_2^-, SiO_3^{3-} и SiO_4^{5-} (рис. 4.33). Заметим, что следуя (Краснобаев и др., 1988) подобные спектры типичны для природных цирконов низкой (средней) степени радиационного повреждения. В пробах группы III (К-653, К-618) фиксируется сигнал в виде слабо-асимметричной монолинии в области значения g-фактора 2.002 с шириной между экстремумами ΔH_{pp}=2.6 Гс (данные для температуры наблюдения 300 К). Этот сигнал типичен для цирконов с повышенной степенью радиационного повреждения и, согласно (Солнцев и др., 1974), он обусловлен 33-электронным ион-радикалом SiO_4^{5-}, возникающим при захвате электронов SiO_4^{4-}-тетраэдром. В работе (Краснобаев и др., 1988) отмечалось, что данный сигнал может содержать неразрешенную структуру, связанную с наличием нескольких разновидностей ион-радикала SiO_4^{5-}; эта структура начинает проявляться при снижении температуры наблюдения, и на сигнале появляются дополнительные перегибы. Сигнал данной формы типичен для образцов повышенной степени радиационного повреждения, в которых вакансионных ион-радикалов SiO_2^-, SiO_3^{3-} не наблюдается, вероятно, вследствие сильного неоднородного уширения их линий из-за значительного повреждения структуры матрицы

В ряде проб (К-1098, К-1251) спектры ЭПР являются суперпозицией несколько уширенной линии от ион-радикала SiO_4^{5-} и сигналов от вакансионных ион-радикалов SiO_2^-, SiO_3^{3-}; представляется, что подобная форма спектра ЭПР отражает

структурную гетерогенность этих цирконов на микронном и субмикронном уровне.

Таким образом, по форме спектра ЭПР в области g-фактора, равного 2, цирконы могут быть дискриминированы на три группы: в образцах группы I парамагнитное поглощение не регистрируется; в образцах группы II фиксируются сложные суперпозиционные спектры от собственных дефектов SiO_2^-, SiO_3^{3-}, SiO_4^{5-} и в образцах группы III – от дефектов SiO_4^{5-}. С учетом результатов материаловедческих исследований цирконов методами рентгенографии, ИК- и рамановской спектроскопии и др. можно предположить, что изменение формы сигнала парамагнитного поглощения отражает рост степени радиационного повреждения образцов при переходе от группы I с нулевой (очень низкой) степенью повреждения (порядка $0.01 \cdot 10^{18}$ α-расп./г для Z1) к группе II с низкой (порядка $0.14 \cdot 10^{18}$ α-расп./г для К-1137, К-1177) и группе III со средней (повышенной) степенью повреждения (порядка $4 \cdot 10^{18}$ α-расп./г для К-618).

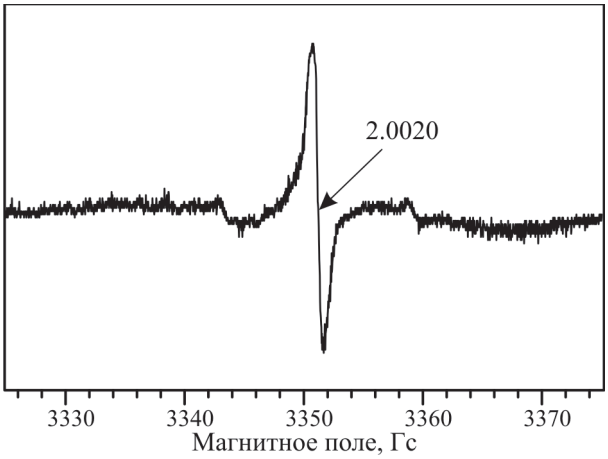


Рис. 4.34. Спектр ЭПР циркона Z1 после облучения электронами. Здесь и на рис. 4.35 энергия электронов 140–150 кэВ, ток в импульсе 10^3 А, длительность импульса 1 нс, число импульсов 500

Fig. 4.34. ESR spectrum of Z1 zircon after electron irradiation

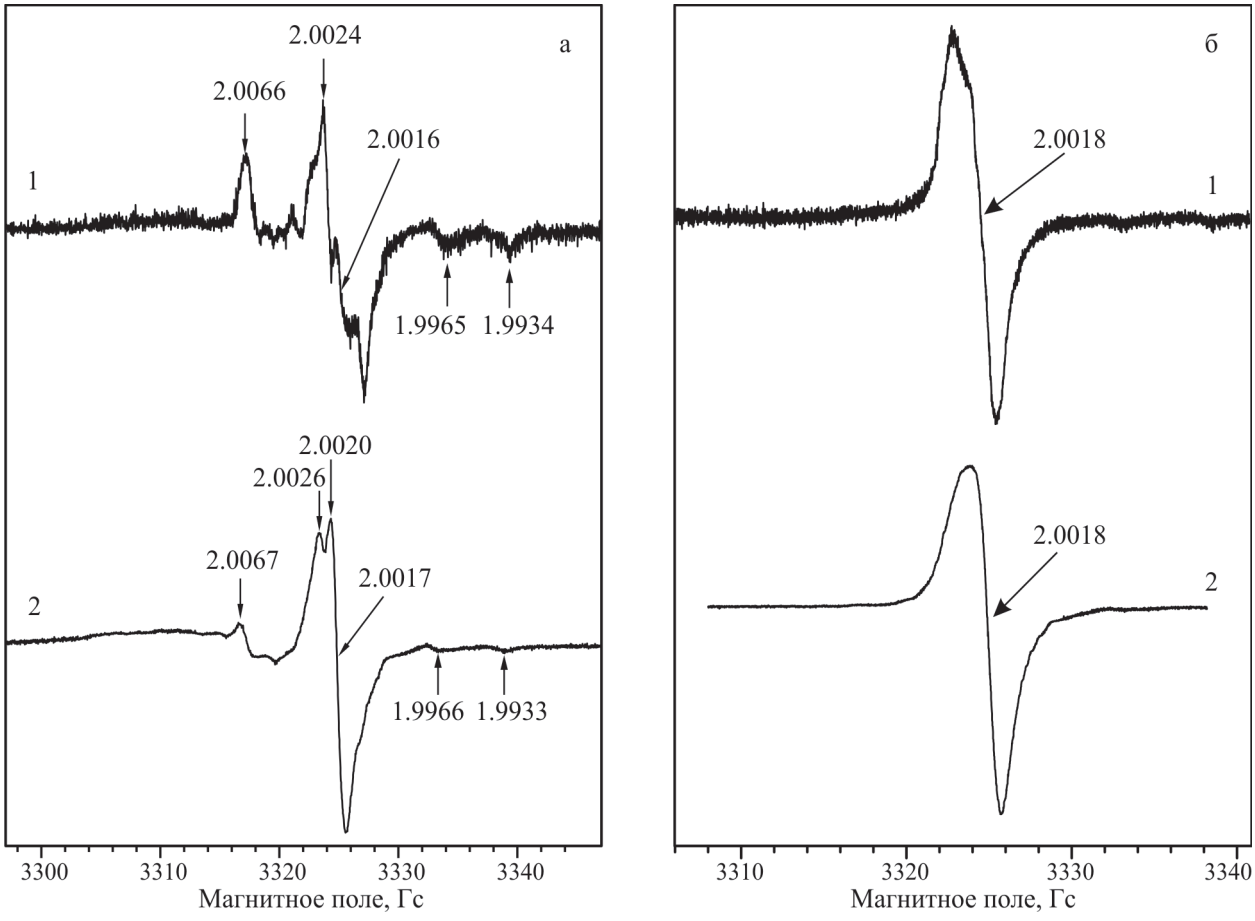


Рис. 4.35. Спектры ЭПР цирконов К-1177 (а) и К-653 (б) в исходном состоянии (1) и после облучения электронами (2)

Fig. 4.35. ESR spectra of K-1177 (a) and K-653 (б) zircons in initial state (1) and after electron irradiation (2)

Спектры ЭПР цирконов после лабораторного облучения электронным пучком. Облучение цирконов импульсным пучком электронов приводит к существенному изменению их спектров ЭПР: к появлению сигнала у образцов группы I, у которых в исходном состоянии парамагнитного поглощения не наблюдается (рис. 4.34), и росту интенсивности и изменению огибающей сигнала в образцах II–III групп (рис. 4. 35).

В цирконах группы I после облучения регистрируется практически симметричная линия со значением g-фактора 2.0020 и шириной порядка 0.9 Гс (рис. 4.34, табл. 4.9), связанная с типичным для минерала парамагнитным центром – радиационным ион-радикалом SiO_4^{5-}. Можно предполагать, что соответствующая разновидность (модификация) ион-радикала SiO_4^{5-} с малым значением ширины линии ΔH_{pp} возникает после облучения преимущественно в высококристаллических областях структуры циркона с нулевой (очень низкой) степенью разупорядочения.

Установлено, что в цирконах группы II после облучения возрастает концентрация всех радикалов, в частности, в образце К-1177 – от $9\cdot10^{13}$ до $5\cdot10^{14}$ спин/г, а в цирконе К-653 – от $3\cdot10^{14}$ до $8\cdot10^{14}$ спин/г. В образце К-1177 огибающая сигнала изменяется при облучении, в основном, за счет роста интенсивности линии с g=2.0016-2.0017 шириной 1.2–1.3 Гс, по-видимому, связанной с некоторой разновидностью ион-радикала SiO_4^{5-}. Представляется, что относительно высокое значение ширины линии этой модификации радикала может быть следствием его приуроченности к существенно разупорядоченным областям структуры образца. В цирконе К-653 линия ион-радикала SiO_4^{5-} дополнительно уширена до 2.6 Гс и явно неэлементарна, что согласуется с существенно повышенной степенью радиационного повреждения этих цирконов. Интересно отметить, что после облучения образца ширина сигнала несколько уменьшается (до 2.0 Гс!) за счет непропорционального изменения интенсивностей составляющих компонент сигнала.

Установлено, что уменьшение температуры наблюдения от 300 до 77 К вызывает некоторое уширение линии от ион-радикала SiO_4^{5-} и появление на ней дополнительных перегибов в области g-фактора 2.001–2.002. Этот факт указывает на суперпозиционный характер сигнала с наложением линий от нескольких разновидностей ион-радикала. Таким образом, сигнал от ион-радикала SiO_4^{5-} можно рассматривать в качестве «структурного зонда» для изучения степени повреждения матрицы циркона: его форма и ширина отражают степень структурного разупорядочения минерала.

Термическая стабильность ион-радикала SiO_4^{5-}. Известно (см. например, Краснобаев и др., 1988), что радиационные ион-радикалы в минералах, в том числе и в цирконе термически нестабильны, причем динамика изменения формы сигналов и их интенсивности от температуры лабораторного отжига несет информацию о термоиндуцированных процессах перестройки структуры минерала. Нами изучена термическая стабильность парамагнитных центров в цирконах с различной степенью радиационного повреждения структуры при их изохронном отжиге на

Табл. 4.9. Параметры линии в области g-фактора 2.001–2.002 на спектрах ЭПР цирконов в исходном состоянии и после лабораторного облучения электронами

Table 4.9. Line parameters of ESR zircon spectra in initial state and after electron irradiation

№	Образец, состояние, температура наблюдения	Параметры линии	
		Значение g-фактора	Ширина ΔH_{pp}, Гс
1	Z1, исх. сост., 300	Нет сигнала	Нет сигнала
2	Z1, после обл., 300	2.0020	0.9
3	К-1177, исх. сост., 300	2.0016	1.2
4	К-1177, после обл., 300	2.0017	1.3
5	К-653, исх. сост., 300	2.0018	2.6
6	К-653, исх. сост., 77	2.0014	2.8
7	К-653, после обл., 300	2.0018	2.0

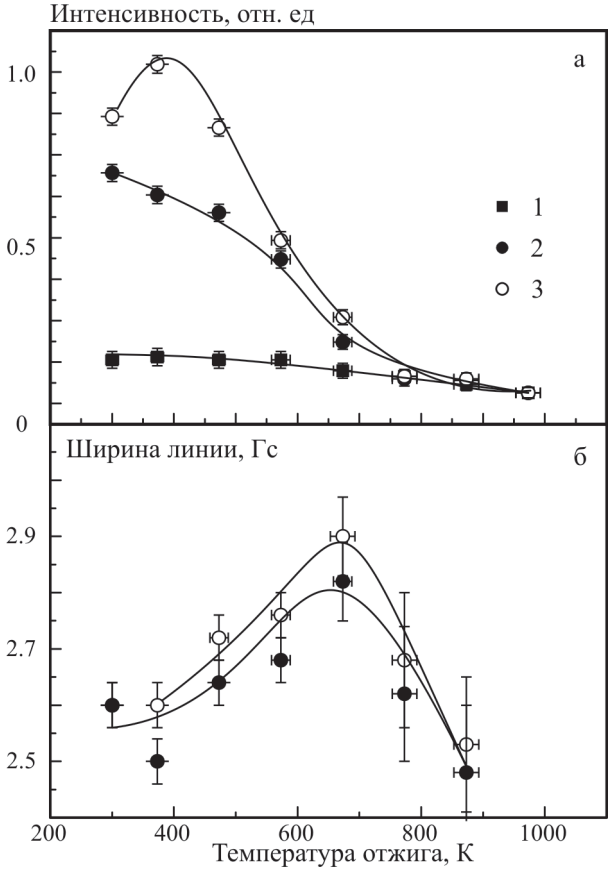


Рис. 4.36. Зависимость интенсивности (а) и ширины линии (б) сигнала ион-радикала SiO_4^{5-} от температуры изохронного отжига цирконов К-1177, К-653 и К-618 (1–3)

Fig. 4.36. Intensity (a) and line width (б) of SiO_4^{5-} ion-radical vs annealing temperature of K-1177, K-653 and K-618 zircons (1–3)

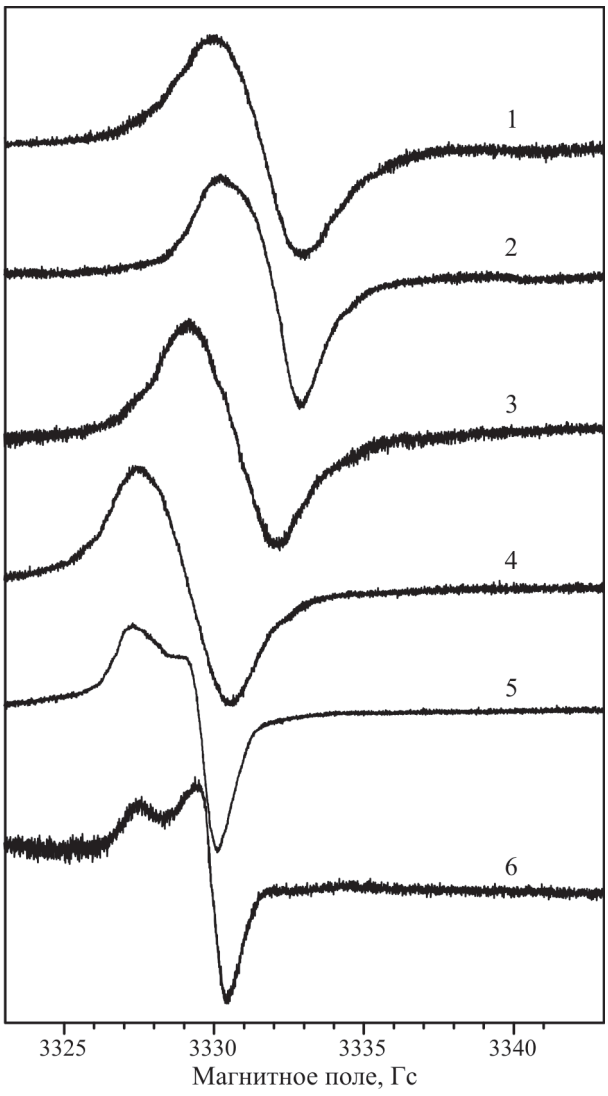


Рис. 4.37. Спектры ЭПР циркона К-618 в исходном сотоянии (1) и после отжига при 523, 893, 1003, 1343, 1523 К и дополнительного облучения пучком электронов (2–6)

Fig. 4.37. ESR spectra of K-618 zircon in initial state (1) and after annealing under 523, 893, 1003, 1343, 1523 K temperatures and electron irradiation (2–6)

воздухе; на рис. 4.36 представлено изменение параметров спектров для цирконов К-1177, К-653, К-618 при увеличении температуры отжига от 400 до 1000 К (приведенные данные получены для одной навески образца при ее последовательном отжиге в указанном температурном интервале в течение 15 минут без дополнительного лабораторного облучения). Установлено, что во всех образцах интенсивность сигнала от ион-радикала SiO_4^{5-} уменьшается с ростом температуры отжига, при этом в образцах низкой степени повреждения (К-1177) сигнал исчезает при температуре порядка 800 К, а в образцах средней степени (К-653, К-618,) – при 900 К. Максимальная скорость отжига ион-радикала соответствует температуре 600 К, что совпадает с интенсивным экзоэффектом на кривых ДТА цирконов при 540–710 К (максимум при 600 К), а также с температурой максимальной скорости потери массы при 570–590 К. Можно предполагать, что перестройка структуры циркона при отжиге радиационного ион-радикала SiO_4^{5-} сопровождается выделением энергии по схеме: $SiO_4^{5-} \rightarrow SiO_4^{4-} + e^- + Q$, где e^- - освобождающийся электрон, Q – энергия, выделяемая при струкурной релаксации; при этом нельзя исключить роль дегидратации в разрушении радиационных центров.

Параметры ион-радикала SiO_4^{5-} в цирконах средней степени радиационного поврежде-

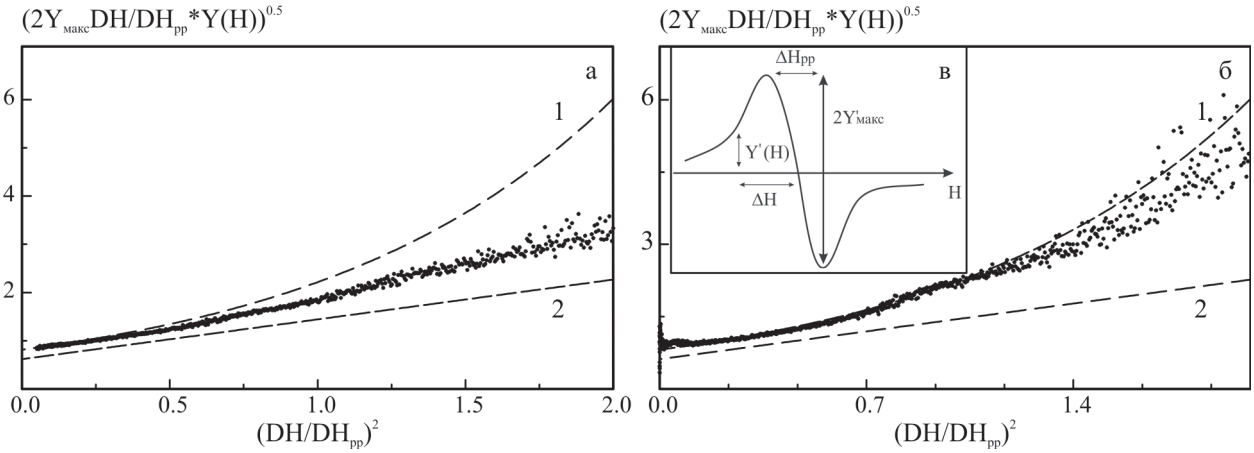


Рис. 4.38. Форма линии сигнала ион-радикала SiO_4^{5-} в цирконе К-618 после отжига при 423 К (а) и 893 К (б) (залитые круги) в сравнении с модельными сигналами гауссовой (1) и лоренцевой (2) формы. ΔH_{pp}, Y_{max} – ширина и интенсивность линии

Fig. 4.38. Line shape of SiO_4^{5-} ion-radical in K-618 zircon after annealing under 423 K (a) and 893 K (б) temperatures (black circles) in comparison with Gauss (1) and Lorenz (2) model signals

ния значимо изменяются в процессе их отжига и отражают структурные преобразования матрицы. Ширина линии ион-радикала при увеличении температуры отжига изменяется немонотонно (рис. 4.36, б): при температурах до 700 K наблюдается уширение линии, а при дальнейшем отжиге – ее сужение; представляется, что уширение отражает рост степени искажения SiO_4-тетраэдров, в частности, за счет процесса дегидратации. Термическая стабильность ион-радикала ограничена температурой порядка 900 K.

Облучение электронами отожженных цирконов вызывает восстановление в них парамагнитных центров; на рис. 4.37 представлены спектры циркона группы III после отжига в интервале 423–1523 K и дополнительного лабораторного облучения пучком электронов (приведенные данные получены для нескольких навесок образца при их последовательном отжиге в указанном температурном интервале в течение 15 минут и облучения).

Установлено, что на начальной стадии термического восстановления структуры изменяется форма линии сигнала от ион-радикала SiO_4^{5-} со значением g-фактора 2.0018, а также фиксируется ее уширение; этот процесс продолжается до температуры порядка 900 K. Анализ формы линии методом линейных анаморфоз, моментов и методом параметра формы (Тихомирова, Воеводский, 1959; Пул, 1970; Соболев, 2007), показал, что в исходных образцах сигнал имеет форму, промежуточную между гауссовой и лоренцевой; при отжиге форма линии приближается к гауссовой (рис. 4.38), характерной для систем со статистическим распределением спиновых магнитных моментов (Вертц, Болтон, 1975). Уширение сигнала и приближение его формы к гауссовой на первой стадии отжига свидетельствует об увеличении разброса параметров ближнего порядка ион-радикала SiO_4^{5-}. На второй стадии отжига в интервале от 900 до 1000 K форма сигнала не изменяется и близка к гауссовой, что свидетельствует о значительном разбросе параметров ближнего порядка ион-радикала. На третьей стадии от 1000 до 1300 K сигнал существенно трансформируется: дополнительно появляется линия шириной 1.2 Гс с близким значением g-фактора; на четвертой стадии при температурах свыше 1300 K происходит дальнейший рост этой линии. Можно предполагать ее связь с одной из разновидностей ион-радикала SiO_4^{5-}, приуроченных к высококристаллическим областям матрицы циркона; температурный интервал ее появления и роста соответствует стадии эптаксиальной рекристаллизации структуры. Установлено, что на четвертой стадии отжига происходит изменение зависимости насыщения сигнала ЭПР от мощности СВЧ-излучения (оно наступает при больших значениях, чем в неотожженных образцах). Это указывает на изменение релаксационных характеристик ион-радикала SiO_4^{5-} и согласуется с предположением о формировании его «кристалли-

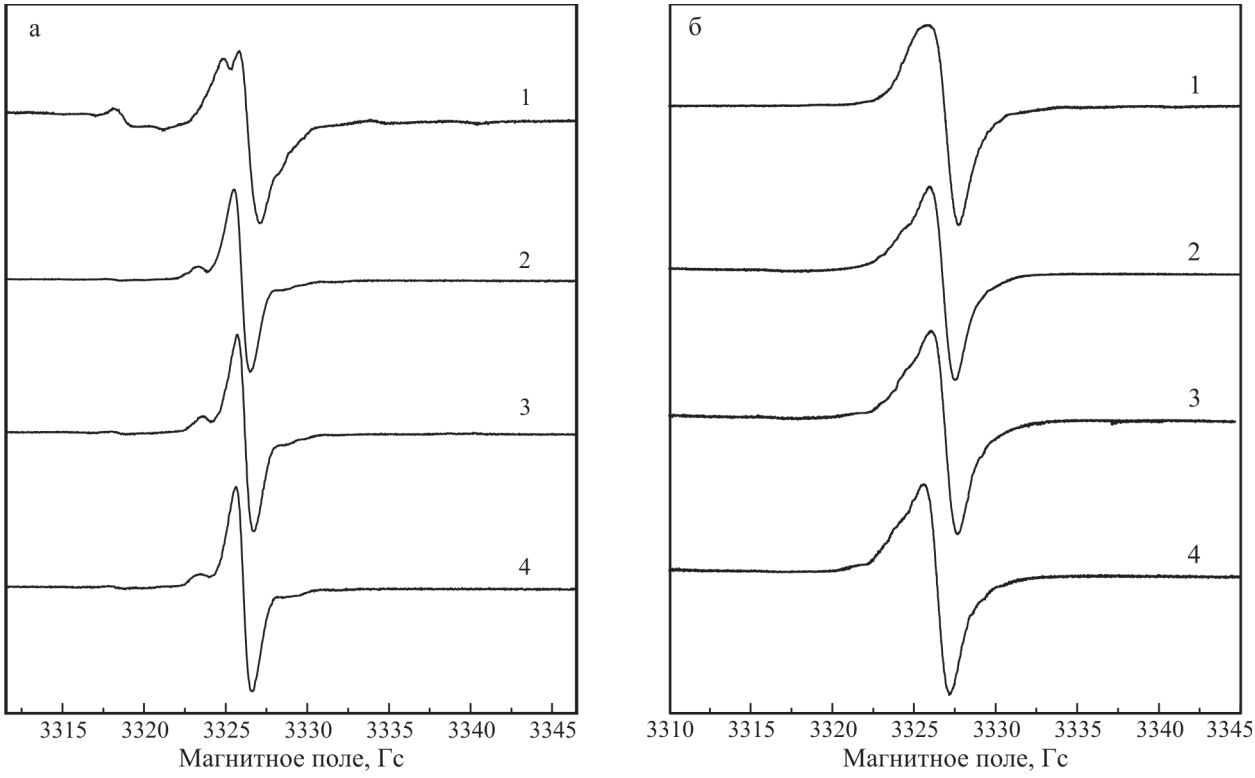


Рис. 4.39. Спектры ЭПР цирконов К-1177 (а) и К-653 (б) в исходном состоянии после облучения пучком электронов (1) и после отжига и облучения пучком электронов (2–4) при температуре 1073 К продолжительностью 1, 3 и 5 час, соответственно

Fig. 4.39. ESR spectra of K-1177 (a) and K-653 (б) zircons after electron beam irradiation (1) and after annealing under 1073 K temperature over 1, 3 and 5 hours and electron beam irradiation (2–4)

ческой» разновидности. Кроме того, на четвертой стадии отжига в образце появляется широкий бесструктурный сигнал в области g-фактора около 2, по-видимому, связанный с примесными ионами Fe^{3+} во включениях.

Таким образом, ион-радикал SiO_4^{5-} можно рассматривать в качестве структурного зонда, который позволяет выделить в радиационно-разупорядоченных цирконах начальную стадию термического восстановления структуры, связанную с отжигом радиационных парамагнитных центров, нефиксируемую дифракционными методами. На этой стадии имеет место увеличение степени искажения SiO_4-тетраэдров, связанное с особенностями процесса перезарядки центров, сопровождаемых дегидратацией (?). Появление нового сигнала при температурах, соответствующих началу эпитаксиальной рекристаллизации, может быть связано с одной из разновидностей ион-радикала SiO_4^{5-} в кристаллических областях матрицы циркона.

Временная кинетика отжига структурных повреждений. Нами изучена временная стабильность парамагнитных центров в цирконах с различной степенью радиационного повреждения структуры при их изотермическом отжиге на воздухе при температурах 673–1473 К в течении 1–10 час; на рис. 4.39 представлена типичная временная динамика изменения спектров цирконов групп II и III после их лабораторного облучения пучком электронов и отжига различной длительности при температуре 1073 К, соответствующей окончанию стадии залечивания радиационных дефектов (преимущественно в направлении кристаллографической оси *a*) и началу стадии эпитаксиальной рекристаллизации.

Установлено, что во всех исследованных цирконах можно выделить несколько температурных и временных интервалов восстановления кристаллической структуры, при этом кинетика отжига различна в образцах разной степени радиационного повреждения. В частности, в образце

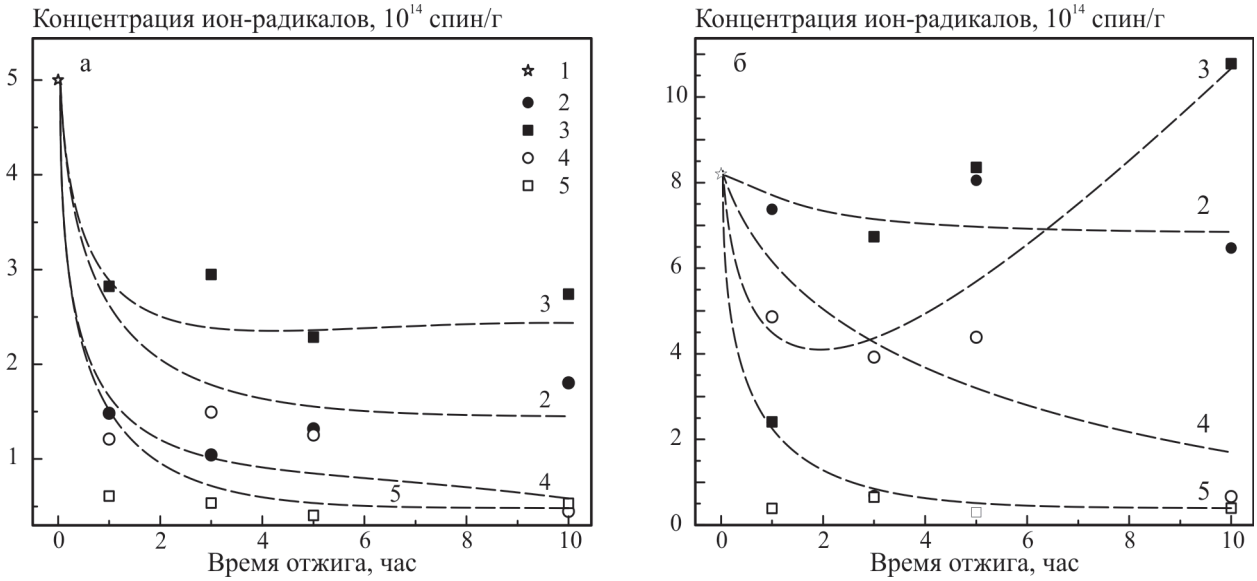


Рис. 4.40. Концентрация парамагнитных центров в цирконах К-1177 (а) и К-653 (б) в исходном состоянии (1) и в зависимости от времени отжига при температурах 673, 873, 1073 и 1273 К (2–5)

Fig. 4.40. Paramagnetic center concentration in K-1177 (a) and K-653 (б) zircons in the initial state (1) and depending on the annealing time at temperatures 673, 873, 1073 and 1273 K (2–5)

К-1177 концентрация дефектов структуры, на которых при облучении формируются парамагнитные центры, резко уменьшается в течение первого часа отжига, и в дальнейшем практически не зависит от времени отжига (рис. 4.40). Обращает на себя внимание немонотонность отжига дефектов: концентрация дефектов в образцах после отжига при 900 К выше, чем в образцах после отжига 700 К; этот эффект может быть связан с искажениями структуры SiO_4-тетраэдров на первой стадии залечивания структры. Для всех температур отжига зафиксировано небольшое сужение линии сигнала от «кристаллического» ион-радикала SiO_4^{5-} с увеличением времени отжига (рис. 4.41), что, вероятно, отражает процесс постепенного упорядочения кристаллической структуры матрицы со временем. Образцы, отожженные при 1200 К характеризуются минимальной концентрацией (порядка 10^{14} спин/г) и минимальной (0.9 Гс) шириной линии ион-радикала SiO_4^{5-}. Полученные параметры ион-радикала близки к таковым в образце с нулевой (очень низкой) степенью радиационного повреждения.

Кинетика отжига циркона К-653 резко отлична от описанной выше для пробы К-1177. Термическое разрушение дефектов, ответственных за формирование парамагнитных центров, происходит значительно медленнее и более значимо зависит от температуры. При температуре отжига до 700 К концентрация центров практически не измененяется, сохраняя близкое к исходному значение даже после отжига продолжительностью 10 час. Отжиг циркона К-653 при 900 К, как и образца К-1177, приводит к росту (!) концентрации центров, причем при данной температуре их концентрация увеличивается с увеличением продолжительности отжига, и при отжиге в течение 10 час она превышает таковую в исходном кристалле. Представляется, что искажения кремнекислородной подрешетки на начальной стадии отжига цирконов средней степени повреждения более значительны, а процессы перестройки ближнего порядка дефектов протекают медленнее. Для циркона К-653, как и для образца К-1177, ширина линии сигнала значимо зависит от температуры, и менее значимо, от продолжительности отжига. После отжига образца К-653 при температуре 1200 К в течение 10 часов концентрация ион-радикала SiO_4^{5-} составляет порядка 10^{14} спин/г, а ширина его линии – 0.9 Гс, т.е. его параметры сравниваются с таковыми в образце К-1177 после отжига и в образце Z1 с нулевой (очень низкой) степенью радиационного повреждения.

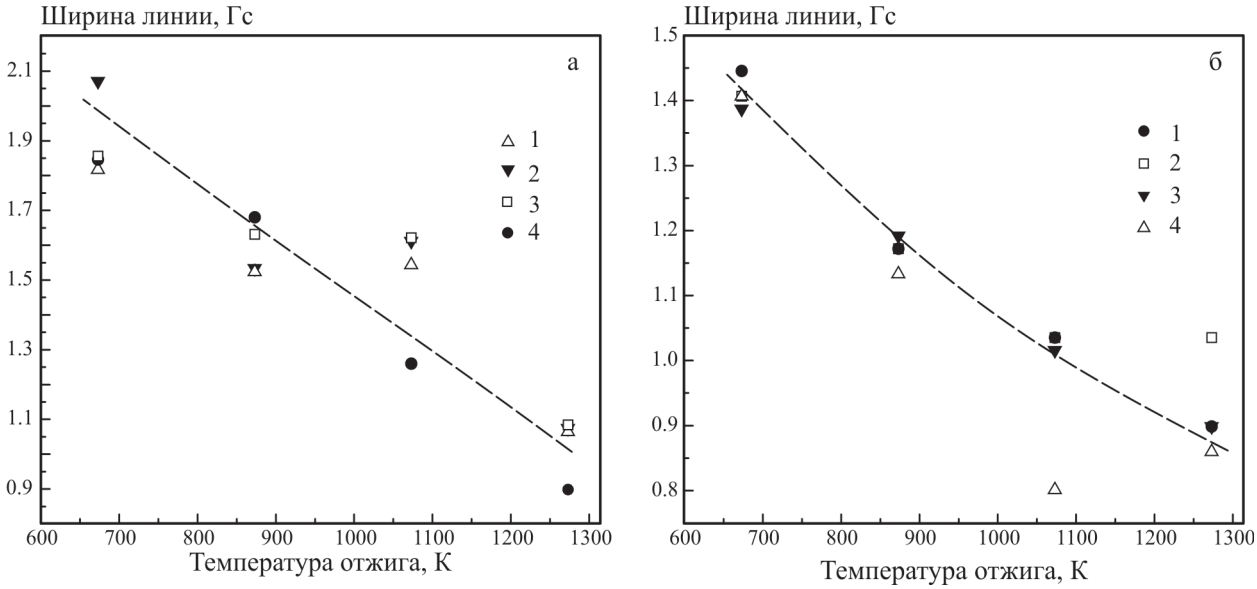


Рис. 4.41. Зависимость ширины линии ЭПР цирконов К-653 (а) и К-1177 (б) от температуры их отжига длительностью 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 10 час (4)

Fig. 4.41. ESR spectrum line width of K-653 (a) and K-1177 (б) zircons vs annealing temperature over 1 (1), 3 (2), 5 (3) and 10 hours (4)

Таким образом, использование парамагнитного ион-радикала SiO_4^{5-} в качестве структурного зонда позволяет получать информацию о кинетике термического восстановления структуры радиационно-поврежденного циркона. Выявлены различия кинетики рекристаллизации образцов групп II и III. Получены близкие значения параметров ион-радикала SiO_4^{5-} в образцах групп II и III после их отжига при температурах более 1300 К на воздухе в течение 10 час и параметров исходных образцов группы I, что указывает на восстановление в процессе отжига структуры ближнего порядка радиационно-поврежденных образцов.

4.8. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным импульсной катодолюминесценции

Хорошо известна способность природных цирконов люминесцировать под действием пучка электронов, при этом высокоэффективное возбуждение образцов сильноточным импульсным электронным пучком дает возможность наблюдения люминесценции даже в образцах средней и высокой степени метамиктности, яркость свечения которых обычно снижена. Данные по ИКЛ циркона при высоких плотностях возбуждения в литературе отсутствуют.

В настоящем разделе проанализированы спектры ИКЛ цирконов различной степени радиационного повреждения; на примере циркона К-618 Бердяушского массива продемонстрировано влияние лабораторного отжига и термовосстановления кристаллической структуры на люминесценцию под действием сильноточного импульсного электронного пучка.

На рис. 4.42 приведены типичные спектры ИКЛ цирконов в видимом спектральном диапазоне, что обусловлено спектральной чувствительностью приемного тракта прибора Клавир. Спектры являются суперпозицией нескольких широких полос в сине-зеленой и желтой областях спектра с максимумами 2.60–2.70 и 2.3 эВ и ряда узких линий с максимумами 2.14 и 2.55 эВ, обладающих тон-

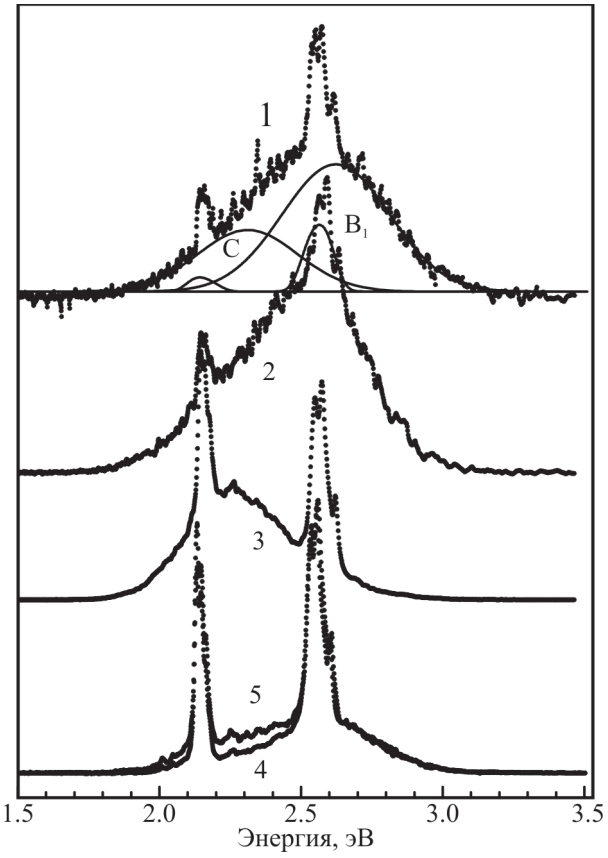


Рис. 4.42. Спектры ИКЛ цирконов К-618 (1), К-653 (2), К-1177 (3) и Z1 (4) в исходном состоянии и после облучения ионами He (5). Линии гауссовой формы – индивидуальные составляющие спектра 1

Fig. 4.42. Pulse cathode luminescence spectra of K-618 (1), K-653 (2), K-1177 (3) and Z1 (4) zircons in initial state and after He irradiation (5)

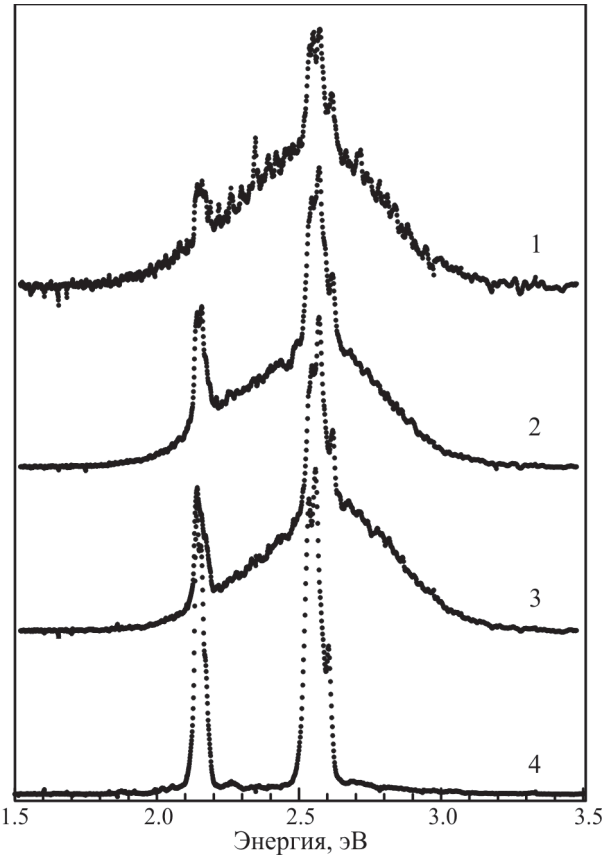


Рис. 4.43. Спектры ИКЛ циркона К-618 в исходном состоянии (1) и после изохронного отжига при температурах 783, 1073 и 1523 К (2–4)

Fig. 4.43. Pulse cathode luminescence spectra of K-618 zircon in initial state (1) and after annealing under 783, 1073 and 1523 K temperatures (2–4)

кой структурой (последние обусловлены f-f переходами примесных ионов Dy^{3+}). Широкие полосы связаны с дефектными фрагментами структуры поврежденного циркона – центрами люминесценции B_1 и С, проявляющимися и на спектрах свечения под действием синхротронного излучения.

В цирконах со средней степенью повреждения (К-618, К-653) преобладает свечение центра B_1, в высококристаллических разностях (К-1177, Z1) более четко выявляется люминесценция центра С. При этом относительная интенсивность свечения центра С в высококристаллическом цирконе Z1 увеличивается после его лабораторного облучения ионами гелия, приводящего к увеличению степени повреждения его структуры.

На рис. 4.43 на примере циркона К-618 представлена динамика изменения спектров ИКЛ при термическом восстановлении структуры минерала в процессе изохронного отжига в течение 15 мин при температурах 423–1523 К. Видно, что при отжиге относительная интенсивность люминесценции центра С, связанного с дефектами кремнекислородной подрешетки, уменьшается, а интенсивность свечения ионов Dy^{3+} растет. При температурах отжига 423–780 К отношение интенсивностей центра С и ионов Dy^{3+} уменьшается, что указывает на протекание процессов упорядочения центров свечения уже на ранних этапах рекристаллизации. При температурах 780 K<T<1000 K отношение этих интенсивностей меняется незначительно; напротив после отжига при температурах выше 1000 Кэто отношение уменьшается более чем на порядок за счет резкого роста свечения примесных ионов Dy^{3+}, обусловленного рекристаллизацией образцов.

Установлено, что кинетика затухания ИКЛ

также достаточно значимо изменяется при отжиге проб, в частности, постоянная времени свечения примесных центров Dy^{3+} увеличивается в процессе отжига в несколько раз и достигает для образца, отожженного при 1523 K, значения порядка 120 мкс, близкого к таковому для затухания фотолюминесценции этих центров в цирконе (Nasdala et al., 2003).

Таким образом, ИКЛ позволяет исследовать процессы преобразования собственных и примесных структурных дефектов, в том числе на ранних стадиях рекристаллизации.

4.9. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным ИК-спектроскопии

Исследованиям в области ИК-спектроскопии цирконов посвящено большое число работ, в частности, для анализа радиационных и термических преобразований структуры минерала (см., например, Nasdala et. al., 2003). Для кристаллического циркона фундаментальные моды колебаний регистрируются в диапазоне 250–1000 $см^{-1}$. В ИК-спектрах выделяются собственные частоты колебаний SiO_4-тетраэдров, активные в средней ИК-области моды $\nu_3(SiO_4)$ (антисимметричные валентные колебания A_{2u} при 980 и E_u при 880 $см^{-1}$) и $\nu_4(SiO_4)$ (антисимметричные деформационные колебания A_{2u} при 606 и E_u при 431 $см^{-1}$), а также моды решеточных колебаний в дальней ИК-области – ниже 400 $см^{-1}$ (Zhang, Salje, 2001). Положение, ширина и интенсивность линий в спектрах чувствительны к примесному составу, содержанию ОН-групп и степени метамиктности образцов. В работе (Woodhead et al., 1991) было показано, что метамиктизация природных цирконов обычно приводит к ослаблению или полному исчезновению решеточных колебаний – полос 312, 384 и 433 $см^{-1}$ (последнюю авторы цитированной работы в отличие от (Zhang, Salje, 2001), относят к решеточным колебаниям), что может быть связано с исчезновением дальнего порядка при больших вариациях длин связей Zr-O и углов Zr-O-Si в радиационно-поврежденной матрице. Собственные колебания тетраэдров – полосы валентных и деформационных колебаний (Woodhead et. al., 1991) обычно сохраняются при метамиктизации, что указывает на сохранение основных особенностей ближнего порядка. Уширение и снижение интенсивности этих полос свидетельствует о снижении симметрии SiO_4-тетраэдров и разупорядочении их ближайшего окружения. В работе (Zhang, Salje, 2001) подчеркивается, что в метамиктных образцах обычно наблюдаются дополнительные пики при 520, 680 и 1100 $см^{-1}$, увеличивающие свою интенсивность с дозой облучения образцов D_α; их природа однозначно не интерпретирована. Кроме того, в области средних доз облучения наблюдается узкий максимум 796 $см^{-1}$, который, по мнению авторов работы (Zhang, Salje, 2001), может быть обусловлен радиационно-индуцированной промежуточной фазой или структурными искажениями в области границ аморфных и кристаллических участков в частично метамиктных образцах. В работе (Вотяков и др., 2000) было показано, что отношение интенсивностей деформационных и валентных колебаний тетраэдров $I(620\ см^{-1})/I(920\ см^{-1})$ практически линейно уменьшается с ростом степени метамиктности образцов.

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния атомного разупорядочения на колебательные спектры циркона на примере природных образцов, различающихся степенью структурного совершенства.

ИК-спектры цирконов в исходном состоянии. Типичные спектры образцов приведены на рис. 4.44. На ИК-спектрах наблюдаются полосы валентных (886–902 и 980–990 $см^{-1}$) и деформационных колебаний (435 и 609–612 $см^{-1}$), малоинтенсивные узкие пики 695, 778–780, 797–800 и 1160 $см^{-1}$, а также полосы 1087 и 518–520 $см^{-1}$, специфические для метамиктных цирконов.

Представляется, что в качестве критерия степени радиационного повреждения может быть использовано отношение интенсивности линий 1100 и 880–900 $см^{-1}$. Соотношение I_{1100}/I_{900} в зависимости от постоянной решетки *c*, определенной рентгенографически, показано на рис. 4.45. Экспериментальные точки данной зависимости хорошо соответствуют

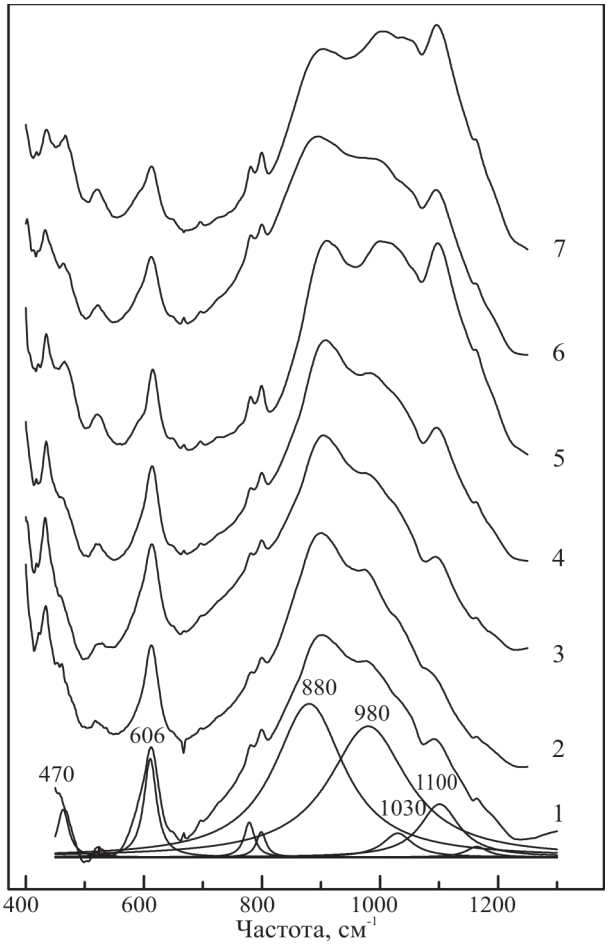


Рис. 4.44. Типичные ИК спектры в области собственных колебаний цирконов различной степени радиационного повреждения К-1177 (1), Бл-2 (2), 94с (3), К-1137 (4), 98с (5), К-618 (6), К-1251 (7). Линии – индивидуальные гауссовы составляющие спектра 1 с указанием максимумов основных линий

Fig. 4.44. IR-spectra of K-1177 (1), Bl-2 (2), 94c (3), K-1137 (4), 98c (5), K-618 (6), K-1251 (7) zircons with different radiation damage degree

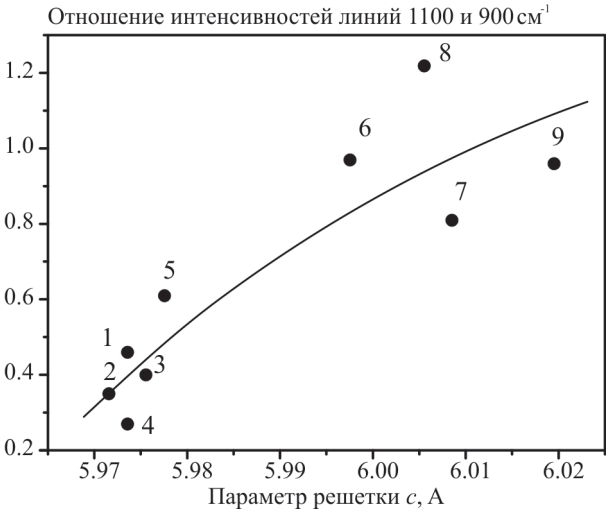


Рис. 4.45. Соотношение интенсивностей линий 1100 см$^{-1}$ и 880–900 см$^{-1}$ в ИК-спектрах значения постоянной решетки *c* циркона различной степени радиационного повреждения Z1 (1), Бл-2 (2), 94с (3), К-1137 (4), К-1177 (5), К-251 (6), К-618 (7), К-653 (8), К-1098 (9)

Fig. 4.45. The intensity ratio of IR-lines 1100 см$^{-1}$ and 880–900 cm^{-1} vs. lattice constant *c* in zircons with different radiation damage degree

тренду изменения постоянных решетки циркона с ростом степени повреждения. Для образцов низкой степени повреждения, радиационное расширение объема элементарной ячейки которых $\Delta V<0.3\%$ ($D_\alpha<\sim10^{18}$ α-расп./г), соотношение I_{1100}/I_{900} не превышает 0.7; для образцов средней степени повреждения с $\Delta V=1.3–1.4\%$ ($\sim 2.0\cdot10^{18}$ α-расп./г) значение $I_{1100}/I_{900}=0.8 – 1.2$.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии цирконы К-1251, К-618, К-653, К-1098 наиболее повреждены, обладают наименьшей К-1137, К-1177; 94с; Бл-2; Z1. Критерием повреждения может служить соотношение интенсивностей линий 1100 см$^{-1}$ и 880–900 см$^{-1}$ в ИК спектрах образцов. Критерий является интегральным (соотношение линий определяется количеством соответствующих структурных фрагментов в среднем по образцу); для структурно гетерогенных цирконов он может отражать соотношение кристаллической и аморфизованной фаз.

ИК-спектры цирконов после отжига. Исследовано изменение ИК спектров в процессе изохронного отжига образцов средней степени радиационного повреждения. В процессе лабораторного отжига ИК спектры образцов закономерно изменяются: происходит увеличение интенсивности и сужение полос валентных и деформационных колебаний, а также уменьшение интенсивности полос, специфических для метамиктных областей; указанные изменения немонотонны (рис. 4.46).

На рис. 4.47 показаны интенсивности отдельных полос колебаний в процессе отжига. На начальных стадиях отжига (при $T<\sim700$ K) интенсивности валентных и деформационных колебаний SiO_4 тетраэдров практически постоянны; при $T>\sim700$ K они увеличиваются, что может быть связано с увеличением кристаллической фракции в образце и/или росте степени упорядочения минерала. Этот результат

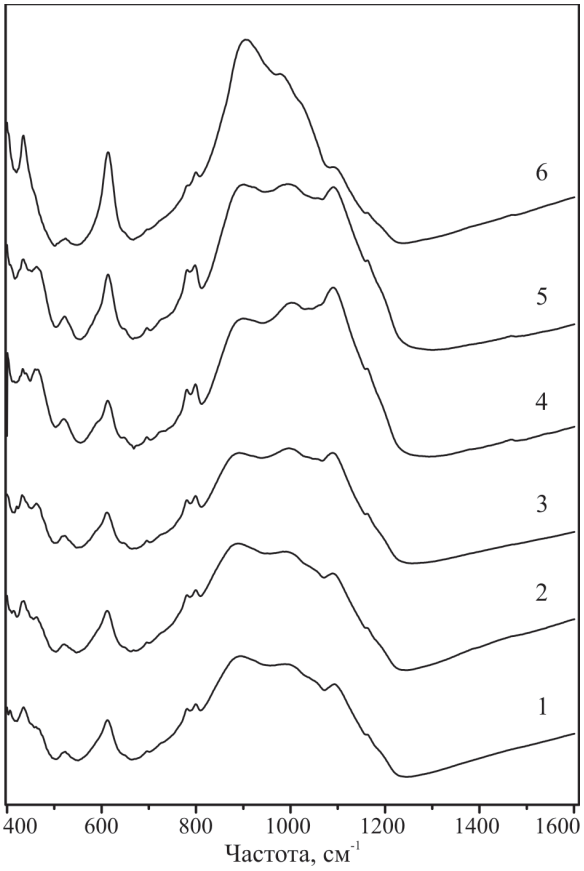


Рис. 4.46. ИК спектры образца циркона К-618 в исходном состоянии (1) и в процессе изохронного отжига на воздухе при температурах 423, 523, 773, 1003, 1523 К (2–6)

Fig. 4.46. IR-spectra of K-618 zircon in initial state (1) and after annealing under 423, 523, 773, 1003, 1523 K temperatures (2–6)

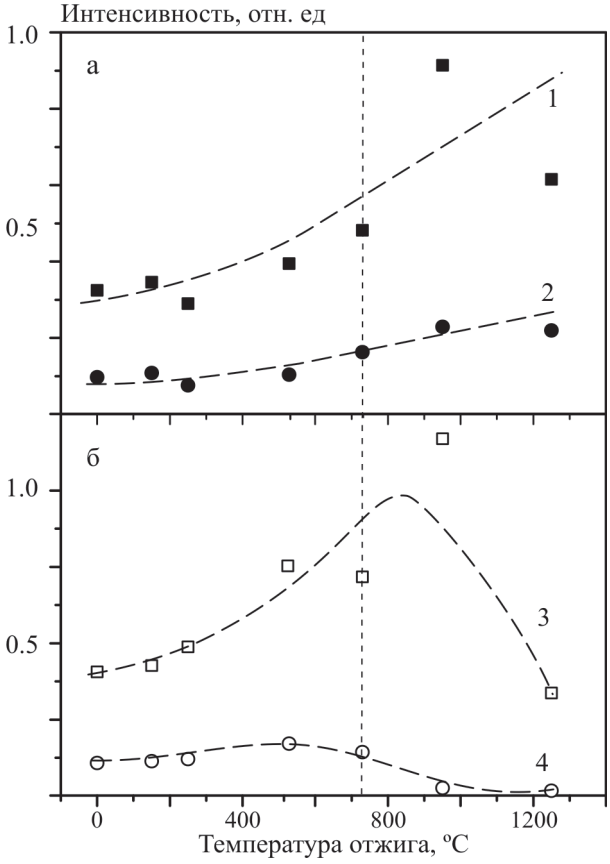


Рис. 4.47. Зависимость интенсивности полос в ИК-спектрах циркона К-618 от температуры его отжига. А – валентные и деформационные колебания SiO_4-тетраэдров (1, 2 – полосы 886–902 и 609–612 см$^{-1}$); б – колебания, связанные с аморфными областями (3, 4 – полосы 1087 и 518–520 см$^{-1}$). Интенсивности нормированы на поглощение в области 1250 см$^{-1}$

Fig. 4.47. IR-line intensity in K-618 zircon vs. annealing temperature

согласуется с рентгенографическими данными. Напротив, для полос ~1100 и 520 см$^{-1}$, специфических для метамиктных областей, зафиксировано их возрастание на начальных стадиях отжига (при T<~700 K), когда какие-либо преобразования структуры рентгенографически еще не наблюдаются; затем интенсивности этих полос уменьшаются и достигают минимума в образце, отожженном при 1523 K. Можно предполагать, что на начальных стадиях отжига происходят определенные структурные преобразования в аморфизованных участках цирконовой матрицы; в частности, в них возможен рост степени неупорядоченности, связанный с дегидратацией образцов при данных температурах. Полученный результат согласуется с данными рентгенографии и ЭПР. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о многостадийности процесса рекристаллизации и указывают на протекание структурных изменений в аморфизованных областях циркона на ранних стадиях рекристаллизации.

В целом полученные результаты согласуются с представлениями о многостадийном характере рекристаллизации циркона: по данным ИК-спектроскопии, которая несет информацию о структуре ближнего и среднего порядка в минерале (в отличие от ренгеновской дифракции – метода изучения дальнего порядка), определенные структурные преобразования радиационно-поврежденного циркона имеют место уже на ранних стадиях отжига; можно предполагать их связь с разупорядочением аморфной фракции минерала.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. В настоящем разделе выполнены комплексные исследования микроструктуры и спектроскопических свойств серии природных цирконов различного генезиса; по данным рентгеновских дифракционных исследований порошковых проб определена степень их радиационного повреждения; изучены закономерности термического восстановления кристаллической структуры цирконов; показано, что в ряде образцов структурная перестройка при отжигах обусловлена процессами дегидратации. Методом РФЭ-спектроскопии обнаружены изменения электронной структуры и характеристик химической связи в радиационно-поврежденных образцах; показано, что атомное разупорядочение наиболее значимо проявляется в спектрах остовных O1s состояний и валентной полосы, в частности, в радиационно-поврежденных пробах обнаружен не характерный для циркона тип атомов О, близкий по спектроскопическим параметрам к таковым у атомов О в структуре кварца; с учетом данных компьютерного моделирования сделан вывод о том, что наблюдаемые изменения спектров атомов О в цирконе связаны с начальной стадией полимеризации его структуры при образовании кислородных вакансий. Данные рамановского микрозонда использованы для анализа локального разупорядочения структуры гетерогенных цирконов вследствие автооблучения, а также для определения степени повреждения поверхностных слоев кристаллов после их лабораторного облучения ионами He; полученные результаты определения степени повреждения цирконов при автооблучении сопоставлены с данными оценок накопленной ими радиационной дозы, что позволило сделать вывод о частичном восстановлении структуры ряда образцов в наложенном термальном событии. Полученные результаты рамановского микроанализа структурного повреждения образцов привлечены для оценки перспектив использования метода РЭС для определения структурного состояния гетерогенных цирконов; установлено, что структурно-чувствительным параметром рентгеновских эмиссионных спектров является ширина и форма линии SiK_{β}; выполнена физическая интерпретация наблюдаемого эффекта, состоящая во влиянии на спектр валентной полосы циркона состояния химической связи Si-O. Для исследования преобразования структуры у радиационно-поврежденных образцов на уровне ближнего порядка использован метод ЭПР, а также люминесцентная спектроскопия с селективным возбуждением синхротронным излучением и импульсным электронным пучком высокой плотности; проанализирована природа ряда радиационных парамагнитных центров, обсуждены их структурные модели; показано, что ион-радикал SiO_4^{5-} может быть использован в качестве «зонда» структурных преобразований циркона при радиационной деструкции и термическом восстановлении. Степень повреждения цирконов различного генезиса и стадийность термического восстановления структуры по данным ЭПР сопоставлены с таковыми по данным ИК-спектроскопии; показано, что результаты двух спектроскопических методик позволяют получить близкие материаловедческие выводы, в частности, выявить ранее неизвестные закономерности структурных преобразований циркона на ранних стадиях его отжига. Результаты проведенных исследований позволяют диагностировать структурное состояние цирконов, в том числе с достаточно высоким (до единиц микрон) пространственным разрешением, а также делать выводы об их радиационно-термической истории и степени замкнутости U-Th-Pb-системы, т.е. полученные данные составляют основу для химического микрозондового датирования этого минерала.

ГЛАВА 5. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ, РАСЧЕТЫ СТЕПЕНИ РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ

CHAPTER 5. COMPUTER SIMULATION OF ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF U-Th BEARING MINERALS. ASSESSMENT OF RADIATION DAMAGE DEGREE

Расширение исследований в области химического датирования U-Th-содержащих минералов, интерпретации экспериментальных данных, а также прогнозирования процесса радиационной деструкции минералов сталкивается с необходимостью проведения фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований состава, кристаллохимии и физико-химических свойств минералов-геохронометров как функции условий их образования (преобразования) и возраста. Сложность большинства реальных физико-химических процессов при радиационном разрушении минералов не позволяет решить описанные проблемы исключительно экспериментальным путем. Представляется перспективным использовать для решения этого вопроса расчетные *ab initio* квантовомеханические методы и методы полуэмпирического структурного моделирования.

Цель настоящего раздела работы – компьютерное моделирование атомной и электронной структуры U-Th-содержащих минералов, расчеты степени их радиационного повреждения неэмпирическим спин-поляризованным нерелятивистским методом Xα-дискретного варьирования и методами полуэмпирического структурного моделирования.

Информативность экспериментальных исследований радиационно-разупорядоченных минералов-геохронометров может быть существенно повышена путем детального анализа зависимостей «кристаллохимия минерала – его атомная и электронная структура – свойства» на основе современных методов компьютерного моделирования. К числу подобных методов относятся, в первую очередь, расчетные *ab initio* квантовомеханические методы, в рамках которых наиболее устойчивую структуру и распределение электронов в минерале находят минимизацией энергии взаимодействия электронов и ядер атомов в кристалле путем решения уравнения Шредингера. Среди них выделяют зонные методы расчета, в основе которых лежит свойство идеальной периодичности кристаллов, и квантовохимические методы теории молекул, в которых уравнение Шредингера решается не для всего кристалла, а для его фрагмента – кластера. Достоинством зонных методов расчета является их хорошая применимость для описания свойств твердых тел, обусловленных делокализованными электронными состояниями (структура энергетических зон, электро-, теплопроводность), однако эти методы встречаются с рядом трудностей при моделировании локальных электронных характеристик – эффективных зарядов и особенностей химического связывания в области структурных дефектов (искажений решетки, вакансий, примесей, агрегатов дефектов), локализованных электронных состояний (например, f-состояний РЗЭ), локальных электронных возбуждений и проч. Напротив, кластерные методы позволяют эффективно моделировать локальные электронные свойства и хорошо подходят для описания свойств дефектов, однако для них необходим корректный учет граничных условий; кроме того, кластерные расчеты непригодны для описания делокализованных свойств (например, электронной структуры металлов).

Объекты настоящего исследования – радиационно-разупорядоченные минералы-геохронометры с различными нарушениями пространственной периодичности их структуры – искажениями, радиационными дефектами; для данных минералов характерно и химическое разупоря-

дочение – наличие примесей и образование твердых растворов. Вследствие этого обоснованным представляется выбор кластерного подхода для их моделирования. В настоящей работе расчеты выполнялись неэмпирическим спин-поляризованным нерелятивистским методом Xα-дискретного варьирования (Ellis, Painter, 1970; Averill, Ellis, 1977); часть вычислений, связанных с определением электронного строения тяжелых атомов U и Pu, проводились на основе релятивистской модификации данного метода (Rosen, Ellis, 1975; Adachi, 1977). Указанный метод хорошо зарекомендовал себя для расчетов свойств минералов с ионно-ковалентным типом связи при условии корректных входных данных, описывающих идеальную и нарушенную структуры (см., например, Щапова и др., 2000); он позволяет получать эффективные заряды и характеристики химической связи атомов в минералах, их особенности в дефектных областях по сравнению с идеальным кристаллом, рассчитывать спектроскопические свойства (например, получать теоретические рентгено- и рентгенофотоэлектронные спектры, определять энергии электронных переходов в спектрах оптического поглощения). Обзор возможностей и примеры использования квантовохимических методов для неметаллических соединений можно найти, например, в (Губанов и др., 1984; Ивановский, Швейкин, 2000).

Для определения искажений в минералах, связанных с релаксацией структуры вблизи радиационных и примесных дефектов и с образованием твердых растворов, нами использовано полуэмпирическое структурное моделирование. В данном подходе энергия межатомных взаимодействий в кристалле минимизируется без рассмотрения внутриатомных электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий. Как правило, подобные расчеты проводятся в ионном приближении, в котором кристалл рассматривается как набор дискретных анионов и катионов с фиксированными зарядами, иногда нецелочисленными, а эффекты ковалентности имитируются введением некоторых дополнительных потенциалов взаимодействия. Структурное моделирование имеет большое самостоятельное значение, так как позволяет предсказывать равновесные структуры материалов, рассчитывать их физические характеристики (упругие модули, диэлектрические постоянные, фононные спектры, теплоемкости и проч.), определять структурные и термодинамические свойства твердых растворов, в том числе области их смесимости. Обзор методов и возможностей структурного моделирования можно найти, например, в (Урусов, Еремин, 1999; Еремин, Урусов, 2009).

Ценность результатов расчета структуры и свойств минералов состоит, с одной стороны, в возможности полноценной интерпретации экспериментальных данных и выбора наиболее адекватных кристаллохимических моделей. С другой стороны, расчеты «из первых принципов» имеют и самостоятельное фундаментальное значение, поскольку могут обеспечивать более полную, чем любой экспериментальный метод, информацию о спектре электронных состояний и особенностях химической связи в структурно-несовершенных природных минеральных объектах.

5.1. Компьютерное моделирование в исследованиях кристаллохимии и дефектообразования в U-Th-содержащих минералах

5.1.1. Циркон

В работах (Meis, Gale, 1998; Williford et al., 1998, 1999, 2000; Akhtar, Waseem, 2001) выполнено полуэмпирическое моделирование (программа GULP, Gale, 1997; Gale, Rohl, 2003) структуры циркона и свойств некоторых дефектов в нем, а также обсуждены методические вопросы подбора межатомных потенциалов взаимодействия. Вид и численные параметры потенциалов критически важны для расчета структурных и физических свойств минералов. Во всех цитированных работах для воспроизведения структуры циркона использованы комбинации дальнодействующего кулоновского потенциала притяжения-отталкивания, короткодействующего потенциала Букингема, трехчастичного гармонического деформационного потенциала и потенциала взаимодействия остов-оболочка атома (оболочечная модель). На рис. 5.1

нами приведены результаты расчета постоянных решетки, полученные в цитированных работах в сравнении с экспериментальными данными. Отклонения расчетных параметров *a* и *c* от экспериментальных данных (Robinson et al., 1971), лежащих в области середины поля экспериментальных значений, составляют: δ*a*=-2.5 и δ*c*=5.4 % по данным расчета (Williford et al., 2000), -0.7 и 1.5 %, по (Akhtar, Waseem, 2001), 1.1 и -1.2 % по (Williford et al., 1999) с использованием первого набора потенциалов, а с использованием второго набора δ*a*=-4.5 и δ*c*=7.3 % по (Williford et al., 1999). Для корректного воспроизведения структуры минерала требуется тщательный подбор параметров потенциалов межчастичных взаимодействий.

В работе (Meis, Gale, 1998) выполнены расчеты коэффициентов диффузии U и Pu в структуре циркона. В статьях (Williford et al., 1998, 1999) рассчитаны энергии образования вакансий Zr, Si, and O и энергии активации их диффузии; в (Williford et al., 2000) – энергии образования дефектов замещения Pu^{3+} и Pu^{4+}, а также энергии образования парных дефектов – примесный плутоний+вакансия, в (Saaduone, Leeuw, 2009) – диффузия гелия в цирконе, содержащем примеси U и Pu. В работе (Akhtar, Waseem, 2001) рассчитаны энергии образования собственных дефектов и дефектов замещения одно-, двух-, трех-, четырех- и пятивалентными катионами; установлено, что все катионы, кроме Al^{3+} предпочитают позицию Zr; для пятивалентных катионов энергетически более выгоден переход в четырехвалентное состояние. Во всех работах для расчета дефектов использовано приближение Мотта-Литлтона (Mott, Littleton, 1938). Энергия образования примесных дефектов (энергию растворения) определялась в соответствии с уравнениями реакций замещения с подстановкой в них рассчитанных значений потенциальной энергии кристалла с дефектом и без него Δ*E*, а также рассчитанных (с тем же набором потенциалов) энергий оксидов. В частности, для определения энергии растворения U в цирконе реакция замещения записывалась в виде: $ZrSiO_4 + UO_2 \Leftrightarrow USiO_4 + ZrO_2$, а энергия растворения – в виде $E_{sol} = \Delta E + E_{ZrO_2} - E_{UO_2}$. Оценки значения E_{sol} у разных авторов несколько различаются, например, для U получены величины E_{sol} = 1.79 (Saaduone, Leeuw, 2009), 0.28 эВ (Akhtar, Waseem, 2001); для Δ*E* получено значение 9.3 эВ (Meis, Gale, 1998).

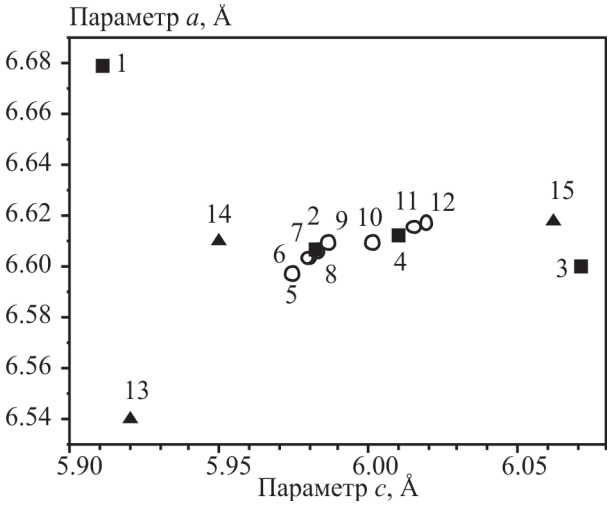


Рис. 5.1. Постоянные решетки циркона по данным полуэмпирического (залитые квадраты), неэмпирического квантовохимического (залитые треугольники) моделирования и эксперимента (незалитые круги). 1 – (Williford et al., 1999, потенциалы G&R); 2 – (Williford et al., 2000), 3 – (Akhtar, Waseem, 2001); 4 – см. результаты расчета в настоящей работе; 5 – (Yu et al., 2001); 6 – Trachenko, 2001); 7 – (Hazen, Finger , 1979); 8 – (Robinson et al., 1971); 9 – (Finch et al., 2001); 10 – Mursic et al., 1992); 11 – (Wyckoff, 1965); 12 – (Rios et al., 2000b); 13 – (Rignanese, et al., 2001); 14 – (Kawamoto et al., 2001); 15 – (Terki et al., 2005)

Fig. 5.1. Zircon lattice constants according to semi-empirical simulation data (squares), *ab initio* simulation data (triangles) and experimental data (circles)

Собственные дефекты (вакансии, внедренные атомы) в цитированных работах рассчитывались в виде заряженных катионных и анионных дефектов. Для заряженных дефектов используются обозначения в соответствии с работой (Kroger, Vink, 1956): V_{Zr}'''', V_{Si}'''' – вакансии катионов Zr и Si с зарядом -4e по сравнению с бездефектным узлом; $V_O^{\cdot\cdot}$ – вакансия аниона O с зарядом +2e по сравнению с бездефектным узлом; $Zr_i^{\cdot\cdot}$, $Si_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ и O_i'' – междоузельные катионы и анион; V_{Zr}, V_{Si}, V_O, Zr_i , Si_i, O_i – нейтральные дефекты. Реакции образования дефектов по Френкелю $Zr_{Фр}$, $Si_{Фр}$, $O_{Фр}$ (вакансия с междоузельным атомом) могут быть записаны в виде:

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Zr}'''' + Zr_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Si}'''' + Si_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_O'''' + O_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

В частности, энергия образования циркониевого дефекта по Френкелю рассчитывалась как

$E_{Zr\Phi p} = (\Delta E(V_{Zr}'''') + \Delta E(Zr_i''''))/2$. Для дефектов по Шоттки (вакансий атомов) реакции образования могут быть записаны в виде:

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Zr}'''' + 2V_O^{\cdot\cdot} + ZrO_2,$$

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Si}'''' + 2V_O^{\cdot\cdot} + SiO_2,$$

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Zr}'''' + V_{Si}'''' + 4V_O^{\cdot\cdot} + ZrSiO_4.$$

В частности, энергия образования дефекта $ZrSiO_4$ по Шоттки находилась как $E_{ш} = (\Delta E(V_{Zr}'''') + \Delta E(V_{Si}'''') + \Delta E(V_O^{\cdot\cdot}) + E_{ZrSiO_4})/6$, здесь величина E_{ZrSiO_4} – отрицательна. В табл. 5.1 представлены результаты атомистических расчетов значений энергии образования собственных дефектов и их сопоставление с данными неэмпирического зонного и молекулярно-динамического моделирования. Видно, что по оценкам в рамках разных подходов значения энергии образования дефектов существенно варьируют. Общим выводом для всех расчетов является то, что из всех значений энергия образования вакансий атомов О – самая минимальная. В работе (Williford, 1998) показано, что результаты атомистического моделирования вакансий могут быть использованы для оценок пороговой энергии смещения атомов E_d, ключевой величины для оценки степени радиационного повреждения материала.

Неэмпирические зонные расчеты атомного и электронного строения кристаллического циркона с использованием теории функционала плотности (DFT) выполнялись в работах (Crocombette, Ghaleb, 1998; Balan et al., 2001; Guittet et al., 2001; Rignanese et al., 2001; Kawamoto et al., 2001; Farnan et al., 2003; Du et al., 2011). Совпадение рассчитанных и экспериментальных параметров решетки кристаллического циркона (см. рис. 5.1) лежит в пределах 1.5 % (Crocombette, Ghaleb, 1998; Balan et al., 2001; Rignanese et al., 2001; Kawamoto et al., 2001; Farnan et al., 2003).

Таблица 5.1. Расчетные энергии образования собственных дефектов в цирконе по данным разных авторов

Table 5.1. Calculated energy of intrinsic defects formation in zircon according to different authors

№	Дефект	Энергия, эВ, по данным*							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	V''''_{Zr}	85.48	79.32	83.36	79.3			-	-
	V_{Zr}	-	-	-	-			5.9	7.7
2	V''''_{Si}	109.95	105.18	105.74	102.4			-	-
	V_{Si}	-	-	-	-			5.8	7.8
3	$V^{\cdot\cdot}_{O}$	24.44	27.33	21.05	22.4			-	-
	V_{O}	-	-	-	-			5.6	6.4
4	$Zr_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	-54.33	-	-				-	-
	Zr_i	-						18.0	17.1
5	$Si_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	-82.12	-	-				-	-
	Si_i	-						17.0	15.6
6	O_i''	-11.83	-14.28	-14.43				-	-
	O_i	-	-	-				1.7	1.7
7	$Zr_{Фр}$	15.58	-	-	9.4	31.7	36.3	24.0	13.2
8	$Si_{Фр}$	13.91	-	-		24.3	33.3	22.9	10.7
9	$O_{Фр}$	6.3	6.53**	3.31**	8.2	9.0	14.1	7.3	7.6

Примечание. * – I–VI – результаты расчета заряженных дефектов: I – атомистическое моделирование, согласно (Akhtar, Waseem, 2001), II – атомистическое моделирование с потенциалами G&R (Williford, 1999), III – атомистическое моделирование с потенциалами H&C (Williford, 1999), IV – атомистическое моделирование (Meis, Gale, 1998), V – молекулярная динамика (Park et al., 2001), VI – атомистическое моделирование (Crocombette, 1999); VII-VIII – результаты расчета нейтральных дефектов *ab initio* DFT LDA (Crocombette, 1999; Pruneda, Artacho, 2005); ** – результаты расчета энергии Френкеля, выполненного в настоящей работе.

В работе (Rignanese et al., 2001) с использованием программного пакета ABINIT (метод DFT, приближение локальной плотности LDA – local density approximation) исследованы структурные, электронные, динамические и диэлектрические свойства циркона, а также рассмотрены вопросы перспективности его применения в качестве материала электронной техники с высокой диэлектрической постоянной: по оценкам разных авторов (Blumenthal, 1958; Gervais et al., 1973) для циркона величина ε_0 составляет от 10.69 до 12.6. В спектрах плотности электронных состояний (рис. 5.2, а) авторы выделяют 4 группы валентных зон; три из них имеют очень малую ширину вследствие малой гибридизации электронных состояний: Zr 4s пик – при 47.1, Zr 4p – пик при 25.5 эВ, O 2s пик – в интервале энергий от -18.0 до -16.2 эВ; четвертая зона лежит в интервале от 0 до 8 эВ и имеет преимущественно O 2p природу, ее уширение обусловлено эффектами ковалентного смешивания с орбиталями Si и Zr (все значения приведены при отсчете от потолка валентной зоны). Авторами сделан вывод о смешанном ионно-ковалентном характере химической связи в цирконе.

В работе (Guittet et al., 2001) методом DFT LDA с использованием формализма плоских волн и псевдопотенциала проведены расчеты эффективных зарядов и степени ионности-ковалентности химической связи в $ZrSiO_4$ в сопоставлении с ZrO_2 и SiO_2; расчеты проводились с целью интерпретации данных методики РФЭС и количественного определения степени ионности-ковалентности химической связи в минералах. В качестве характеристики связи использовались значения эффективных зарядов атомов q, которые были получены суммированием зарядовой плотности внутри центрированных на атомах ячеек Вороного (областей, каждая точка которых более близка к данному атому, чем к любому другому; были получены значения для зарядов O, Si, Zr -1.19e, 1.93e, 2.85e в $ZrSiO_4$; для O, Si -1.02e, 2.05e в SiO_2 и для O, Zr -1.38e, 2.76e в ZrO_2. Полученные значения были использованы для расчета величины химического сдвига РФЭ спектров остовных уровней O1*s*, Si 2*p* и Zr 3*d*, показавшие, что в случае атомов O химический сдвиг и эффективный заряд связаны прямой пропорциональной зависимостью, тогда как для атомов Zr и Si необходимо учитывать вклад заряда атомов решетки. Было подтверждено простое эмпирическое правило, устанавливающее закономерности формирования химической связи в сложном оксиде: связь, характеризуемая более высокой степенью ковалентности в простом оксиде (Si-O в SiO_2), в сложном оксиде ($ZrSiO_4$) становится еще более ковалентной, а более ионная связь в простом оксиде (Zr-O в ZrO_2) приобретает еще более ионный характер (Barr, 1991; Урусов, 1987).

Ряд работ (Lucovsky et al., 2001; Rignanese, et al., 2002; Ouyang, Ching, 2004) посвящен теоретическим исследованиям структуры и оптических свойств перспективных для оптоэлектроники неупорядоченных силикатных матриц ZrO_2-SiO_2; рассмотрены модели структуры силикатов с малым содержанием Zr; установлена определяющая роль структурных единиц ZrO_6 в формировании диэлектрической постоянной данных материалов. В публикации (Lucovsky et al., 2001) в рамках представлений о локализованных молекулярных орбиталях показано, что в неупорядоченных силикатах ZrO_2-SiO_2 край поглощения связан с переходами с переносом заряда металл-кислород.

В работе (Robertson, 2002) обсуждаются результаты расчетов зонной структуры оксидов с высокой диэлектрической проницаемостью; для $ZrSiO_4$ приведена оценка значения ширины запрещенной зоны 6.5 эВ. Отметим, что экспериментальные данные о ширине запрещенной зоны циркона – важнейшей характеристике оптических свойств прозрачного диэлектрика – неполна и противоречива, данные о влиянии структуры радиационно-поврежденной матрицы на энергии оптических переходов практически отсутствуют, в связи с чем расчеты в этой области имеют первостепенное значение.

В работе (Terki et al., 2005) электронная структура циркона исследована в рамках теории DFT (в приближении обобщенного градиента GGA – generalized gradient approximation, программный пакет WIEN2k, метод FP-LAPW). Закономерности спектров плотности состояний в целом совпадают с рассмотренными выше; однако авторы подчеркивают большую роль взаимодействий Zr4d и O2p по сравнению с Si3s, 3p и O2p. Зонная структура демонстрирует непрямую запрещенную зону; ее величина составляет 4.72 эВ, что совпадает с данными других зонных расчетов (см. например, Kawamoto et al., 2001), но превышает имеющиеся эксперимен-

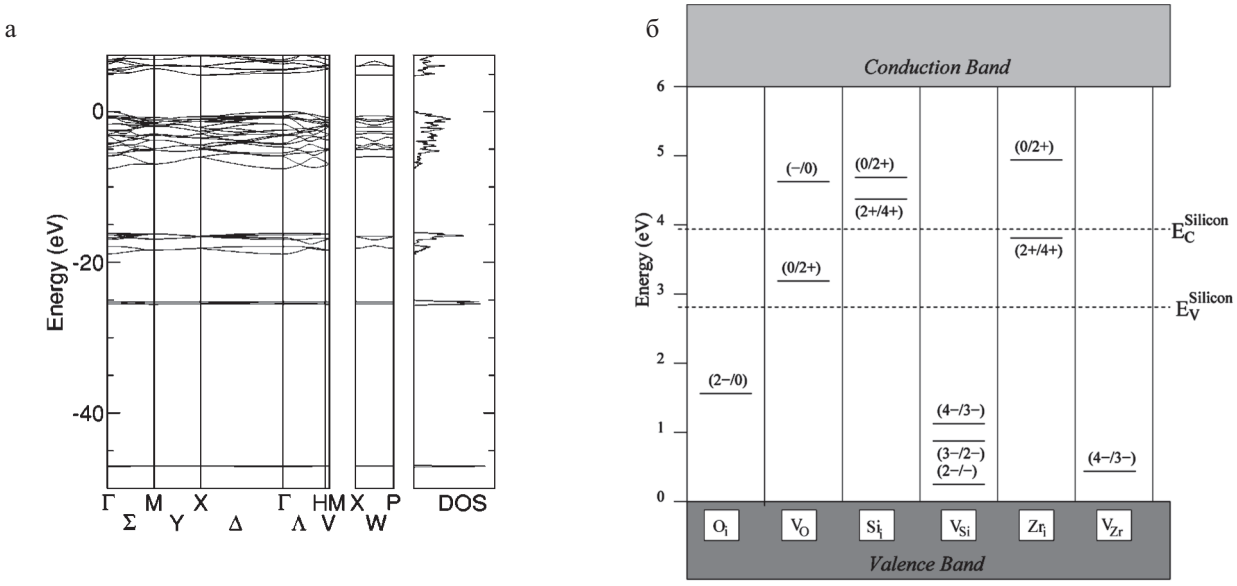


Рис. 5.2. Зонная структура (слева) и плотность электронных состояний (справа) $ZrSiO_4$. Уровень Ферми установлен на уровне потолка валентной зоны (Rignanese et al., 2001) (а). Диаграмма энергетических уровней дефектов в цирконе в различном зарядовом состоянии относительно краев валентной зоны и зоны проводимости кремния (Pruneda, Artacho, 2005) (б)

Fig. 5.2. Electronic band structure and density of states for $ZrSiO_4$. The Fermi level is aligned to the top of the valence band (Rignanese et al., 2001) (a). Energy level diagram showing the defect levels in $ZrSiO_4$, and the reference of conduction and valence band edges of silicon (Pruneda, Artacho, 2005) (б)

тальные значения; последнее может быть следствием использованного GGA-приближения. На основе выполненных расчетов в модели квазигармонической модели Дебая определены термические свойства циркона: коэффициент его термического расширения, теплопроводность и теплоемкость. Аналогичные результаты расчета цикрона с использованием получены в (Шеин, Ивановский, 2011).

В работе (Du et al., 2011) методом DFT изучена электронная структура кристаллического циркона и его фазы высокого давления. Важным методическим результатом данной работы является сопоставление корректности приближений локальной плотности LDA (local density approximation) и обобщенного градиента GGA (generalized gradient approximation) для моделирования циркона; показано, что функционал в форме LDA дает лучшее описание равновесной структуры и упругих модулей, тогда как GGA более корректно предсказывает фазовый переход. Изучено влияние температуры на фазовый переход и термомеханические свойства – теплоемкость, упругие модули; при этом для учета энтропийного вклада в свободную энергию использована квазигармоническая модель Дебая.

В работе (Balan et al., 2003) предпринято моделирование структуры аморфного циркона методом CPMD – *ab initio* молекулярной динамики при постоянном объеме (Car, Parrinello, 1985) с использованием теории DFT (приближение GGA). Моделирование проводилось для случаев молярного объема, соответствующих кристаллическому и метамиктному циркону. Для аморфной структуры в расчетах получен эффект полимеризации кремнекислородных тетраэдров, согласующийся с экспериментальными фактами уменьшения химического сдвига и уширения ^{29}Si сигнала ЯМР в метамиктном цирконе (Farnan, Salje, 2001); в основе данного эффекта лежит уменьшение ионности связи Si-O с ростом степени полимеризации тетраэдров. Кроме того, выявлено уменьшение координационного числа атомов Zr, что совпадает с данными протяженной тонкой структуры рентеновского поглощения EXAFS в области Zr *K*-края для метамиктного циркона (Farges, Calas, 1991).

Собственные и примесные дефекты моделировались с использованием неэмпирических зонных методов расчета в статьях (Crocombette, 1999; Pruneda, Artacho, 2005; Шеин и др., 2011). В работе (Crocombette, 1999) методом DFT LDA

с использованием формализма плоских волн и псевдопотенциала рассчитаны вакансии и внедренные атомы Zr, Si и O. Вследствие ограниченных компьютерных возможностей авторы цитированной работы использовались для расчета дефектов сверхъячейки малого размера из 24 и 48 атомов; погрешность расчета энергии образования дефектов при этом составляла 0.5 эВ; известно, что большие размеры сверхъячейки при расчете дефектов зонными методами необходимы для снижения нежелательного эффекта их взаимодействия. Установлено, что релаксация структуры вокруг катионных вакансий затрагивает только первую координационную сферу атомов O, их смещения не превышают 0.2 Å. Напротив, вокруг кислородной вакансии десять атомов смещаются на величину более 0.1 Å, причем два из них – на величину более 0.2 Å. Энергия образования дефектов E_X рассчитывалась по формуле: $E_X = E^{N\mp1} - E^N \pm \mu_X$, где $E^{N\mp1}$ – рассчитанная энергия сверхъячейки с дефектом, E^N – рассчитанная энергия сверхъячейки без дефекта, μ_X – химический потенциал дефектного атома; заметим, что задание последнего неоднозначно. Полученные значения приведены в табл. 5.1; сделан вывод о пренебрежимо малой равновесной концентрации всех типов дефектов, кроме внедренных атомов O. Сравнивая результаты расчета дефектов разными методами авторы отмечают, что высокие значения энергии образования дефектов по данным полуэмпирического моделирования могут быть следствием ионного приближения; высказано предположение, что усовершенствованные потенциалы, позволяющие учесть частичный перенос заряда, должны приводить к более корректным результатам.

В работе (Шеин и др., 2011) методом DFT с использованием программы VASP исследовано влияния примесей 3*d* металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni) на электронные свойства $ZrSiO_4$ и закономерности изменения магнитных характеристик материала в зависимости от типа примеси замещения.

Работа (Pruneda, Artacho, 2005) посвящена расчету методом DFT LDA с использованием программы SIESTA влияния собственных дефектов на электронную структуру циркона. Расчеты указывают на то, что наиболее стабильны вакансии и междоузельные атомы O, а также дефекты замещения типа Zr_{Si} и Si_{Zr}. Имеется сильная тенденция ионизации дефектов; для кислородных вакансий и междоузельных атомов получено понижение энергии при захвате дефектом электрона. Получены данные трансформации структуры дефектов при изменении их зарядового состояния; диаграмма энергетических уровней дефектов приведена приведена на рис. 5.2, б. Необходимо отметить, что оценка значений энергетических уровней дефектов в данной работе является весьма приблизительной; ширина запрещенной зоны на рис. 5.2, б также указана приблизительно в соответсвии с экспериментальными данными 6.5 эВ (Robertson, 2002); в расчетах авторами получено значение 5.12 эВ.

Таким образом, анализ литературы свидетельствует о большом интересе к расчетам атомной и электронной структуры циркона и дефектов в нем. В работах по расчетам атомной структуры кристаллического циркона достигнуто удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных параметров как в методах полуэмпирического структурного, так и квантовохимического моделирования; в первом случае результаты сильно зависят от вида межатомных потенциалов. Информация о пространственных и энергетических характеристиках точечных дефектов значительно более противоречива; значения энергии образования дефектов сильно варьируют в работах разных авторов; результаты структурного моделирования, дают более высокие значения энергий по сравнению с *ab initio* методами. Сведения о локальной структуре точечных дефектов немногочисленны, для примесных дефектов таковые практически отутствуют. Мало исследованы вопросы влияния собственных и примесных дефектов на значения постоянных решетки циркона, важные с точки зрения построения моделей разупорядочения. Электронная структура кристаллического циркона изучена достаточно полно; выявлен смешанный ионно-ковалентный характер химической связи, определена структура энергетических зон; однако и в этом случае имеется ряд вопросов, например, о количественной харакеристике ковалентности связи, корректном расчете эффективных зарядов, определении величины запрещенной зоны. Построение схемы уровней дефектов в запрещенной зоне находится на начальном этапе исследований.

5.1.2. Монацит

Атомное и электронное строение фосфатов РЗЭ изучалось в связи с широким применением материалов на их основе в оптоэлектронике, лазерной технике, электрохимии в качестве люминофоров, высокотемпературных ионообменных материалов, лазерных сред, водородных сенсоров, мембран и проч. Имеется большое количество современных спектроскопических исследований данных материалов (см., например, Szczygiel et al., 2007; Gordon et al., 2008), в том числе в наноструктурированном состоянии (Suljoti et al., 2008). Электронное строение ортофосфатов РЗЭ изучено в большой серии публикаций (см., например, Da Silva et al., 2007; Fabris et al., 2005; Kullgren et al., 2010; Pacchioni, 2008); при этом работы, посвященные вопросам структурного моделирования монацита и дефектов в нем, нам неизвестны.

Особенности электронного строения соединений РЗЭ определяются присутствием в электронной оболочке лантаноидов 4f-состояний, которые сильно пространственно локализованы и имеют энергию, близкую к 5d-состояниям; в связи с этим их квантовохимическое изучение является достаточно сложной задачей. В цитированных ыше работах (Da Silva et al., 2007; Fabris et al., 2005; Kullgren et al., 2010; Pacchioni, 2008) отмечаются сложности моделирования электронной структуры $CePO_4$ зонными методами в приближении DFT (LDA, GGA). Методические вопросы применения зонных методов проанализированы в работе (Adelstein et al., 2011); на рис. 5.4 приведено сопоставление экспериментального спектра валентной полосы (данные РФЭС) с теоретическими, полученными авторами данной работы при варьировании режимов расчета. Ранее роль 4f-состояний в формировании химической связи оксидов, фторидов, галогенидов РЗЭ была детально рассмотрена в работах (Губанов и др., 1984; Рыжков и др., 1991а, б). Квантовохимическим моделированием с использованием малых кластеров, состоящих из 10–20 атомов, в цитированных работах было показано, что имеет место ковалентное смешивание Ln4f-O2p состояний; при этом Ln образует в валентной полосе также почти «чистую» 4f –орбиталь. Степень участия 4f –состояний в химической связи уменьшается с увеличением атомного номера лантаноида; в соединениях легких РЗЭ участие 4f –электронов в формированиии химической связи является вторым по величине после основного Ln5d-O2s,2p взаимодействия. Расщепление кристаллическим полем 4f –состояний мало, тогда как спин-поляризационное расщепление может достигать нескольких эВ. В соединениях РЗЭ имеет место гибридизация орбиталей Ln5d-O2s,2p (основное взаимодействие), Ln6s-O2s,2p, Ln6p-O2s,2p, а также гибридизация остовных состояний Ln5p-O2s. Роль релятивистских эффектов в строении валентной полосы соединений лантаноидов невелика, поэтому может использоваться нерелятивистский вариант квантовохимического моделирования (однако релятивисиские эффекты существенны для 5s, 5p уровней). Установлено, что положение и степень заполнения электронной Ln 4f оболочки в большей степени, чем других электронных состояний, чувствительны к особенностям атомной структуры соединений РЗЭ, в частности, к межатомным расстояниям. Оптические свойства соединений РЗЭ определяются переходами с переносом заряда и внутрицентровыми переходами между 4f-подуровнями лантаноида. Первые могут быть определены непосредственно из данных квантовохими-

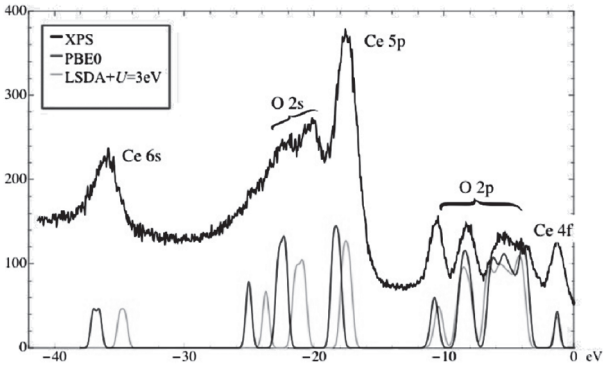


Рис. 5.3. Экспериментальный рентгенофотоэлектронный спектр валентной полосы в $CePO_4$ и расчетные данные, полученные в разных приближениях (Adelstein et al., 2011)

Fig. 5.3. The valence band photoelectron spectra and the calculated partial density of states with Gaussian smearing for the LDA+*U*=3eV and PBE0 functionals. The peaks are labeled from the calculated partial density of states and are supported by known XPS binding energies (Adelstein et al., 2011)

ческих расчетов; для определения вторых необходима информация об энергиях мультиплетов. Показано, что оптические переходы на границах запрещенной зоны связаны с переносом заряда O2p→ Ln5d,6p (~6.5 эВ для соединений La) и O2p→ Ln4f (~4.5 эВ для соединений Eu).

Таким образом, можно констатировать, что моделирование электронной структуры монацита наиболее корректно может быть выполнено в рамках кластерного подхода; представляется, что расчеты «больших» кластеров, состоящих из 70–200 атомов, позволят учесть не только строение редкоземельной, но и фосфорнокислородной подрешетки минерала. Данные об электронном строении природных монацитов нам неизвестны; публикации по расчетам атомной структуры монацитов, их дефектов и радиационных повреждений также отсутствуют.

5.2. Методы моделирования атомной и электронной структуры минералов и расчета степени их радиационного повреждения

В настоящей работе использовались следующие расчетные методы и программы: полуэмпирический метод атомных парных потенциалов, реализованный в компьютерной программе GULP – General Utility Lattice Program (сайт программы http://www.ivec.org/ GULP/; Gale, 2005); неэмпирический спин-поляризованный метод Хартри-Фока-Слэтера в варианте нерелятивистской методики $X\alpha$-дискретного варьирования (Ellis, Painter, 1970; Averill, Ellis, 1977) и ее релятивистской модификации (Rosen, Ellis, 1975; Adachi, 1977). Для расчета степени радиационного повреждения минералов использовался программный продукт SRIM (Ziegler, 1985).

5.2.1. Полуэмпирический метод атомных потенциалов моделирования структуры кристаллов (программа GULP)

Расчеты равновесных структур по программе GULP основаны на представлении кристалла совокупностью точечных ионов, участвующих в дальнодействующих электростатических (кулоновских) и короткодействующих взаимодействиях. В процессе расчета суммарная энергия межатомных взаимодействий минимизируется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки; алгоритм минимизации основан на методе Ньютона-Рафсона, в котором вычисляются первые и вторые производные энергии по координатам. Кулоновские потенциалы притяжения-отталкивания ионов $V_{ij}^{эл}(r_{ij}) = \frac{e^2 Z_i Z_j}{r_{ij}}$ суммируются по всему кристаллу с использованием метода эВальда; короткодействующие взаимодействия записываются обычно в форме потенциала Букингема $V_{ij}^{кор}(r_{ij}) = A_{ij}\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - C_{ij} r_{ij}^{-6}$ и ограничиваются радиусом 6–12 Å. В формулах r_{ij} – расстояние между ионами с зарядами Z_i и Z_j, e – заряд электрона, A_{ij}, ρ_{ij} *и* C_{ij} – эмпирические параметры короткодействующих потенциалов. Первое слагаемое в потенциале Букингема описывает короткодействующее отталкивание атомов, физическая природа которого связана с перекрыванием электронных оболочек соседних атомов, второе слагаемое учитывает притяжение Вандер-Ваальса, связанное с взаимодействием индуцированных диполей электронных оболочек соседних атомов. Для учёта эффектов поляризации ионов O часто используется оболочечная модель (Dick, Overhauser, 1958), в которой анионы представляются суперпозицией заряженных «остова» и «оболочки», связанных друг с другом квадратичным потенциалом взаимодействия $V^{оболоч}(r) = \frac{1}{2}kr^2$; при этом взаимодействия «остова» и «оболочки» с катионами записываются по отдельности. Указанная модель позволяет «остову» и «оболочке» смещаться на расстояние r, в результате чего ионы отклоняются от сферической симметрии и создают локальные дипольные моменты в соответствии с симметрией электростатического поля катионов. Для имитации направленности обычно вводят трехчастичные гармонические деформационные потенциалы $V_{ijk}^{трех}(r) = \frac{1}{2}k_B(\theta - \theta_0)^2$, где k и $k_в$ –

эмпирические силовые постоянные; θ_0 – эмпирические значения углов. Иногда для учета эффектов частичной ковалентности связи вводится потенциал Морзе $V_M(r) = D((1 - e^{-a(r-r_0)})^2 - 1)$.

Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов, могут быть определены путем итерационного сближения («подгонки») расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик моделируемых объектов или, для известных соединений, взяты из обширных библиотек (см., например, http://www.ri.ac.uk/Potentials/). Параметры потенциалов, использованные нами для расчета минералов, приведены в табл. 5.1.

Искажения структуры при вхождении изоморфных примесей и при наличии собственных дефектов рассчитывались в рамках подхода «вложенных сфер» Мотта-Литтлтона (Mott, Littleton, 1938); внутренняя область, непосредственно примыкающая к дефекту, участвует в процедуре минимизации энергии, а внешняя область рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум. При моделировании простых точечных дефектов циркона внутренняя сфера содержала 130 атомов; при моделировании парных дефектов замещения ее размеры увеличивались до 600 атомов.

Собственные и примесные дефекты моделировались в ионном приближении, в частности, рассмотрены вакансии анионов и катионов ($V_O^{\cdot\cdot}$, V_{Zr}'''', V_{Si}''''), а также внедренные (междоузельные) ионы $Zr_i^{\cdot\cdot}$, $Si_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ и O_i''. Твердые растворы моделировались в приближении композиционно-неупорядоченного распределения катионов. Для создания неупорядоченного размещения катионов по позициям кристалла-хозяина использовалась программа BINAR (Еремин и др., 2008). Расчеты проводились для расширенных ячеек (сверхячеек) размером 2×2×4. В основе алгоритма программы BINAR лежит анализ степени неупорядоченности множества случайных конфигураций, полученных размещением атомов в катионной подрешетке кристалла с использованием генератора случайных чисел, и отбраковки конфигураций, не отвечающих критерию неупорядоченности. В качестве такого критерия использовалась сумма квадратов отклонений числа разнородных пар атомов во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона χ^2). В результате определялась конфигурация твердого раствора, в наибольшей степени соответствующая неупорядоченному размещению катионов по позициям.

5.2.2. Квантово-химический кластерный *ab initio* метод X_α-дискретного варьирования для моделирования электронной структуры и характеристик химической связи (программа DVM)

Метод X_α-DVM, как и другие методы квантовой химии, основан на решении уравнения Шредингера для системы микрочастиц $\hat{H}\Phi=E\Phi$ (где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона, включающий в себя операторы кинетической энергии электронов, кинетической энергии ядер, операторы потенциальной энергии взаимодействий ядро-ядро, электрон-ядро и электрон-электрон; Ф – многочастичная волновая функция, Е – энергия системы). В кластерном подходе задача решается для фрагмента структуры исследуемого твердого тела – кластера. Применение ряда приближений, в частности адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера (независимости движения электронов и ядер), одноэлектронного приближения (замены влияния всех электронов системы на движение данного электрона действием некоторого эффективного поля) сводит задачу к решению уравнений Хартри-Фока и отысканию одноэлектронных волновых функций $\psi_i(r_i)$ и соответствующих им уровней энергии ε_i электрона, движущегося в эффективном потенциальном поле. Особенностью метода X_α-дискретного варьирования является применение X_α – приближения Слэтера для вычисления нелокального обменно-корреляционного потенциала, вызывающего основные трудности решения уравнений Хартри-Фока. Это приближение состоит в замене нелокального потенциала локальным средневзвешенным значением обменных потенциалов всех электронов и его вычислении в приближении газа свободных электронов. Обменно-корреляционный потенциал записывается в виде:

$$V_{X_\alpha}^{\uparrow}(r_1) = -3\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho_{\uparrow}(r_1)\right]^{1/3},$$

где $\rho_{\uparrow}(r_1)$ – плотность заряда электронов в точке r_1 со спином $\uparrow$, α – поправочный множитель. В методе используется подход МО ЛКАО –

Таблица 5.2. Параметры межатомных потенциалов для расчетов идеальной структуры, собственных и примесных дефектов и твердых растворов циркона и монацита

Table 5.2. Interatomic potential parameters for calculation of structure, defects and solid solutions of zircon and monazite

Минерал	Потенциал Букингема				Трехчастичный потенциал		Потенциал взаимодействия остов-оболочка		Потенциал Морзе		
	Взаимодействующие ионы	A, эВ	ρ, Å	C, эВ*Å^6	k_B, эВ·рад$^{-2}$	Θ, °	Заряд оболочки, e	k, эВ·Å^2	D, эВ	a, Å^{-2}	r_0, Å
Циркон, коффинит, расчет дефектов*	Si^{4+}–O^{2-}	1283.9073	0.3205	10.6616	2.097 (Si-O-Si)	109.47 (Si-O-Si)	–2.8690 (O)	74.92 (O)	-	-	-
	Zr^{4+}–O^{2-}	1453.8	0.35	0							
	O^{2-}–O^{2-}	22764.0	0.149	27.879							
	P^{5+}–O^{2-}	877.34	0.3594	0							
	Ti^{2+}–O^{2-}	633.3	0.3372	0							
	Hf^{4+}–O^{2-}	1454.6	0.3500	0							
	Eu^{2+}–O^{2-}	665.2	0.3949	0							
	Tb^{4+}–O^{2-}	905.3	0.3949	0							
	Th^{4+}–O^{2-}	1144.6	0.3949	0							
	U^{4+}–O^{2-}	1055.0	0.3949	0							
	Y^{3+}–O^{2-}	1345.1	0.3491	0							
	Nd^{3+}–O^{2-}	1379.9	0.3601	0							
	Eu^{3+}–O^{2-}	1358.0	0.3556	0							
	Gd^{3+}–O^{2-}	1336.8	0.3551	0							
	Ho^{3+}–O^{2-}	1350.2	0.3487	0							
	Yb^{3+}–O^{2-}	1309.6	0.3462	0							
	Pu^{3+}–O^{2-}	1376.2	0.3593	0							
	La^{3+}–O^{2-}	1439.7	0.3651	0							
	Ce^{4+}–O^{2-}	1017.4	0.3949	0							
Циркон – коффинит, расчет твердых растворов**	$Si^{2.2+}$–$O^{1.25-}$	301	0.318	0	1.09724 (Si-O-Si)	109.47 (Si-O-Si)	-	-	1.45 (Zr-Si) 0.83 (U-Si)	1.85 (Zr-Si) 1.85 (U-Si)	2.5 (Zr-Si) 2.3 (Zr-Si)
	$Zr^{2.8+}$–$O^{1.25-}$	1139.9	0.315	0							
	$O^{1.25-}$–$O^{1.25-}$	4048.394	0.27047	0							
	$U^{2.8+}$–$O^{1.25-}$	1638.3	0.319	0							
Монацит*, **	P^{5+}–O^{2-}	877.34	0.3594	0	-	-	–2.8690 (O)	74.92 (O)	-	-	-
	Ce^{3+}–O^{2-}	3096.1	0.31761	0							
	O^{2-}–O^{2-}	22764.0	0.149	27.879							
	U^{4+}–O^{2-}	1055.0	0.3949	0							
	Th^{4+}–O^{2-}	1144.6	0.3949	0							
	Ca^{2+}–O^{2-}	1227.7	0.33720	0							

Примечание. * – параметры потенциала согласно данным библиотек (Catlow, 1992; Lewis, Catlow, 1985); ** – параметры потенциала, полученные в настоящей работе путем итерационного сближения расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик моделируемых объектов.

представление волновых функций ψ_i электрона в кластере (молекулярных орбиталей – МО) в виде линейной комбинации атомных функций (орбиталей – АО):

$$\psi_i = \sum_p^m C_{pi}\chi_p,$$

где χ_p – атомные орбитали, получаемые численным решением уравнений Хартри-Фока-Слэтера для свободных атомов, C_{pi} – варьируемые коэффициенты; суммирование производится по всем атомным орбиталям всех атомов рассматриваемой системы (m – полное число функций базиса).

Характерной особенностью метода $X\alpha$-дискретного варьирования является вычисление матричных элементов матрицы гамильтониана H_{pq} и интегралов перекрывания S_{pq} не путем численного трехмерного интегрирования во всем пространстве, а расчетом значений взвешенной суммы по дискретному набору распределенных в пространстве кластера точек r_k:

$$H_{pq} = \sum_k^N \omega(r_k)\Psi_p^*(r_k)\cdot\{-\nabla^2/2 + V_C + V_{X\alpha}\}\Psi_q(r_k);$$

$$S_{pq} = \sum_k^N \omega(r_k)\Psi_p^*(r_k)\cdot\Psi_q(r_k),$$

где $k = 1,\ldots N$ – число точек в пространстве, $\omega(r_k)$ – весовая функция, характеризующая объем пространства, приходящийся на точку k. Расчеты производятся обычно для нескольких тысяч точек кластера, при этом в процессе самосогласования достигается точность вычисления значений энергии одноэлектронных состояний ~0.01 эВ.

Самосогласование проводится по зарядам и конфигурациям итерационным методом. Полученные на данной итерации значения коэффициентов разложения МО ε_i и величины собственных значений энергии МО ε_i позволяют рассчитать полную плотность состояний $\rho(r)$ и провести анализ орбитальных заселенностей n_i, которые используются для вычисления нового распределения электронного заряда и его потенциала в следующем цикле итерационной процедуры. Критерием достижения самосогласования является неизменность заселенностей атомных орбиталей в соседних итерационных циклах.

Результатом расчетной процедуры является получение самосогласованного набора собственных значений ε_i и коэффициентов C_{iq} в разложении собственных функций ψ_I. Указанные величины содержат информацию об электронном строении и параметрах химической связи кластера. Коэффициенты C_{iq} могут быть использованы для расчета парциальных вкладов АО и их перекрываний в МО кластера. Заселенность МО может быть представлена в виде:

$$n_i = n_i\sum_p^m C_{pi}^2 + n_i\sum_p^m\sum_{q\neq p}^m C_{pi}^* C_{qi} S_{pq},$$

где C_{pi}^2 – вклады базисных функций χ_p, $(C_{qi}^* C_{pi} S_{pq} + C_{pi}^* C_{qi} S_{qp})$ – вкладов заселенностей перекрывания функций χ_p и χ_q. Заселенность АО $Q_p = \sum_i n_i C_{ip}^2$ (суммарное число электронов, приходящееся на АО χ_p во всех МО) может быть использована для характеристики участия этой АО в образовании химической связи. Просуммировав значения Q_p по всем АО данного атома, можно получить число локализованных на нем электронов. Аналогично можно рассчитать суммарную заселенность области перекрывания двух атомов, а также суммарные заселенности перекрывания тех или иных АО. Перечисленные величины содержат информацию о степени ионности-ковалентности химической связи атомов в кластере.

Знание коэффициентов разложения C_{iq} и, тем самым, вида одноэлектронных МО, позволяет рассчитать плотность вероятности нахождения электрона в каждой точке пространства – пространственное распределение электрического заряда:

$$P(r) = \sum_i n_i P_i(r) = \sum_i n_i |\psi_i|^2,$$

где $P_i(r)$ – электронная плотность в данной точке на i-ой МО. Пространственное распределение заряда в кластере служит наглядной иллюстрацией особенностей химической связи атомов кластера и их изменений при нарушении ближнего порядка.

Эффективные заряды атомов кластера рассчитывают интегрированием пространственного распределения электронной плотности вокруг каждого атома в кластере по области пространства, граница которой проходит по точкам минимума электронной плотности. Процедура определения принадлежности точки пространства к тому или иному атому основана на сравнении пространственных производных электронной плотности по направлениям на 8–10 ближайших атомов к данной точке (Рыжков, 1998).

Полученные в расчете энергетические дискретные диаграммы МО $n_i(\varepsilon_i)$ пересчитывают в кривые плотности электронных состояний $P(\varepsilon) = \sum_i P_i(\varepsilon)$, где функции $P_i(\varepsilon)$ получают обычно гауссовым размытием по энергии всех

МО кластера:

$$P_i(\varepsilon) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{2\sigma}\right),$$

где σ – параметр размытия (обычно 0.01–0.05 Ридберг). Плотность состояний, с учетом эффективных сечений фотоионизации, может быть сопоставлена с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами твердых тел. Спектры парциальных плотностей состояний (например, O2p кислорода, Fe3d железа и т.п.) могут быть сопоставлены с рентгеновскими спектрами эмиссии и поглощения.

Самосогласованный кластерный метод X_α-DVM детально описан в работах (Ellis, Painter, 1970; Averill, Ellis, 1977; Губанов и др., 1984); в наших расчетах использована, в основном, нерелятивистская версия, в основе которой лежит текст программы, предоставленный Институту химии твердого тела УрО РАН Д. Эллисом, профессором Северо-западного университета (г. Эванстон, США), в 1979 году; за прошедшие 30 лет возможности программы существенно расширены сотрудниками Института химии В.А. Губановым, А.Л. Ивановским, М.В. Рыжковым, С.П. Фрейдманом, Д.Л. Новиковым и др.. Приближения нерелятивистского метода Xα-дискретного варьирования и режимы расчета применительно к моделированию дефектов в минералах с ионно-ковалентным типом химической связи описаны нами в (Щапова и др., 2000). Для расчета примесей U, Th и Pu в минералах использована оригинальная программа М.В. Рыжкова, реализующая релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) (Rosen, Ellis, 1975; Adachi, 1977).

5.2.3. Метод расчета радиационного повреждения материалов (программа SRIM)

Моделирование радиационного повреждения минералов циркона и монацита проводилось нами с использованием программы SRIM (Stopping and range of ions in matter) версии 2008 (Ziegler et al., 1985). В ней задача о прохождении частиц сквозь вещество решается на основе метода Монте-Карло (метода статистических испытаний), который состоит в последовательном моделировании случайных, независимых друг от друга соударений налетающей частицы и атомов мишени. При этом реализуется большая совокупность таких событий, а конечные величины определяются путем соотношения вероятностей тех или иных исходов статистических испытаний. Задача решается на основе приближения бинарных атомных столкновений (binary collision approximation – BCA, Eckstein, 1991; Robinson, 1994), в котором столкновения описываются рассеивающим потенциалом:

$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$, где $\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$ – «универсальная» экранирующая функция;

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = \sum_{i=1}^{4} A_i \exp\left[-B_i\left(\frac{r}{a}\right)\right],$$

A_j и B_j – эмпирические константы, имеющиеся для всех комбинаций налетающая частица-мишень,

$a = \frac{0.8854 a_{Bohr}}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}$ – длина экранирования.

Подстановка V(r) в выражение для классического интеграла рассеяния θ дает:

$$\theta = \pi - 2\int_{p/a}^{\infty} \frac{(p/a)dX}{X^2\left[1 - \frac{1}{X}\cdot\frac{\Phi(X)}{\varepsilon} - \frac{(p/a)^2}{X^2}\right]^{1/2}},$$

где X=r/a и p/a – приведенные расстояние и прицельный параметр. Таким образом, классический интеграл рассеяния θ становится функцией кинетической энергии частицы ε и значения p/a, вычисляемых методом Монте-Карло: $\varepsilon = \frac{E_{CO}}{(Z_1 Z_2 e^2/a)}$, где $E_{CO} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}E$, а E – энергия налетающей частицы. Энергия T, передаваемая атому мишени налетающей частицей в процессе рассеивания, рассчитывается как:

$$\frac{T}{E} = \frac{1}{2}\Lambda(1 - \cos\theta) = \Lambda\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \\ = \frac{\Lambda}{4}\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^2\varphi^2 = \frac{m_1}{m_2}\varphi^2,$$

где $\varphi = \frac{\theta}{1 + m_1/m_2}$ – угол рассеяния. Столкновение происходит, если угол между направлениями движения налетающей частицы до и после рассеивания на атоме мишени изменяется более чем на 5 °. Величина длины пробега частицы находится как:

$$L = \frac{(0.09)^2(1 + m_1/m_2)^2}{8\pi a^2 N}\left[\int_0^{\infty}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\left(\frac{p}{a}\right)d\left(\frac{p}{a}\right)\right]^{-1}.$$

Параметр p определяется из выражения:

$$p = \left(\frac{-\ln(1 - w)}{\pi LN}\right)^{1/2},$$

где w – случайное число в диапазоне от 0 до 1.

Программа SRIM позволяет выполнять корректные оценки степени радиационного повреждения различных материалов, в том числе и минералов, особенно в случае взаимодействия с ними легких частиц высоких энергий, в частности, α-частиц. Приближение BCA имеет ограничения для тяжелых ионов, поскольку не учитывает коллективные смещения атомов (прямую аморфизацию вещества), а также динамику накопления повреждений – рекомбинацию дефектов и перекрытие каскадов.

Входными параметрами для расчета являются масса и кинетическая энергия налетающих частиц, а также данные об атомах, составляющих вещество мишени, а также плотность мишени; значения пороговой энергии смещения атомов E_d; значения кристаллической энергии их связи; значения поверхностной энергия связи атомов мишени (при расчетах эфектов ее поверхностного «распыления»). При этом в программе не учитывается структура вещества мишени и анизотропия радиационных повреждений; также все участвующие частицы считаются электрически нейтральными, в частности, двукратно ионизированные ионы He, возникающие при α-распаде, рассматриваются как атомы He. В результате расчетов могут быть получены оценки глубины проникновения частиц и профиль их распределения в мишени; пространственное распределение потерь энергии на ионизацию вещества и возбуждение тепловых колебаний; распределение плотности вакансий по глубине; общее число вакансий, образуемых одной налетающей частицей и др. Несмотря на отмеченные приближения и ограничения, с помощью программы получены результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными, в частности, для минерала циркона (см., например, Ewing, 2003).

При расчетах повреждения циркона и монацита α-частицами и тяжелыми ядрами отдачи нами использованы параметры мишени и налетающих частиц, приведенные в табл. 5.3.

Табл. 5.3. Параметры мишени и налетающих частиц, использованные в расчетах радиационного повреждения минералов

Table. 5.3. Target and incident particle parameters used for radiation damage calculations

№	Параметры мишени и налетающих частиц	Значение для минералов	
		Циркон, твердый раствор циркон-коффинит	Монацит (Ce)
1	Плотность, г/см^3	4.68 (циркон); 4.684, 4.692, 4.705, 4.711, 4.720* (циркон-коффинит состава x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10)	5.26
2	Пороговые энергии смещения атомов, эВ	75.7 (Zr)* 75.6 (Si)* 24.7 (O)* (U)*	30.7 (O)* 123.7 (P)* 35.3 (Ce)*
3	Энергия связи атомов в решетке, эВ	3 (Zr)** 2 (Si)** 3 (O)** 3 (U)**	3 (O)** 3 (P)** 3 (Ce)**
4	Налетающие частицы; энергия, МэВ	Атомы He***, 5.5	Атомы He, 8.784–3.954 Ядра отдачи 0.169–0.069
5	Количество частиц, шт	3000	3000

Примечание. * – результаты, полученные в настоящей работе методом полуэмпирического структурного моделирования для циркона и твердых растворов циркон-коффинит $U_xZr_{1-x}SiO_4$ (x=0–1); ** – параметры, заложенные в программе SRIM; *** – облучение α-частицами моделируется облучением атомами He.

5.3. Моделирование атомной и электронной структуры циркона: высококристаллический циркон, примесные и собственные дефекты, твердые растворы циркон-коффинит

5.3.1. Атомная структура кристаллического циркона по данным полуэмпирического моделирования*

Расчет структуры кристаллического циркона выполнен с целью определения адекватности двух наборов межатомных потенциалов (см. табл. 5.2) и возможности их использования в последующем при расчетах структурных дефектов (набор межатомных потенциалов и расчет I) и твердых растворов (набор межатомных потенциалов и расчет II). Моделирование проводилось для циркона (пространственная группа $I4_1/amd$, тетрагональная сингония).

Таблица 5.4. Расчетные и экспериментальные структурные характеристики циркона

Table 5.4. Calculated and experimental structure characteristics of zircon

№	Характеристика структуры	Значение		
		Расчет I	Расчет II	Эксп.**
1	*a,* Å	6.501	6.613	6.607
2	*c,* Å	6.157	6.012	5.982
3	Объем V, Å^3	260.23	262.89	261.12
4	Плотность г/см^3	4.68	4.63	4.6–4.7
5	Расстояние Zr-Si, Å	3.078	3.006	2.991
6	Расстояние* Zr -O^c, Å	2.099	2.133	2.13
7	Расстояние* Zr -O^e, Å	2.305	2.371	2.269
8	Расстояние Si-O, Å	1.63	1.581	1.622
9		2.392	2.476	2.43
10		2.551	2.674	2.494
11	Расстояния O-O$_i$, Å	2.787	2.633	2.752
12		2.832	2.841	2.842
13		3.031	3.105	3.071

Примечание. * – Zr-O^e – удлиненное и Zr-O^c – укороченное расстояние Zr-O (Rios et al., 2000); ** – экспериментальные данные согласно (Robinson, 1971).

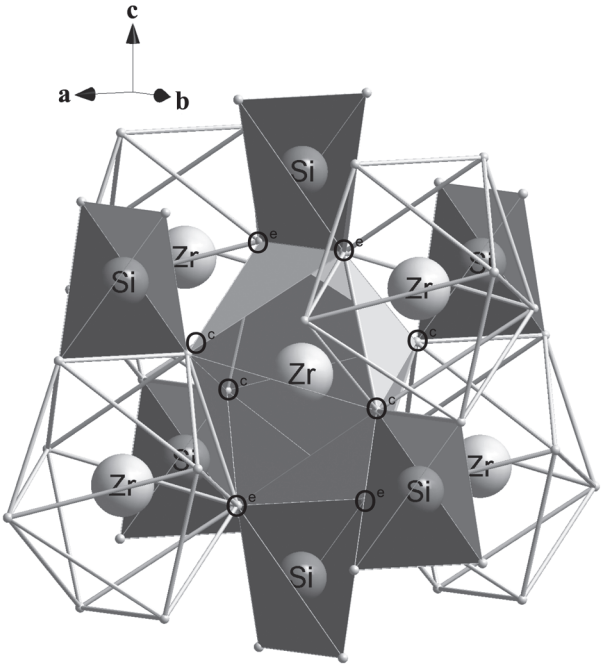


Рис. 5.4. Фрагмент структуры циркона, иллюстрирующий особенности ближнего порядка. Додекаэдры ZrO_8 соединяются с тетаэдрами SiO_4 общими ребрами, образуя смешанные цепи полиэдров в направлении кристаллографической оси *c*, и общими вершинами в направлениях *a, b*. Укороченные (compressed) расстояния Zr-O^c – расстояния от Zr до атомов O общих вершин; удлиненные (elongated) расстояния Zr-O^e – расстояния от Zr до атомов O общих ребер

Fig. 5.4. Zircon structure fragment

Фрагмент структуры, иллюстрирующий особенности ближнего порядка в матрице циркона, представлен на рис. 5.4.

Расчеты с использованием обоих наборов межатомных потенциалов дают результаты, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными структурными параметрами и физическими характеристиками циркона (табл. 5.4–5.5). Отклонение δ расчетных значений постоянных решетки *a* и *c* от эксперимен-

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Поротниковым А.В. и Замятиным Д.А.

Таблица 5.5. Расчетные и экспериментальные физические характеристики циркона

Table 5.5. Calculated and experimental physical characteristics of zircon

№	Характеристика минерала	Значение			
		Расчет I	Расчет II	Эксп.*	Эксп.**
1	Энтропия при 300 К, Дж/моль·К	88.22	96.19	-	-
2	Теплоемкость C_v, Дж/моль·К	100.78	107.7	-	-
3	Модуль упругости C_{11}, ГПа	429.1	313.5	423.7	258.5
4	C_{12}, ГПа	62.3	44.1	70.3	179.1
5	C_{13}, ГПа	180.8	95.4	149.5	154.2
6	C_{33}, ГПа	591.6	377.1	490	380.5
7	C_{44}, ГПа	105.5	76.6	113.6	73.3
8	C_{66}, ГПа	23.7	46.2	48.5	111.3
9	Диэлектрическая постоянная	10.54	10.51	8.3–9.0	-

Примечание. * – и ** – экспериментальные данные согласно (Ozkan et al., 1974) и (Lide, 2004).

тальных величин (Robinson et al., 1971) составляет – 1.6 и 2.9 % в рамках расчета I, а для расчета II эти отклонения равны 0.1 и 0.4 %, соответственно. Заметим, что представленные в литературе результаты моделирования имеют близкую степень согласия с экспериментом (см. рис. 5.1). Рассчитанные значения расстояний Zr-O^c, Zr-O^e, Si-O отклоняются от экспериментальных данных незначительно: менее 1.6 и 2.6 % при расчете I и II, соответственно; исключение составляет лишь расстояние Zr-O^e, отклоняющееся от эксперимента на 4.5 %. Отметим, что экспериментальные данные по значениям модулей упругости значимо варьируют по образцам циркона различного генезиса (Ozkan et al., 1974; Lide, 2004), что затрудняет проведение сопоставлений с расчетными данными. Представляется, что межатомные потенциалы, использованные нами при обоих расчетах, можно считать достаточно корректными для выполнения моделирования твердых растворов в системе циркон-коффинит, а также структурных дефектов в цирконе.

5.3.2. Атомная структура дефектов в цирконе, образованных примесями РЗЭ, Y, Hf, Th, U, Pu и P, по данным полуэмпирического моделирования*

В соответствии с общепринятыми представлениями об изоморфизме примесей в структуре циркона (см. например, Краснобаев и др., 1988; Hoskin, Schaltegger, 2003) ионы РЗЭ, Y, Hf, Th, U и Pu замещают в минерале ионы Zr. При расчетах нами полагалось, что все примесные РЗЭ за исключением Tb и Ce входят в структуру в состоянии окисления 3+; для Tb и Ce, следуя цитированным работам, предполагалась степень окисления 4+, преобладающая как в синтетических активированных кристаллах, так и в природных разностях. Принимая во внимание способность к восстановлению для примесных атомов Eu, предполагалась степень окисления 2+. Известно (Finch, Hanchar, 2003), что зарядовая компенсация при замещениях TR^{3+}, $Y^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ может осуществляться по ксенотимо-подобному типу, т.е. сопровождаться замещениями $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$; в связи с этим нами было выполнено моделирование вхождения примеси P^{5+} в позицию Si, а также были рассмотрены парные дефекты различной локальной геометрии: TR^{3+} (Y^{3+})$\rightarrow$ Zr^{4+} совместно с $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$. Примеси радиоактивных элементов U, Th и Pu, а также типичная для циркона примесь Hf рассчитывались в состоянии окисления 4+; Pu моделировался также в состоянии окисления 3+, которое реализуется в синтетических кристаллах, выращенных в восстановительных условиях (Hess et al., 1998).

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Поротниковым А.В.

Анализ полученных модельных результатов свидетельствует о том, что наименьшая релаксация структуры имеет место при замещениях Hf→Zr, что вполне очевидно и в рамках анализа значений ионных радиусов: их величины для 8-координированных катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} практически совпадают. Рассчитанные размеры катионных позиций Zr^{4+} и Hf^{4+} свидетельствуют об их близости и согласуются как с известным фактом формирования твердых растворов в системе $HfSiO_4$–$ZrSiO_4$ во всей области составов, так и сширокой распространенностью примеси Hf в природных разностях (Hoskin, Schaltegger, 2003).

Замещения U^{4+} (Th^{4+})→Zr^{4+} приводят к увеличению размеров катионной позиции в соответствии с повышенным значением ионных радиусов U^{4+} и Th^{4+} по сравнению с таковым для Zr^{4+}. Установлено, что внутренние додекаэдрические углы в полиэдре MeO_8 (Me=U^{4+}, Th^{4+}), прилежащие к оси *c*, изменяются: углы θ_1 связи O^c-Me-O^c увеличиваются, а углы θ_2 связи O^e-Me-O^e уменьшаются. Фиксируется пропорциональное удлинение расстояний Me-O^e и Me-O^c (рис. 5.5), т.е. замещения U^{4+} (Th^{4+})→Zr^{4+} приводят к увеличению размеров катион-кислородных додекаэдров и некоторому искажению их формы.

Аналогично искажается катионная позиция и при замещении Ce^{4+}→Zr^{4+}; напротив, при замещении Tb^{4+}→Zr^{4+} не обнаружено пропорционального изменения расстояний Me-O^e и Me-O^c, фиксируемого для других четырехвалентных примесных катионов.

В целом, полученные результаты качественно согласуются с экспериментально найденным ростом межатомных расстояний Me-O^e и Me-O^c в ряду ортосиликатов $HfSiO_4$-$ZrSiO_4$-$USiO_4$-$ThSiO_4$ (Finch, Hanchar, 2003).

При замещении Pu^{3+}→Zr^{4+} расчет предсказывает более существенные искажения структуры ближайшего окружения Pu по сравнению с изоморфизмом U^{4+} и Th^{4+}. Расчетные данные об увеличении межатомных расстояний Pu-O^e и Pu-O^c на 0.147 и 0.156 Å удовлетворительно согласуются с экспериментально найденным методом EXAFS (Hess et al., 1998) ростом расстояний Pu-O в среднем на 0.2 Å. При этом рассчитанные расстояния Pu-Zr и Pu-Si изменяются по сравнению с исходными Zr-Zr и Zr-Si менее значимо – на 0.009 и 0.044 Å, соответственно, т.е. встраивание катиона Pu^{3+} в структуру циркона сопровождается сильными локальными искажениями, но затухающими на малых (порядка 3.6 Å) расстояниях от примеси.

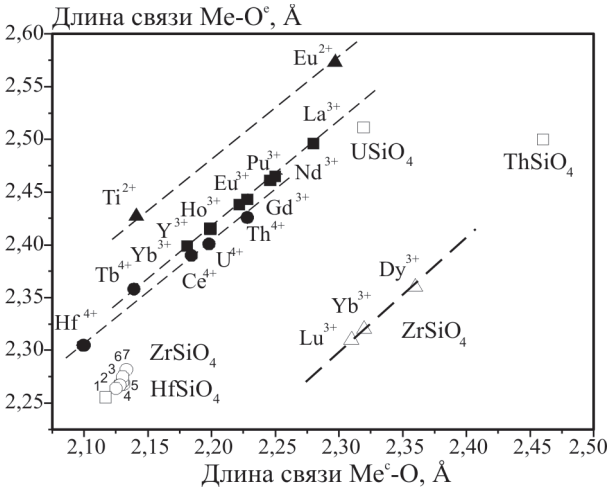


Рис. 5.5. Соотношение межатомных расстояний Me-O^e и Me-O^c в додекаэдрах MeO_8 в структуре циркона. Залитые символы – расчет: круги – примеси Hf^{4+}, Tb^{4+}, Ce^{4+}, U^{4+}, Th^{4+}; квадраты – примеси Yb^{3+}, Y^{3+}, Ho^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+}, Pu^{3+}, Nd^{3+}, La^{3+}; треугольники – примеси Ti^{2+} и Eu^{2+}. Незалитые символы – эксперимент: круги – циркон (1 – (Yu et al., 2001); 2 – (Hazen, Finger, 1979); 3 – (Robinson et al., 1971); 4 – (Finch et al., 2001a); 5 – (Mursic et al., 1992); 6 – (Wyckoff, 1965); 7 – (Rios et al., 2000)); квадраты – гафнон, коффинит, торит (Finch, Hanchar, 2003); треугольники – средние значения расстояний для синтетического циркона с примесями Lu, Yb, Dy по данным EXAFS (Finch et al., 2001б)

Fig. 5.5. Interatomic distances Me-O^e and Me-O^c in MeO_8-dodecahedron in zircon

При изоморфизме TR^{3+}→Zr размеры додекаэдрической позиции TR увеличиваются при переходе от тяжелых РЗЭ к легким в соответствии с увеличением их ионного радиуса в этом ряду. Наименьшая релаксация катионной позиции характерна при вхождении Yb и Ho, а также близкого к ним Y; в наибольшей степени расстояния в додекаэдре изменяются при вхождении La, Nd, Eu и Gd. Расчеты примесных тревалентных РЗЭ с нелокальной зарядовой компенсацией, как и в случае четырехвалентных катионов, предсказывают пропорциональную связь двух размерных параметров додекаэдров Me-O^e и Me-O^c (см. рис. 5.5); при этом форма додекаэдров для четырех- и трехвалентных катионов – различна, что приводит к различному положению соответствующих точек на диаграмме Me-O^e-Me-O^c. Углы связи O^c-Me-O^c увеличиваются, а O^e-Me-O^e уменьшаются с ростом ион-

ного радиуса примеси РЗЭ. Полученные результаты качественно согласуются с найденным рентгенографически (Finch et al, 2001a) и методом EXAFS (Finch et al, 2001б) увеличением среднего расстояния Me-O с ростом ионного радиуса примесного катиона РЗЭ.

Локальные искажения катион-кислородных додекаэдров можно характеризовать параметром σ:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{8}\left(\sum_1^4\left(\frac{R_i - R_i^{Zr}}{R_i^{Zr}}\right)^2 + \sum_1^4\left(\frac{\theta_i - \theta_i^{Zr}}{\theta_i^{Zr}}\right)^2\right)},$$

где R_i = Me-O^e(+), Me-O^e(+), Me-O^e(-), Me-O^e(-); $\theta_i = \theta_1(+), \theta_2(+), \theta_1(-), \theta_2(-)$; знаки «+» и «-» обозначают положительное и отрицательное направления оси *c*, вдоль которых измеряются соответствующие расстояния и углы; индекс «Zr» обозначает расстояния и углы в додекаэдре с Zr. Степень искажения додекаэдров трех- и четырехвалентных катионов увеличивается с ростом ионного радиуса примеси (табл. 5.6). Наибольшие искажения получены для легких трехвалентных РЗЭ (La, Nd и Eu); для последних величина σ превышает таковую для всех рассчитанных трех- и четырехвалентных катионов, включая крупный катион Th^{4+}. Полученные данные согласуются с фактом преимущественного вхождения тяжелых РЗЭ в структуру циркона (Краснобаев, 1986; Hoskin, Schaltegger, 2003).

Для двухвалентных примесей Ti^{2+} и Eu^{2+} в структуре циркона без введения их локальной зарядовой компенсации характерны значительные деформации додекаэдрической позиции.

Таблица 5.6. Рассчитанные характеристики додекаэдрических позиций в структуре циркона при замещениях Me→Zr

Table 5.6. Calculated characteristics of dodecahedral MeO_8-positions in zircon with Me-impurity ions

№	Me	Ионный радиус по Шеннону, Å	θ_1, °	θ_2, °	Me-O^c, Å	Me-O^e, Å	σ, отн. ед.	ΔE*, эВ
1	Zr^{4+}	0.84	156.3	62.5	2.099	2.305	0.0000	0
2	Hf^{4+}	0.83	156.3	62.5	2.1	2.305	0.0002	0.01
3	Tb^{4+}	0.88	157.0	61.9	2.139	2.359	0.0160	5.7
4	Ce^{4+}	0.97	157.8	61.6	2.185	2.391	0.0290	8.4
5	U^{4+}	1.00	158.0	61.5	2.198	2.401	0.0329	9.3
6	Th^{4+}	1.05	158.5	61.3	2.228	2.426	0.0421	11.2
7	Yb^{3+}	0.985	157.9	61.9	2.181	2.399	0.0291	33.0
8	Y^{3+}	1.019	158.2	62	2.2	2.416	0.0348	34.1
9	Ho^{3+}	1.015	158.1	61.7	2.199	2.416	0.0349	34.0
10	Gd^{3+}	1.053	158.5	61.5	2.222	2.438	0.0425	35.4
11	Eu^{3+}	1.066	158.6	61.4	2.228	2.444	0.0446	35.8
12	Pu^{3+}	-	158.9	61.3	2.246	2.461	0.0503	36.9
13	Nd^{3+}	1.109	159.0	61.3	2.25	2.465	0.05162	37.2
14	La^{3+}	1.16	159.4	60.9	2.28	2.496	0.0619	39.2
15	Ti^{2+}	0.86	157.0	61.8	2.141	2.427	0.0289	54.2
16	Eu^{2+}	1.25	159.5	60.7	2.297	2.573	0.0769	62.1
17	La^{3+}/P^{5+**}		2.301(-) 2.297(+)	2.468(-) 2.584(+)	156.9 (+) 163.9 (-)	55.0(+) 61.5(-)	0.0828	12.2
18	Y^{3+}/P^{5+**}		2.202(-) 2.204(+)	2.366(-) 2.514(+)	154.1(+) 163.6(-)	55.7(+) 62.8(-)	0.0592	17.1
19	Pu^{3+}/P^{5+**}		2.259(-) 2.257(+)	2.424(-) 2.552(+)	155.7(+) 163.8(-)	55.4(+) 62.0(-)	0.0715	14.3
20	Yb^{3+}/P^{5+**}		2.179(-) 2.182(+)	2.343(-) 2.503(+)	153.4(+) 163.6(-)	55.8(+) 63.1(-)	0.0557	18.1
21	Hf^{4+}/P^{5+**}		2.086(-) 2.091(+)	2.249(-) 2.249(+)	151.2(+) 162.8(-)	56.5(+) 64.0(-)	0.0416	50.4
22	Ce^{4+}/P^{5+**}		2.184(-) 2.184(+)	2.343(-) 2.509(+)	153.3(+) 164.0(-)	55.4(+) 62.8(-)	0.0582	42.1

Примечание. * – ΔE – энергия примесного дефекта, вычисленная в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него; ** – структурные характеристики дефектов Me/P приведены для случая размещения P в тетраэдре, связанном с дефектным додекаэдром общим ребром через атомы O^e.

При этом расстояния до атомов второй координационной сферы существенно ниже исходных в идеальной структуре циркона, в частности, расстояние Ti-Zr меньше Zr-Zr на 0.1 Å, вследствие меньшего, чем в цирконе, электростатического отталкивания катитонов Ti и Zr. Подобные замещения приводит к нарушениям порядка на значительных расстояниях вокруг примеси. Представляется, что более реалистичные модели вхождения двухвалентных катионов требуют введения их локальной зарядовой компенсации.

При вхождении примесных атомов в додекаэдрические позиции циркона структурные нарушения «распространяются» за пределы первой координационной сферы дефекта и вызывают искажение тетраэдрических позиций Si: связи Si с атомами O, принадлежащими примесному додекаэдру, становятся более короткими, а углы O-Si-O, прилежащие к оси *c*, увеличиваются в тетраэдрах, связанных с MeO_8 общими ребрами, и уменьшаются в тетраэдрах, связанных с MeO_8 общими вершинами. Расчеты предсказывают существенные различия структурной релаксации в зависимости от зарядового состояния примеси (рис. 5.6). Наименьшие изменения межатомных расстояний Si-O и внутритетраэдрических углов O-Si-O сопровождают вхождение в додекаэдры катионов Hf^{4+}, Tb^{4+}, Ce^{4+}, U^{4+}, Th^{4+}. Сравнение с экспериментальными данными для кремнекислородных тетраэдров соответствующих ортосиликатов показывают, что в расчетах получены разумные значения тетраэдрических углов и расстояний.

При переходе к трехвалентным примесям наблюдается скачкообразное изменение расстояний и углов кремнекислородных тетраэдров. Анализ результатов показывает, что основной причиной изменения характера искажений тетраэдров при изменении зарядового состояния примеси является различный характер смещений катионов Si: для четырехвалентных примесей тетраэдр смещается как целое в сторону от примеси, в результате чего размеры и форма тетраэдров изменяются мало; для трехвалентных катионов смещения атомов Si значительно меньше (вследствие менее сильного электростатического отталкивания катионов), а степень искажения тетраэдров выше. При замещениях позиции Zr катионами с формальным зарядом 2+ деформации тетраэдров дополнительно усиливаются; напряжения в кремнекислородной подрешетке, которые должны возникать при подобных замещениях, очевидно, будут препятствовать таким замещениям, если они не сопровождаются локальной зарядовой компенсацией.

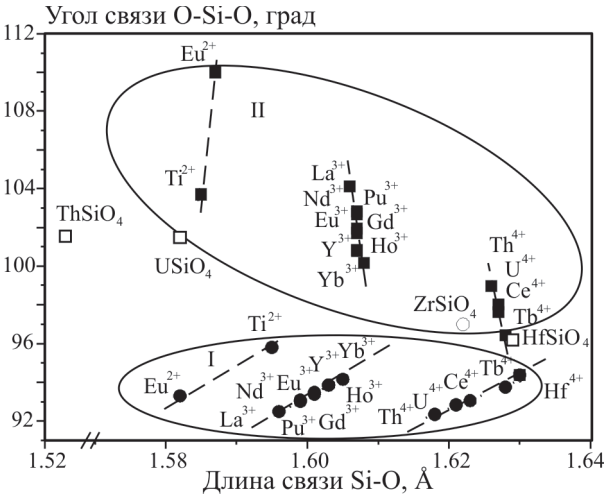


Рис. 5.6. Соотношение внутритетраэдрических углов O-Si-O и межатомных расстояний Si-O в тетраэдрах SiO_4 в структуре циркона при изоморфных замещениях катионов в позиции Zr. Залитые символы – расчет: круги – тетраэдры SiO_4, связанные с примесным додекаэдром MeO_8 общей вершиной (зона I); квадраты – тетраэдры SiO_4, связанные с MeO_8 общим ребром (зона II). Незалитые символы – эксперимент: круги – циркон (Yu et al., 2000; Hazen, Finger, 1979; Robinson et al., 1971; Finch et al., 2001; Mursic et al., 1992; Wyckoff, 1965; Rios et al., 2000); квадраты – гафнон, коффинит, торит (Finch, Hanchar, 2003)

Fig. 5.6. O-Si-O intertetrahedral angles vs Si-O interatomic distances in zircon with Me-impurity ions

При условии локальной компенсации по ксенотимо-подобному типу (при наличии атомов P в одной из ближайших к дефекту позиций Si) структура дефектного додекаэдра зависит от расположения атома P. В случае его размещеняи в тетраэдре, связанном с додекаэдром общим ребром через атомы O^e, симметрия додекаэдра снижается за счет более существенного удлинения расстояний Me-O^e и Me-O^c, направленных в сторону атома примесного P; степень искажения додекаэдров увеличиваются при этом в 1.3-1.9 раза по сравнению с одиночным дефектом. В случае размещения атома P в тетраэдре, связанном с додекаэдром общими вершинами через атомы O^c, происходит еще более сильное снижение симметрии исходного додекаэдра; длины

всех связей и внутренние углы становятся неэквивалентными. Отметим, что рассчитанные размеры тетраэдров PO_4 в структуре циркона заметно меньше размеров SiO_4: расстояния P-O составляют 1.533 Å, что практически совпадает с экспериментальным значением в ксенотиме (Boatner, 2002).

Энергии примесных дефектов ΔE, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него (табл. 5.6 и рис. 5.7), зависят от степени искажения дефектного додекаэдра. Указаные энергии увеличиваются в ряду от Hf^{4+} к Th^{4+} и от Yb^{3+} к La^{3+} и, напротив, уменьшаются в ряду от Yb^{3+}/P^{5+} к La^{3+}/P^{5+} с ростом ионного радиуса примеси в додекаэдрической позиции. Вычисленные значения ΔE для U^{4+} и Pu^{4+} практически совпадают с полученными в работах (Meis, Gale, 1998; Williford et al., 2000). Для парных дефектов оценивались энергии связи компонентов в комплексе; получены значения 0.9 эВ для La^{3+}/P^{5+}, 0.6 для Y^{3+}/P^{5+}, 0.7 для Yb^{3+}/P^{5+} , 0.8 для Pu^{3+}/P^{5+}. Вероятность формирования примесных дефектов, характеризуемая энергией растворения E_{sol} примесей, нами не оценивалась.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Наименьшие изменения додекаэдра структуры циркона имеют место при замещениях $Hf^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$. Замещения Tb^{4+}, Ce^{4+}, U^{4+}, $Th^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$ приводят к увеличению размеров катион-кислородных додекаэдров и искажению их формы. Вхождение Pu^{3+} вызывает

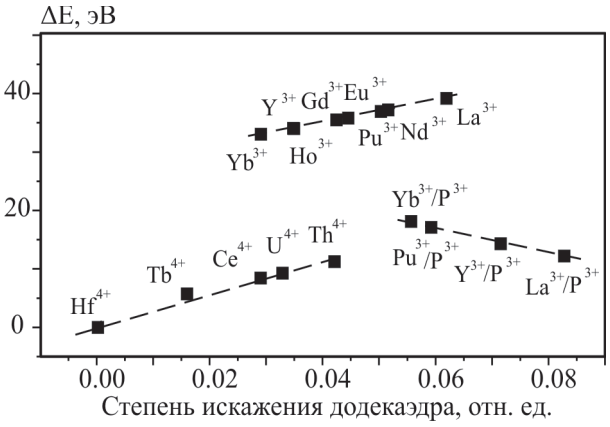


Рис. 5.7. Соотношение рассчитанного значения энергии ΔE (разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него, приближение Мотта-Литлтона) и степени искажения додекаэдрической позиции

Fig. 5.7. Energy ΔE vs degree of dodecahedral position distortion

существенные искажения структуры ближайшего окружения при малом радиусе их распространения в окрестности примеси. При замещениях $TR^{3+}\rightarrow Zr$ размеры додекаэдра увеличиваются при переходе от тяжелых РЗЭ к легким. Искажения кремнекислородной подрешетки растут при переходе от четырех- к трех- и двухвалентным примесям. Наиболее энергетически выгодны четырехвалентные замещения. Ксенотимоподобная зарядовая компенсация типа TR^{3+}/P снижает энергию вхождения РЗЭ в структуру циркона.

5.3.3. Атомная структура собственных вакансионных дефектов*

Согласно данным спектроскопических исследований в природном цирконе широко распространены разнообразные кислородно-вакансионные дефекты, различающиеся своими характеристиками – термической стабильностью, оптико-люминесцентными свойствами и др. Их разнообразие в значительной степени обусловлено различными вариантами зарядовой компенсации вакансий (см., например, Солнцев и др., 1974; Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Kempe et al., 2000; Claridge et al., 2000; Laruhin et al., 2002; Tennant et al., 2004). В частности, радиационные дефекты SiO_n^{m-} (моно- и дивакансии кислорода в различном зарядовом состоянии) часто ассоциированы с примесными катионами TR^{3+}, Y^{3+} и с вакансиями циркония Zr. С целью определения локальной структуры вакансионных дефектов и оценки степени разупорядочения кристаллической структуры циркона при авторадиационном повреждении нами выполнены расчеты следующих дефектов – моновакасии кислорода V_O; моновакансии кислорода с компенсацией вакансией циркония V_{Oi}/V_{Zrj}; дивакансии кислорода V_{OiOj} (здесь i, j – номера атомов O в тетраэдре $(SiO_4)^{4-}$, при вариациях которых были учтены различные взаимные ориентации компонентов этого сложного дефекта, рис. 5.8). Собственные дефекты

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Замятиным Д.А.

моделировались в ионном приближении, в частности, рассматривались вакансии анионов и катионов ($V_O^{\cdot\cdot}$, V_{Zr}'''', V_{Si}'''') (штрихи и точки далее опущены для упрощения их записи). Для определения энергии дефектов по Френкелю и оценок пороговых энергий смещения рассчитывались также дефекты внедрения – междоузельные катионы $Zr_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Si_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ и анион O_i''.

Результаты расчета локальной структуры ряда кислородных вакансий представлены на рис. 5.9, а их структурные параметры приведены в табл. 5.7. Их анализ свидетельствует о том, что во всех случаях введение вакансии атома O приводит к значительной структурной релаксации – к смещению ближайшего атома Si по направлению к плоскости трех оставшихся атомов O с образованием практически плоской пирамиды SiO_3 высотой h с межатомными расстояниями Si-O_i. Полученный результат близок к известной модели асимметричной релаксации кислородной вакансии в кварце (Rudra, Fowler, 1987), согласно которой при отсутствии электронов на вакансии атом Si смещается в плоскость трех атомов O; при захвате дефектным комплексом одного или двух электронов атом Si релаксирует в обратную сторону. Аналогичные изменения структуры зафиксированы и в расчетной работе по циркону (Pruneda, Artacho, 2005). Для моновакансии атома O в цирконе нами установлено, что атом Si смещается дальше плоскости трех кислородов, т.е. высота пирамиды h принимает знак «-» (табл. 5.7). Кроме того, имеет место увеличение расстояния Zr-Zr между катионами, разделенными дефектной SiO_3-группировкой на оси *c*, а также изменение расстояний Zr-Zr и Si-Si между катионами соседних цепей вдоль осей *a* и *b* (см. табл. 5.7). Представляется, что отмеченные особенности возникают вследствие недостатка отрицательного заряда в области вакансии и изменения вклада кулоновского отталкивания катионов. С ростом концентрации кислородных моновакансий такая структурная релаксация может приводить к увеличению постоянных решетки, что согласуется с экспериментальным фактом расширения элементарной ячейки циркона на ранних стадиях его радиационной деструкции (Murakami et al., 1991; Weber, 1993; Salje et al., 1999). Релаксация структуры вокруг моновакансии атома O приводит также к нерегулярности длин связей Si-O в окружающих дефект тетраэдрах; этот эффект

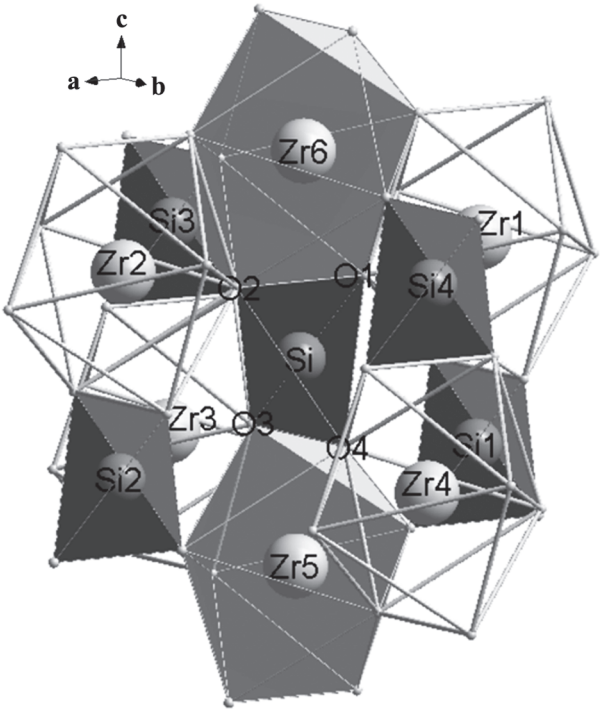


Рис. 5.8. Фрагмент структуры циркона. Нумерация атомов для иллюстрации различных взаимных ориентаций компонентов парных дефектов. Рассчитаны вакансия атома O_4; вакансия O_4 с компенсацией вакансией Zr – V_{O4}/V_{Zrj}, j=1–6; вакансия O_4 с компенсацией примесным Y, замещающим Zr, $-V_{O4}/(Y^{3+}\rightarrow Zr_j^{4+})^{1-}$, j=1–6; (4) дивакансия O – V_{O1Oj}, j=1,4

Fig. 5.8. Zircon structure fragment

можно охарактеризовать среднеквадратичным отклонением межатомных расстояний от регулярного значения $S_{Si-O} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - r_0)^2}{n}}$ (здесь r_0 и x_i – регулярное межатомное расстояние Si-O и расстояния Si-O в окружении дефекта, соответственно, n – количество таких расстояний в ближайшем окружении дефекта) (табл. 5.7). Для моновакансии атома O нами учитывалось ее влияние на искажения четырех тетраэдров в сфере радиусом 5.5 Å (n=16); для вакансии Zr – шести тетраэдров в сфере радиусом 4.5 Å (n=24).

Релаксация локальной структуры существенно различна для различных случаев взаимной ориентации вакансий атомов O и Zr. Локальный избыток отрицательного заряда вблизи вакансии Zr приводит к значительным сдвигам ближайших катионов по направлению к ней. При этом форма пирамидальной группировки SiO_3 меняется от почти совпадающей с таковой в регулярном тетраэдре (V_{O4}/V_{Zr4}) до практически плоской

Таблица 5.7. Рассчитанные параметры релаксации структуры циркона при образовании вакансионных дефектов

Table 5.7. Calculated parameters of zircon structure with vacancy defects

№	Дефект	Параметры структуры						
		Si-O_i, Å	h*, Å	Si-$O_д$**, Å	Si_1 –Si_2, Si_3 –Si_4, Å	Zr_1-Zr_2, Zr_3-Zr_4, Å	Zr_5-Zr_6, Å	S_{Si-O}, Å
1	Регулярная структура	1.633 1.633 1.633	0.519	-	6.488 6.488	6.488 6.488	6.184	0
2	V_{O4}	1.568 1.568 1.546	-0.171	-	6.385 6.467	6.569 6.812	6.403	0.014
3	V_{O4} /V_{Zr1} (V_{O4} /V_{Zr2})	1.646 1.541 1.590	-0.351	1.863 (1)	6.373 6.376	- 6.794	6.298	0.048
4	V_{O4} /V_{Zr3}	1.653 1.653 1.537	-0.644	-	6.401 6.418	6.423 -	6.258	0.018
5	V_{O4} /V_{Zr4}	1.652 1.652 1.538	0.641	-	6.398 6.419	6.437 -	6.267	0.018
6	V_{O4} /V_{Zr5}	1.590 1.590 1.485	0.011	-	6.467 6.669	6.570 6.504	-	0.030
7	V_{O4} /V_{Zr6}	1.570 1.570 1.748	-0.535	1.685 (1)	6.363 6.587	6.179 6.747	-	0.038
8	V_{O1O2}	1.575 1.575	-	1.718 (2)	6.418 5.422	6.937 6.600	6.407	0.051
9	V_{O1O4}	1.530 1.530	-	-	5.775 5.775	6.824 6.824	6.402	0.053
10	V_{Zr}	-	-	-	6.066 6.066	6.689 6.689	6.209	0.049

Примечание. * – знак «-» перед величиной h означает, что ион Si смещен за плоскость трех O; ** – число в скобках – количество атомов O на данном расстоянии от атома Si.

(V_{O4}/V_{Zr5}) или «вывернутой» в обратную сторону (V_{O4}/V_{Zr3}, V_{O4}/V_{Zr6}). Некоторые конфигурации парного дефекта V_O/V_{Zr} вызывают снижение эффекта расширения элементарной ячейки; можно предполагать, что при этом напряжения сжатия и растяжения частично компенсируют друг друга. Сравнение значений среднеквадратичных отклонений S_{Si-O} показывает, что моновакансии атома O меньше всего искажают кремнекислородное окружение; наибольшие искажения вносят парные дефекты V_{O4} / V_{Zr1} и V_{O4} /V_{Zr2}, а также кислородные дивакансии. Близкий по величине эффект разупорядочения дают вакансии атома Zr. Отметим, что при замещении позиции Zr примесными катионами ближайшие тетраэдры искажаются значительно меньше, в частности, S_{Si-O} = 0.007 Å для примесного иона U^{4+}. Таким образом, представляется, что вклад вакансионных дефектов в неоднородное уширение рамановских спектров, в частности, обусловленных колебательными модами SiO_4-тетраэдров, более значите-

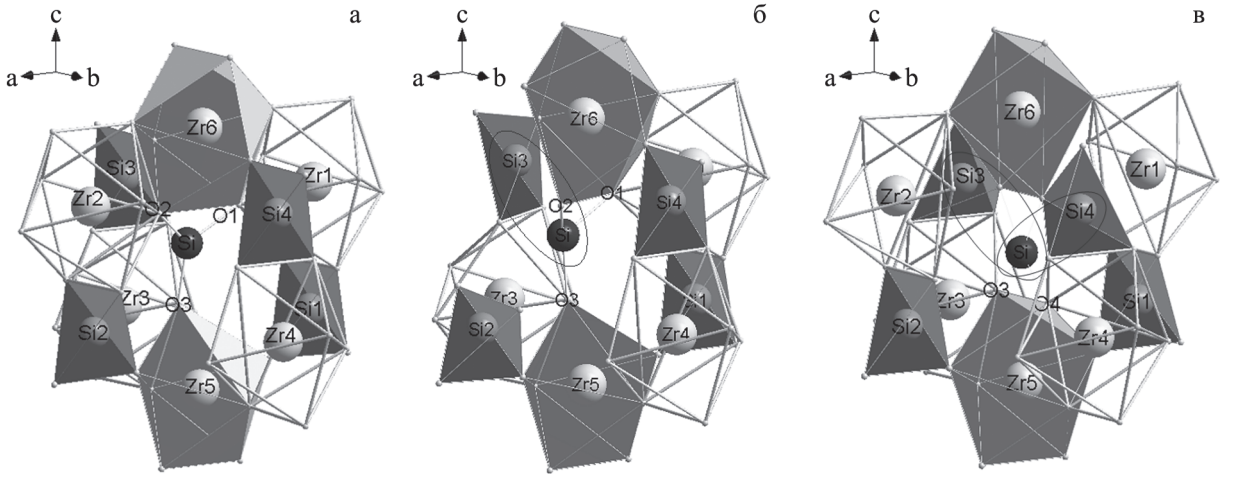
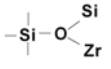
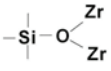


Рис. 5.9. Фрагменты структуры циркона с дефектами V_{O4} (а), V_{O4}/V_{Zr2} (б) и V_{O1O2} (в). Пунктиром выделено сближение дефектного Si с соседними тетраэдрами и образование мостиковых связей Si3-O-Si (б) и Si3-O-Si-O-Si4 (в)

Fig.5.9. Zircon structure fragments with V_{O4} (a), V_{O4}/V_{Zr2} (б) and V_{O1O2} (в) defects

лен, чем вклад структурного разупорядочения при формировании твердых растворов, например, в системе циркон-коффинит.

В ряде случаев релаксация окружения парного дефекта V_O/V_{Zr} сопровождается смещением пирамидальной группировки SiO_3 как целого, сближением ее с другим тетраэдром и возникновением в ней дополнительной связи $Si\text{-}O_д$ с длиной, несколько превышающей регулярное межатомное расстояние в тетраэдра (см. табл. 5.7 и рис. 5.6); в результате этого координация дефектного атома Si вновь становится близкой к 4, а координация одного из атомов O вблизи вакансии Zr приобретает вид  вместо  в регулярной структуре. Например, в случае V_{O4}/V_{Zr1} (или V_{O4}/V_{Zr2}) наблюдается сближение дефектного атома Si с атомом Si_1 или Si_2 (рис. 5.9). Полученные данные свидетельствуют о том, что результатом возникновения вакансий атомов O и Zr может быть соединение между собой кремнекислородных тетраэдров, изолированных в регулярной структуре. Создание вакансий можно считать начальным этапом полимеризации кремнекислородной сетки, характерной для метамиктного циркона.

Структурная релаксация решетки вокруг дивакансии атомов O зависит от взаимного расположения одиночных вакансий – на одном общем ребре (V_{O1O2}) или на соседних общих ребрах (V_{O1O3}) полиэдров в смешанных цепях. В первом случае в результате поворота и деформации дефектных додекаэдров ZrO_7 два соседних тетраэдра (с центральными атомами Si_3 и Si_4) приближаются к дефектной группировке, и между ними формируются две дополнительные связи $Si\text{-}O_д$ длиной 1.718 Å; координация центрального атома Si вновь приближается к тетраэдрической; при этом возникает мостиковый фрагмент Si3-O-Si-O-Si4 (рис. 5.9 в). Таким образом, дивакансии атомов O приводят к росту степени полимеризации кремнекислородной сетки в дефектных областях. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что создание мостиковых фрагментов Si-O-Si и полимеризация тетраэдров происходит не только в процессах прямой аморфизации структуры в каскадах атомных смещений, как это обычно предполагается (см., например, обзор Ewing et al., 2003), но и в процессе создания точечных дефектов, т.е. на самых ранних этапах радиационной деструкции циркона.

Энергии ΔE изолированных вакансий и междоузельных атомов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него, приведены в табл. 5.8. Полученные значения близки к данным полуэмпирического моделирования других авторов (см. табл. 5.1). Энергия образования парных дефектов зависит от взаимного расположения вакансий в комплексе; наибольшее значение энергии связи вакансий атома Zr и O (5.2 эВ) получено для дефекта

V_{O4}/V_{Zr6}, а наименьшее (3.5 эВ) – для V_{O4}/V_{Zr5}. Для дивакансий атомов О энергия связи (V_{O1O2}) несколько превышает таковую для V_{O1O4}. Эти оценки указывают на повышенную стабильность фрагментов, содержащих в своем составе связи Si-O-Si, которые отсутствуют в идеальной структуре циркона.

Энергии образования дефектов Zr, Si и O по Френкелю и по Шоттки, определенные по значениям ΔE и структурной энергии решетки циркона (-239.6 эВ), составляют 11.2, 10.9, 5.5 и 6.3 эВ, соответственно.

Полученные величины типичны для энергий формирования дефектов в оксидах; их значения укладываются в диапазон расчетных величин энергий формирования дефектов в цирконе, полученных в работах (Akhtar, Waseem, 2001; Williford, 1999; Meis, Gale, 1998; Park et al., 2001; Crocombette, 1999; Pruneda, Artacho, 2005).

Таблица 5.8. Рассчитанные энергии изолированных дефектов в цирконе

Table 5.8. Calculated energies of isolated defects in zircon

№	Дефект	ΔE, эВ	$\Delta E_{нерел}$, эВ
1	V_{Zr}''''	84.3	130.6
2	V_{Si}''''	104.7	165.5
3	$V_{O}^{\cdot\cdot}$	22.1	38.6
4	$Zr_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	-62.0	20.8
5	$Si_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	-82.9	-14.3
6	O_i''	-11.1	10.8
7	V_{O4}/V_{Zr1} (V_{O4}/V_{Zr2})	102.2	-
8	V_{O4}/V_{Zr3}	101.8	-
9	V_{O4}/V_{Zr4}	101.9	-
10	V_{O4}/V_{Zr5}	102.9	-
11	V_{O4}/V_{Zr6}	101.2	-
12	V_{O1O2}	47.1	-
13	V_{O1O4}	46.8	-

Примечание. *ΔE – энергии изолированных дефектов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него; $\Delta E_{нерел}$ – энергия, равная разности структурных энергий решетки с дефектом до релаксации и решетки без дефекта.

Нами предпринята попытка оценки пороговых энергий смещения атомов E_d в радиационных процессах с использованием данных полуэмпирического моделирования. Известно (см, например, Лейман, 1979), что смещение атомов при взаимодействии налетающей частицы с веществом мишени является быстрым процессом (порядка 10^{-14} с), а релаксация структуры после смещения длится значительно дольше (более 10^{-13} с). В связи с этим значения энергии E_d, требуемой для неравновесного процесса выбивания атома из решетки и необратимого смещения его в междоузельное пространство, превышают энергии образования дефектов по Френкелю, определяемые при условии термодинамического равновесия. Поэтому для оценок E_d могут быть использованы значения энергии $\Delta E_{нерел}$, равные разности структурных энергий решетки с дефектом до релаксации и решетки без дефекта. Такой подход был использован в работе (Williford et al., 1998); наибольшие трудности при его применении связаны с заданием местоположения выбитого атома. В цитированной работе оно определялось с помощью пробных расчетов релаксации структуры при размещении дефекта внедрения на разных расстояниях и в различных направлениях от вакансии; дефект считался стабильным, если релаксация не приводила к рекомбинации вакансии и выбитого атома. Авторами получен значительный разброс E_d по нескольким направлениям смещения; однако усредненные величины E_d для атомов Zr, Si и O, составляющие 90.4, 20.4 и 53.4 эВ, плохо воспроизводят значения пороговых энергий, рассчитанных методами молекулярной динамики. На наш взгляд, для корректного задания местоположения внедренного атома целесообразно провести статистический анализ релаксированных структур междоузлия при задании большого количества его начальных, стартовых положений, т.е. надежно определить координаты потенциальных мест захвата выбитых атомов в решетке вне зависимости от их первоначального направления движения. Вследствие этого в наших расчетах координаты междоузельных дефектов определялись путем их пробных размещений в 1000 неэквивалентных позиций в элементарной ячейке с последующим статистическим анализом релаксирован-

Таблица 5.9. Пороговые энергии смещения атомов в цирконе

Table 5.9. Atom displacement energies in zircon

№	Атом	Значения E_d, эВ по данным*				
		I	II	III	IV	V
1	Zr	75.7	90.4	76	90	60
2	Si	75.6	20.4	85	98	48
3	O	24.7	53.4	38	32	23

Примечание. * – по данным расчетов, выполненых в настоящей работе (I); II – (Williford, 1998); III – (Ewing et al., 2003, ссылка на Meis, personal communication); IV – (Crocombette, Chaleb, 2001); V – (Park, 2001).

ных структур и выбором наиболее вероятного расположения дефекта с использованием оригинальной программы А.В. Поротникова. На следующем этапе рассчитывалось значение энергии нерелаксированной структуры при расположении междоузельного атома в его наиболее вероятной позиции. В предположении невзаимодействующих вакансии и внедренного атома пороговая энергия образования парного дефекта рассчитывалась как полусумма энергий изолированных вакансии и междоузлия в нерелаксированной решетке, например, для атома Zr как $E_d(Zr) = (\Delta E_{нерел}(V_{Zr}'''') + \Delta E_{нерел}(Zr_i''''))/2$. Рассчитанные таким образом значения пороговых энергий приведены в табл. 5.9 в сопоставлении с данными работ (Williford, 1998; Ewing et al., 2003, ссылка на Meis, personal communication; Crocombette, Chaleb, 2001; Park, 2001). Видно, что наши результаты удовлетворительно согласуются с данными расчетов методами молекулярной динамики и устоявшимися представлениями о величине и соотношении E_d для атомов Zr, Si и O.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. При образовании кислородных вакансий положение ионов первой и второй координационных сфер вокруг вакансии существенно деформируется по сравнению с идеальной решеткой. В случае моновакансии атомов O происходит смещение атома Si дефектного тетраэдра за плоскость трех оставшихся атомов O. При образовании парных вакансий атомов O и Zr релаксация их ближайшего окружения зависит от их взаимного расположения и в ряде случаев приводит к образованию мостиковых фрагментов Si-O-Si. Дивакансии атомов O могут приводить к образованию группировок Si-O-Si-O-Si, т.е. в процессе образования вакансионных дефектов на ранних стадиях радиационной деструкции циркона может происходить частичная полимеризация его кремнекислородных тетраэдров. На основании предложенного авторами подхода проведены оценки пороговых энергий смещения E_d для атомов Zr, Si и O в цирконе.

5.3.4. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$*

Первоначально с использованием потенциалов взаимодействия, приведенных в табл. 5.1, нами была рассчитана локальная структура и свойства крайних членов твердого раствора – циркона и коффинита; анализ реультатов свидетельствует об их удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, в частности, значения параметров решетки воспроизводятся с точностью порядка 1 %. Эти потенциалы были использованы для расчета параметров $f_{рас}$ твердых растворов циркон-коффинит (здесь $f_{рас}$ – постоянные решетки *a, b, c* или плотность ρ твердого раствора). На рис. 5.10 приведены зависимость отклонения $\Delta f = f_{рас} - f_{адд}$ от состава твердого раствора (здесь $f_{адд} = f_1 \cdot (1-x) + f_2 \cdot x$ – «аддитивный» параметр, а x – мольная доля коффинита, f_1 и f_2 – значения параметров для циркона и коффинита, соответственно). Из рис. 5.10 видно, что для постоянных решетки *a (b)* наблюдаются положительные, а для *c* – отрицательные отклонения от аддитивной функции (правила Вегарда). Этот результат указывает на наличие анизотропии структурных деформаций в смешанном соединении $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$: в направлениях *a (b)* увеличение размеров элементарной ячейки оказывается выше, а в

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Замятиным Д.А., Ереминым Н.Н., Урусовым В.С.

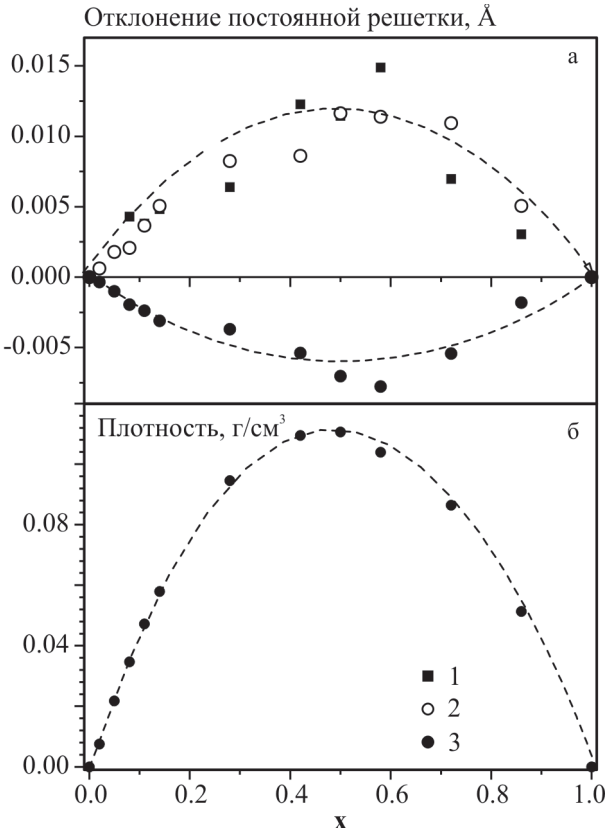


Рис. 5.10. Концентрационные зависимости отклонений рассчитанных значений постоянных решетки (а) и плотности (б) от аддитивной зависимости для твердого раствора $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$. 1–3 – Δa, Δb, Δc, соответственно

Fig. 5.10. Calculated values of $(a_{calc}-a_{add})$, $(c_{calc}-c_{add})$, $(b_{calc}-b_{add})$ (a) and $(d_{calc}-d_{add})$ (б), a_{calc}, b_{calc}, c_{calc} – calculated lattice constants, d_{calc} – calculated value of density, a_{add}, c_{add}, b_{add}, d_{add} – additive values of lattice constants and density

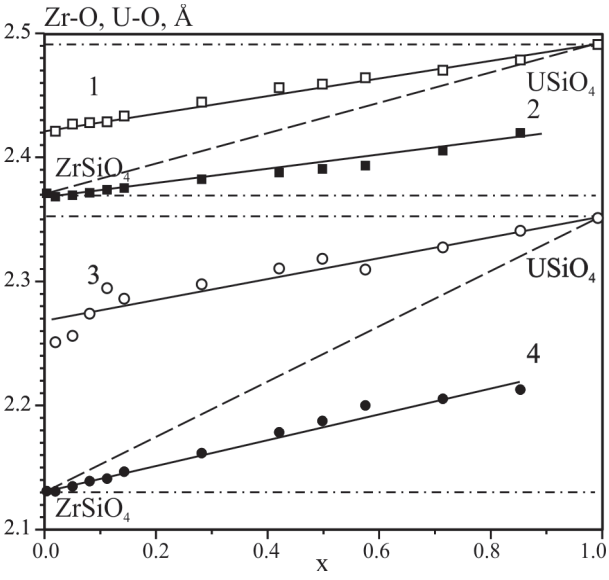


Рис. 5.11. Концентрационные зависимости средних межатомных расстояний U-O^e (1), Zr-O^e (2), U-O^c (3), Zr-O^c (4) в твердых растворах $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$. Сплошные линии – линейная аппроксимация расчетных значений, пунктир – аддитивное изменение межатомных расстояний в модели виртуального кристалла, штрих-пунктир – индивидуальные расстояния примесный катион-кислород в кристалле-хозяине в модели чередования связей

Fig. 5.11. Concentration dependence of average interatomic distances U-O^e (1), Zr-O^e (2), U-O^c (3), Zr-O^c (4) in $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$ solid solution

направлении *c* – ниже, чем можно ожидать с учетом роста среднего размера катионов в додекаэдрических позициях при замещении U→Zr. В расчетах получено отрицательное отклонение от аддитивной зависимости для мольного объема ΔV системы циркон-коффинит и положительное отклонение для плотности Δρ от состава твердого раствора (рис. 5.10); в классической теории твердых растворов такое поведение (отклонение от правила Ретгерса) связывается с наличием взаимодействия замещающих друг друга катионов и возможным образованием сверхструктур (Вест, 1988). Весьма вероятно, что взаимодействие атомов U и Zr в соседних додекаэдрах действительно имеет место для твердого раствора $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$; это предположение основано на результатах нашего расчета электронного строения примеси атомов U в цирконе (Рыжков и др., 2008), показавших заметные отличия электронного строения атомов O в позициях, общих для додекаэдров ZrO_8 и UO_8, по сравнению с атомами O в чистом цирконе. В то же время необходимо подчеркнуть, что в настоящей работе эффекты упорядочения специально не моделировались; полученную закономерность для ΔV и Δρ следует считать следствием геометрических особенностей структуры циркона, приводящих к его анизотропному деформированию при замещениях Zr→U.

Формирование твердого раствора происходит при существенном искажении локальной структуры додекаэдров ZrO_8 и UO_8 по сравнению с чистыми компонентами – цирконом и коффинитом; изменяются как средние значения расстояния (размеры полиэдров), так и их разброс. Изменения средних значений расстояния катион-кислород удовлетворительно аппроксимируются линейными зависимостями от состава раствора (рис. 5.11), которые

графически занимают промежуточное положение между прямыми, соответствующими виртуальному кристаллу (аддитивное изменение межатомных расстояний показано пунктиром на рис. 5.11), и прямыми, соответствующими постоянству индивидуальных расстояний катион-кислород (модель чередования связей показана штрих-пунктиром). С ростом параметра *x* средние расстояния катион-кислород увеличиваются; при этом увеличение расстояний Zr-O^c и U-O^c более существенно, чем Zr-O^e и U-O^e; при переходе от циркона к коффиниту среднее расстояние четырех коротких связей Me-O^c увеличивается на 10, а четырех длинных Me-O^e – на 5 %.

Средняя степень релаксации катионных позиций (длин связей катион-кислород) относительно их гипотетической релаксации в виртуальном кристалле может быть численно охарактеризована параметром «податливости» позиции (site complience) (Dollase, 1980):

$$c_S = \frac{\bar{R}_{тв.р.} - R}{R_{адд} - R},$$

где $\bar{R}_{тв.р.}$ – среднее значение расстояний катион-кислород в растворе данного состава, $R_{адд}$ – аддитивное значение расстояния катион-кислород для виртуального кристалла данного состава, R – расстояние в чистом беспримесном кристалле (Еремин, Урусов, 2009); чем ближе c_s к 1, тем ближе твердый раствор к виртуальному кристаллу. Значения c_s составляют 0.48 для Zr-O^c и 0.39 для Zr-O^e, что указывает на меньшую изменчивость («податливость») среднего по смешанному кристаллу расстояния Zr-O^e по сравнению с Zr-O^c. Этот результат может быть объяснен анизотропией сочленения полиэдров SiO_4 и ZrO_8 в структуре циркона (общими вершинами посредством связей Me-O^c в направлениях *a (b)* и общими ребрами посредством связей Me-O^e в направлении *c*, приводящей к облегченной деформируемости структуры в направлениях *a (b)* по сравнению с направлением *c*. Этот результат объясняет причину анизотропии деформации элементарной ячейки смешанного кристалла. Аналогичный вывод об анизотропии локальных деформаций твердых растворов циркон-коффинит сделан в работе (Geisler et al., 2005) на основании экспериментально установленных различий уширения полос рамановских спектров, соответствующих модам колебаний различной симметрии. Полученный результат согласуется и с известным фактом анизотропного (преимущественного в направлениях *a, b*) уменьшения постоянных решетки циркона при отжиге радиационных повреждений его структуры (Rios et al., 2000; Geisler et al., 2002). Для межатомных расстояний U-O^c и U-O^e значения c_s составляют, соответственно, 0.44 и 0.57. Величина c_s для U-O^c близка к таковой для Zr-O^c, т.е. длины связей катион-кислород для атомов Zr и U в направлениях *a (b)* релаксируют аналогично друг другу; в то же время величина c_s для Zr-O^e существенно меньше величины c_s для U-O^e, т.е. среднее межатомное расстояние Zr-O^e оказывается более консервативной величиной, чем U-O^e.

Рассчитанные средние значения расстояния Si-O также монотонно увеличиваются в твердом растворе от 1.58 до 1.61 Å при переходе от циркона к коффиниту; увеличение средних размеров кремнекислородных тетраэдров с ростом содержания U в цирконе составляет $3\cdot10^{-4}$ Å/мол. % U. Эти изменения согласуются с установленным методом рамановской спектроскопии красным сдвигом частот ν_1 (974 см$^{-1}$) и ν_3 (1008 см$^{-1}$) валентных колебаний SiO_4-тетраэдров при увеличении концентрации U в цирконе (Geisler et al., 2005). С учетом значений сдвига этих линий ν_1 и ν_3 (соответственно, -0.67 см$^{-1}$/мол. % U и -0.75 см$^{-1}$/мол. % U) в предположении определяющего влияния длины связи на частоту колебания кремнекислородных тетраэдров размерный параметр сдвига в твердом растворе может быть оценен величиной порядка $2.4\cdot10^3$ см$^{-1}$/Å.

Функции распределения расстояний, представляющие собой зависимости количества межатомных расстояний катион-кислород определенной длины от величины этого расстояния (в сверхъячейке из 384 атомов), представлены на рис. 5.12 для твердых растворов с *x*=0.02-0.14. Растворы такого состава представляют наибольший интерес, поскольку реализуются на практике. Видно, что положения основных максимумов распределения расстояний Zr-O^c, Zr-O^e и Si-O близки к рассчитанным значениям для бездефектного кристаллического циркона (пунктир на рис. 5.12 а, б); с ростом *x* указанные расстояния увеличиваются, наблюдается расщепление пиков распределения, увеличивается их ширина. Аналогичные изменения наблюдаются и в распределении расстоя-

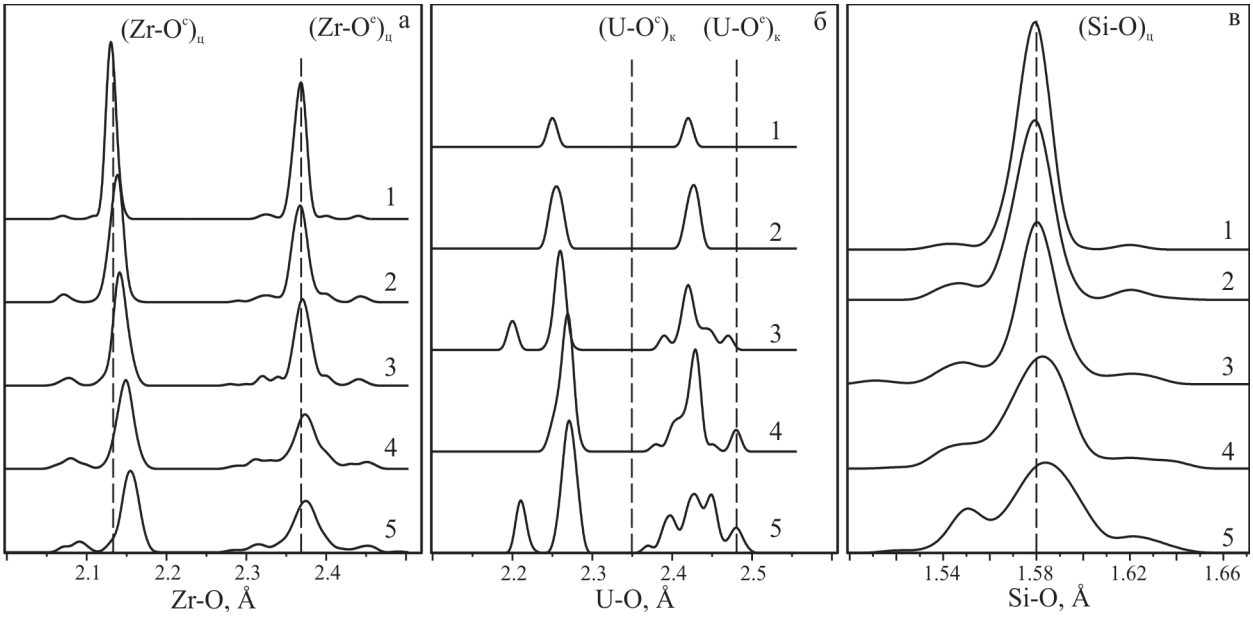


Рис. 5.12. Функции распределения межатомных расстояний Zr-O (а), U-O (б), Si-O (в) в сверхячейке из 384 атомов для твердых растворов $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$, x=0.02–0.14. Пунктир – рассчитанные значения расстояний $(Zr\text{-}O^c)_ц$, $(Zr\text{-}O^e)_ц$, $(Si\text{-}O)_ц$ в цирконе и $(U\text{-}O^c)_к$, $(U\text{-}O^e)_к$ в коффините. Кривые 1–5 – x=0.02, 0.05, 0.08, 0.11 и 0.14

Fig. 5.12 Distribution function of interatomic distances Zr-O (a), U-O (б), Si-O (в) in the super cell consisting of 384 atoms for $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$ solid solution

ний $U\text{-}O^c$, $U\text{-}O^e$, основные максимумы которых с ростом параметра x постепенно приближаются по величине к рассчитанным значениям для бездефектного коффинита (пунктир на рис. 5.12, в). Появление и рост дополнительных пиков на функциях распределения расстояний Zr-O с ростом параметра x отражают искажения структуры второй координационной сферы примесного U. Так, анализ локальных деформаций показывает, что межатомные расстояния $Zr\text{-}O^e$ длиной ~2.32E (несколько меньшей расчетного значения для основного пика) возникают в додекаэдрах ZrO_8, связанных с UO_8 через тетраэдры SiO_4 в направлении оси c; несколько укороченные расстояния $Zr\text{-}O^c$ (~2.07–2.09 Å) и несколько удлиненные расстояния $Zr\text{-}O^e$ (~2.40 Å) возникают в додекаэдрах ZrO_8, связанных с UO_8 общими ребрами. При этом происходит также деформация соседних тетраэдров SiO_4, приводящая к образованию новых пиков (1.55 и 1.62 Å) на функции распределения расстояний Si-O. Деформации второй координационной сферы точечными примесными атомами в цирконе детально проанализированы нами ранее (Щапова и др., 2006; см. п. 5.3.2).

На основе полученных данных нами были рассчитаны значения среднеквадратичного отклонения межатомных расстояний от их средних значений в сверхячейке по формуле:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_i n_i \cdot (x_i - \langle x \rangle)^2}{\sum_i n_i - 1}},$$

(где x_i – межатомное расстояние данного типа, n_i – количество таких расстояний в сверхячейке, $\langle x \rangle = \sum_i n_i \cdot x_i \Big/ \sum_i n_i$ – среднее межатомное расстояние данного типа). Зависимости S_x от состава твердого раствора представлены на рис. 5.13. Величины S_x численно характеризуют степень структурной (или геометрической) неупорядоченности смешанного кристалла, являющегося в данном случае, в соответствии со способом генерации сверхячейки, полностью композиционно неупорядоченным. Величины s_x имеют важный физический смысл, в частности, они определяют неоднородное уширение спектральных параметров (Клява, 1988) и влияют на термодинамические функции системы (Урусов, 1987; Урусов и др., 1997). С ростом параметра x дисперсия увеличивается для всех типов межатомных расстояний; ее максимальные значения наблюдаются в области x=0.5–0.6. Наибольшая дисперсия межатомных расстояний характерна для связей $Zr\text{-}O^e$, для которых сред-

нее по сверхячейке значение, как было показано выше, напротив, является наиболее консервативным. Вклады в разупорядочение всех остальных межатомных расстояний, включая Si-O, значительно ниже и соизмеримы между собой; таким образом, основной вклад в структурное разупорядочение твердого раствора вносит цирконий-кислородная подрешетка. Рассчитанные концентрационные зависимости S_x сопоставлены на рис. 5.13 с концентрационной зависимостью ширины полосы решеточных колебаний Zr(E_g) рамановских спектров (Geisler et al., 2005). Полученное в расчетах наибольшее разупорядочение твердого раствора в области средних концентраций согласуется с резким уширением полосы с ростом концентрации U; преобладающий разброс межатомных расстояний Zr-O по сравнению с Si-O согласуется с экспериментальным фактом более значительного уширения решеточных мод, в которые вовлечены колебания как катионной, так и кремнекислородной подрешеток, по сравнению с уширением мод локализованных колебаний SiO_4-тетраэдров. Отметим, что расчеты предсказывают несимметричный вид концентрационных зависимостей уширения от состава с максимумом, сдвинутым относительно центра в область преобладания коффинита; экспериментальные данные для твердых растворов, близких к коффиниту, в литературе отсутствуют.

Приведенные данные иллюстрируют возможность проведения численных оценок степени структурной неупорядоченности твердых растворов в рамках метода полуэмпирического атомистического моделирования.

Полученные результаты позволяют рассчитать термодинамические характеристики твердых растворов в соответствии с представлениями (Урусов, 1987; Урусов и др., 1997). С учетом аддитивного характера термодинамических функций функции смешения твердых растворов (разности ТФ твердого раствора и ТФ механической смеси компонент) выражаются в виде:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} = \Delta U_{см} + P\Delta V - T\Delta S_{см}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{см}$, $\Delta U_{см}$ и $\Delta S_{см}$ – энтальпия, энергия и энтропия смешения;

$$\Delta G_{см} = G(x) - x_1 G_1 - x_2 G_2, \quad (2)$$
$$\Delta H_{см} = H(x) - x_1 H_1 - x_2 H_2, \quad (3)$$
$$\Delta U_{см} = U(x) - x_1 U_1 - x_2 U_2 \quad (4)$$

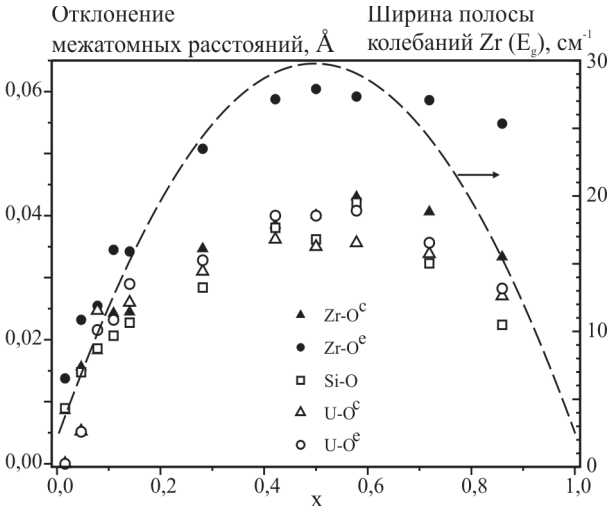


Рис. 5.13. Концентрационные зависимости значений среднеквадратичного отклонения межатомных расстояний Zr-O^c, Zr-O^e, U-O^c, U-O^e, Si-O (точки) от их средних значений в сверхячейке из 384 атомов для твердых растворов $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$. Пунктир – концентрационная зависимость ширины полосы решеточных колебаний Zr (E_g) рамановских спектров, полученная в работе (Geisler et al., 2005) аппроксимацией экспериментальных данных для образцов с x=0.006–0.116 на всю область составов экспериментальных значений выражением $\Gamma(x)=Wx(1-x)+\Gamma_0$; $\Gamma(x)$, Γ_0=2.8 см$^{-1}$ –ширина линии в твердом растворе и цирконе при комнатной температуре, соответственно, W=107.9 – подгоночный параметр

Fig. 5.13. Concentration dependence of interatomic distance Zr-O^c, Zr-O^e, U-O^c, U-O^e, Si-O (points) and FWHM of lattice vibrations band (dotted line) Zr(E_g) in Raman spectra according to (Geisler et al., 2005)

(x_1, x_2 – мольные доли компонентов раствора, H_1, H_2, U_1, U_2, – энтальпии и энергии образования чистых компонентов раствора, $H(x)$ и $U(x)$ – энергия и энтальпия образования твердого раствора). С учетом того факта, что при обычных давлениях величиной работы против давления $P\Delta V$ при изменении объема можно пренебречь, энтальпия смешения может быть рассчитана по приближенной формуле:

$$\Delta H_{см} \approx \Delta U_{см} = U(x) - U_1 x_1 - U_2 x_2. \quad (5)$$

Энтропия смешения твердого раствора может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta S_{см} = S_{конф} + \Delta S_{кол}, \quad (6)$$

где $\Delta S_{кол} = S_{кол}(x) - S_1 x_1 - S_2 x_2$ – колебательная

энтропия смешения, $S_{конф} = R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ конфигурационная энтропия однопозиционного бинарного твердого раствора. В данном подходе редполагается, что величины $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{кол}$ зависят лишь от состава и не зависят от температуры.

Уравнения (1), (5), (6) позволяют определить термодинамические функции смешения $\Delta H_{см}$ и $\Delta G_{см}$ во всем диапазоне составов и температур с использованием рассчитанных по программе GULP величин структурной энергии $U(x)$ и колебательной энтропии $S_{кол}(x)$ для твердых растворов и U_1, U_2 , S_1, S_2 для чистых компонентов – циркона и коффинита. Кроме того, на основе рассчитанной энтальпии смешения может быть определен параметр взаимодействия компонентов раствора:

$$Q = \Delta H_{см} / x_1 x_2. \qquad (7)$$

Чем больше величина параметра взаимодействия Q, тем меньше взаимная растворимость компонентов; если параметр взаимодействия не зависит от состава твердого раствора, то раствор называют регулярным, и критическая температура распада такого раствора может быть оценена как $T=Q/4$ (Q – кал/моль); если Q зависит от состава, то раствор является субрегулярным. Величина Q сильно зависит от локальных деформаций структуры твердого раствора.

Концентрационные зависимости ТФ приведены на рис. 5.14. Структурная энергия системы растет с ростом доли коффинита в растворе (рис. 5.14, а). Энтальпия образования твердого раствора в области промежуточных составов имеет достаточно высокие значения (рис. 5.14 б), что указывает на низкую взаимную растворимость циркона и коффинита. Параметр взаимодействия нелинейно зависит от состава (рис. 5.14, в); таким образом, твердые растворы $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$ являются субрегулярными. Вычисленные с учетом энтропийного вклада (рис. 5.14, г) концентрационные зависимости $\Delta G_{см}$ при различных температурах (рис. 5.14, д) позволяют определить критические условия растворимости из условия равенства нулю второй и третьей производных свободной энергии смешения по составу. Для составов $x>0.1$ перегибы на кривых $\Delta G_{см}$, соответствующие равенству нулю второй производной, фиксируются только при температурах $T>2000$ K. При $T<1500$ K $\Delta G_{см}$ положительна во всей области составов, что соответствует отсутствию растворимости. На рис. 5.14, е приведена кривая сольвуса. Границы области растворимости составляют 2 мол. % $USiO_4$ в цирконе и 5 мол. % $ZrSiO_4$ в коффините при температуре ~1750 °C. Таким образом, проведенные расчеты композиционно-неупорядоченных твердых растворов циркон-коффинит предсказывают значительно более низкие пределы растворимости в системе по сравнению с экспериментальными данными, согласно которым предел растворимости $USiO_4$ в цирконе составляет $x=0.02–0.04$ (Mumpton, Roy, 1961) и $x<0.10$ при 900 °C (Ushakov et al., 1999). Аналогичный результат был получен в расчетной работе (Ferriss et al., 2010), где граница растворимости коффинита в цирконе была оценена величиной 0.01 мол. % при 1000 K. Можно сделать заключение, что чистые безводные синтетические и природные твердые растворы циркон-коффинит являются термодинамически неравновесными.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Композиционно-неупорядоченные твердые растворы циркон-коффинит демонстрируют заметные отклонения от правил Вегарда и Ретгерса. Обнаружено анизотропное (преимущественно в направлениях a, b) расширение структуры смешанного кристалла $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$ с ростом параметра x. Средние расстояния катион-кислород с ростом параметра x увеличиваются; при этом увеличение расстояний $Zr\text{-}O^c$ и $U\text{-}O^c$ более существенно, чем $Zr\text{-}O^e$ и $U\text{-}O^e$; имеет место также небольшой рост размеров тетраэдров SiO_4. В области малых содержаний коффинита дисперсия всех межатомных расстояний увеличивается с ростом x; для связей $U\text{-}O^c$ и $U\text{-}O^e$ она имеет максимум при $x=0.08–0.14$; основной вклад в структурное разупорядочение вносит катион-кислородная подрешетка. Полученные результаты иллюстрируют возможность проведения оценок степени структурной (геометрической) неупорядоченности твердого раствора расчетным путем. Расчеты термодинамических характеристик твердых растворов предсказывают границы области растворимости 2 мол. % $USiO_4$ в цирконе и 5 мол. % $ZrSiO_4$ в коффините при температуре ~1750 °C.

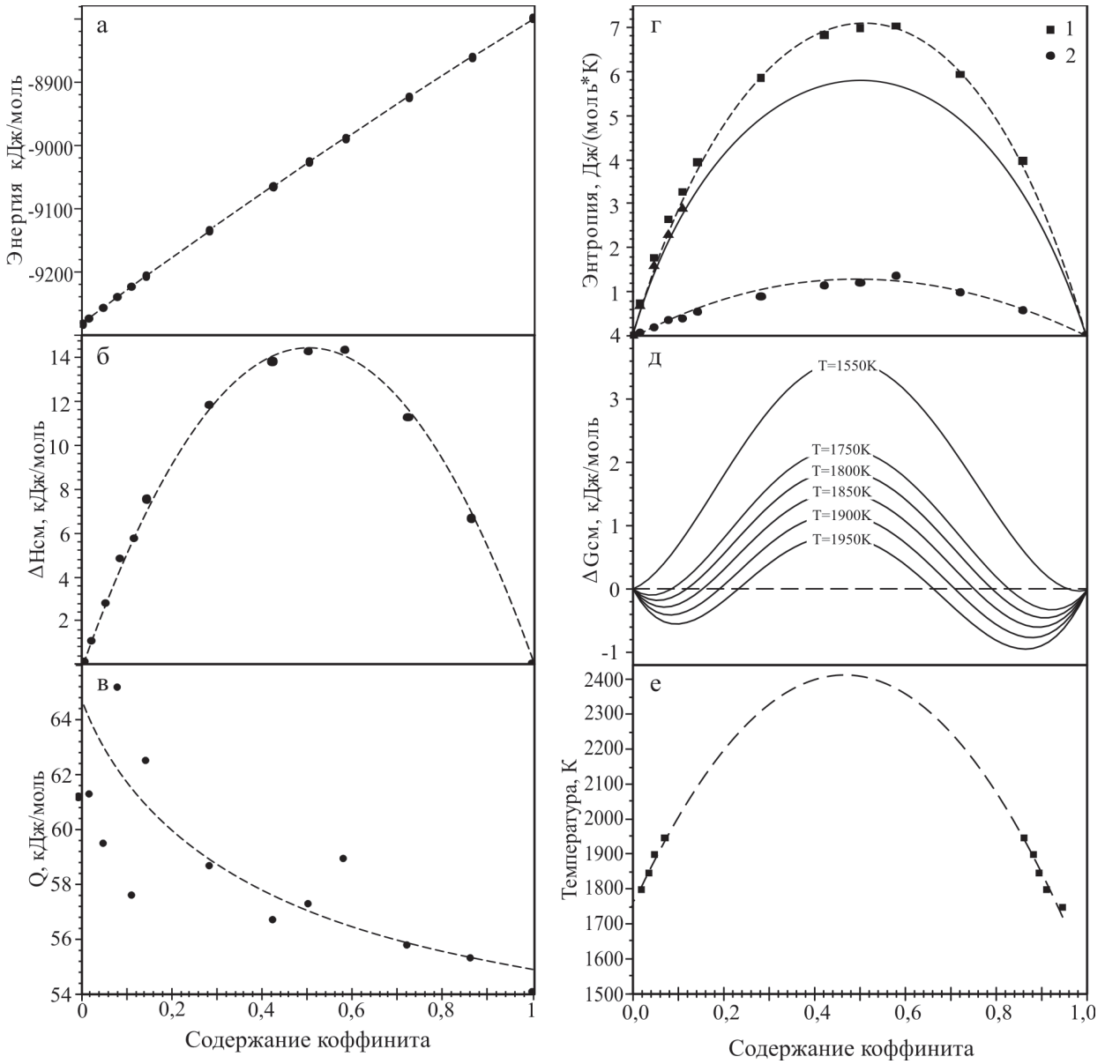


Рис. 5.14. Рассчитанные концентрационные зависимости термодинамических характеристик твердых растворов $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$ в расчете на формульную единицу: а – структурная энергия решетки *U*; б – энтальпия смешения $\Delta H_{см}$; в – параметр взаимодействия *Q*; г – энтропия смешения $\Delta S_{см}$ (1), колебательная энтропия $\Delta S_{кол}$ (2), конфигурационная энтропия $S_{конф}$ (сплошная линия); д – энергия смешения Гиббса при T=1550, 1750, 1800, 1850, 1900 и 1950 K, полученная аппроксимацией расчетных значений полиномом четвертого порядка; г – сольвус системы циркон-коффинит, указанные погрешности точек соответствуют точности графического определения

Fig. 5.14. Calculated thermodynamic characteristics of $(Zr_{1-x,}U_x)SiO_4$ solid solution

5.3.5. Электронная структура бездефектного циркона, кварца, бадделеита и дефектов в цирконе*

5.3.5.1. Кристаллический циркон, кварц, бадделеит. Расчетные 55-атомные кластеры $(Zr_цZr_4Si_6O_{44})^{44-}$ и $(Si_цSi_4Zr_6O_{44})^{44-}$ представляли собой фрагменты структуры циркона с центральными атомами $Zr_ц$ и $Si_ц$ (см. рис. 5.4, 5.8); они позволяли учесть все основные структурные особенности циркона – наличие изолированных тетраэдров SiO_4, тройную координацию атомов кислорода O(Zr, Zr, Si) с неэквивалентными расстояниями Zr-O^e и Zr-O^c, присутс-

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Ивановским А.Л. и Рыжковым М.В.

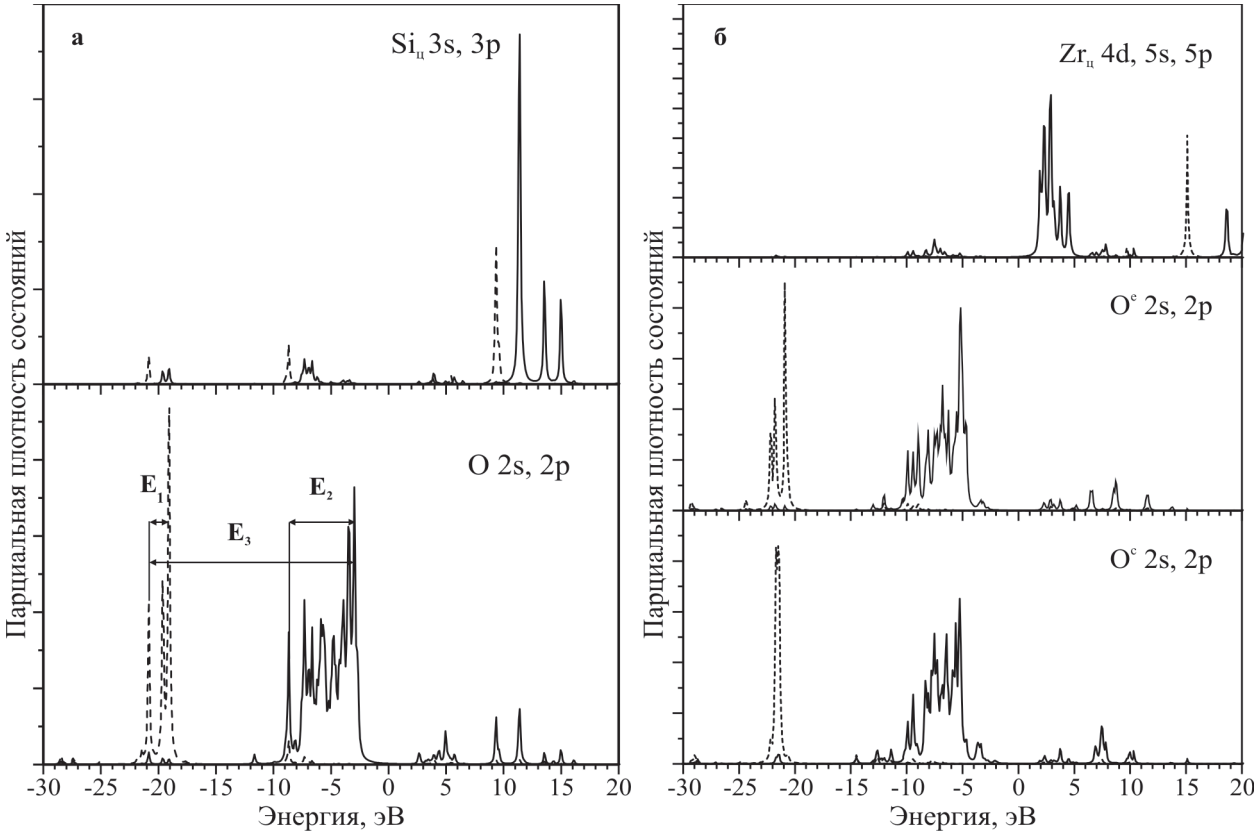


Рис. 5.15. Парциальные спектры плотности электронных состояний Zr, Si и O по данным расчета кластеров $(Si_{ц}Si_4Zr_6O_{44})^{44-}$ (а) и $(Zr_{ц}Zr_4Si_6O_{44})^{44-}$ (б). Пунктир – s-состояния, сплошная линия – p-состояния, жирная линия – Zr 4d-состояния

Fig. 5.15 Partial density of states for Zr, Si and O atoms according to calculations of $(Si_{ц}Si_4Zr_6O_{44})^{44-}$ (a) and $(Zr_{ц}Zr_4Si_6O_{44})^{44-}$ clusters (б)

твие смешанных цепей полиэдров SiO_4 и ZrO_8 вдоль оси *c*, структурную неэквивалентность сочленения полиэдров в кристаллографических направлениях *a, b* и *c*. Для сопоставления нами были проведены расчеты простых оксидов – кварца (пространственная группа $P3_221$, структурные полиэдры SiO_4, координация кислорода O(Si,Si)) и бадделеита (пространственная группа mP12, структурные полиэдры ZrO_7, координация кислорода O_1(Zr,Zr,Zr), O_2(Zr,Zr,Zr,Zr)). В кварце расчет был проведен для 21-атомного кластера $(Si_{ц}Si_4O_{16})^{12-}$, а в бадделеите – для 62-атомного кластера $(Zr_{ц}Zr_{11}O_{50})^{52-}$. Поскольку моделируемые химические взаимодействия сосредоточены, в основном, в пределах первой и второй координационных сфер центрального атома кластеров, их выбор для кварца и бадделеита позволял проанализировать электронное строение атомов Si, Zr и O и экстраполировать полученные для них характеристики на таковые в объеме бесконечного кристалла (Губанов и др., 1984).

Спектры парциальных плотностей электронных состояний атомов Si, O и Zr в цирконе приведены на рис. 5.15. Валентная полоса во всех трех минералах образована 2s, 2p-состояниями атомов O, что типично для оксидов. Верхняя часть O2p-подзоны представляет собой несвязывающие, нижняя часть – связывающие O2p-состояния; в области связывающих состояний к O2p-состояниям в цирконе и кварце примешиваются Si 3s-орбитали, к более высоко-лежащим – Si 3p-орбитали. В цирконе и бадделеите происходит также примешивание 4d-состояний Zr. Ширина E_1 O2s-подзоны в цирконе составляет 1.8 эВ, ширина E_2 O2p-подзоны – 6.0 эВ; общая ширина полосы кислородных состояний E_3=18.1 эВ. В кварце полоса кислородных состояний и ее подзоны являются более широкими, чем в цирконе: E_1=3.0, E_2=9.0 и E_3=19.8 эВ. Этот результат согласуется с данными наших расчетов (Зацепин и др., 1997), согласно которым формирование смешанного каркаса с трехкоординированным атомом O сопровождается суже-

Таблица 5.10. Заселенности перекрывания орбиталей катион-кислород
Table 5.10. Overlap occupation of cation-oxygen orbitals

№	Орбитали	Заселенность перекрывания, e*			
		$ZrSiO_4$		SiO_2	ZrO_2
		$(Si_цSi_4Zr_6O_{44})^{44-}$	$(Zr_цZr_4Si_6O_{44})^{44-}$	$(Si_цSi_4O_{16})^{12-}$	$(Zr_цZr_{11}O_{50})^{52-}$
1	Si3s-O2s	-0.005	-	0.019	-
2	Si3p-O2s	0.027	-	0.046	-
3	Si3s-O2p	0.156	-	0.133	-
4	Si3p-O2p	0.280	-	0.242	-
5	Zr5s-O^e2p	-	0.018	-	0.020 (O1)
6	Zr5s-O^c2p	-	0.011	-	0.016(O2)
7	Zr4d-O^e2p	-	0.096	-	0.155(O1)
8	Zr4d -O^c2p	-	0.118	-	0.094(O2)

Примечание. * – заселенности перекрывания катион-кислород для центральных катионов кластеров, наиболее корректно передающих электронную структуру в объеме материала; во всех случаях количество связей данного типа катион-кислород равно четырем.

нием зон кислородных состояний также и в фосфатах; этот факт может быть связан с увеличением общей степени ионности связи структуры и уменьшением гибридизации орбиталей O и Si (O и P). Состояния 4s и 4pZr образуют узкие пики в глубине валентной зоны на глубине 43.8 эВ (Zr4s) и 24.0 эВ (Zr4p) от уровня Ферми. Приведенные данные удовлетворительно согласуются с результатами расчета циркона методом DFT-LDA (Rignanese, et. al., 2001), где получены значения E_1=1.8, E_2=8.0 и E_3=18.0 эВ, различия результатов связаны с более узкой зоной O2p-состояний в нашем расчете при совпадении значений общей ширины кислородных состояний и ширины O2s-подзоны. Рассчитанный спектр кислородных состояний кварца также хорошо воспроизводит структуру его валентной полосы, которая детально изучалась экспериментально и теоретически в большом числе работ (см., например, обзор (Griscom, 1977) и (Xu, Ching, 1999)).

Нижние вакантные состояния в цирконе образованы Zr 4d-орбиталями; энергетический зазор между ними и верхними выраженными пиками валентных состояний составляет 6.5 и 7.1 эВ; в валентной зоне имеются также пики малой интенсивности, отстоящие от Zr 4d-орбиталей на 5.2–5.5 эВ. Таким образом, ширина оптической запрещенной зоны в цирконе может быть оценена величиной 6.5 эВ, переходы малой интенсивности возможны также в области 5.2–5.5 эВ. Эти данные хорошо согласуются с экспериментом (Robertson, 2002) и результатами наших исследований спектров возбуждения собственной люминесценции циркона (глава 4). Зона Zr 4d-орбиталей имеет ширину 3.3 эВ; общая ширина полосы 4d, 5s-состояний Zr составляет ~12.9 эВ; рассчитанная структура вакантных состояний совпадает с таковой по данным рентгеновской спектроскопии поглощения соединений в системе $(ZrO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ (Lucovsky et al., 2001).

Степень ковалентности химической связи в цирконе характеризовали величинами заселенностей перекрывания орбиталей катион-кислород (табл. 5.10). Наибольшие значения заселенности перекрывания характерны для Si3s-O2p и Si3p-O2p орбиталей; эти значения увеличиваются при переходе от кварца к циркону; степень ковалентности связи Si-O при переходе от кварца к циркону возрастает. Напротив, заселенность перекрывания Zr4d-O2p и степень ковалентности связи Zr-O уменьшаются при переходе от бадделеита к циркону. В кластере циркона наблюдается неэквивалентность химической связи Zr-O для атомов O^e и O^c общих ребер (в направлении оси z кластера) и общих вершин (в направлениях x, y кластера). Заселенности перекрывания O^e2p-Zr4d понижены по сравнению с O^e2p-Zr4d, что позволяет сделать вывод о более высокой степени ковалентности связи во втором случае. Этот эффект может быть ответственным за наблюдаемую экспериментально анизотропию оптических, радиационных и химических свойств циркона.

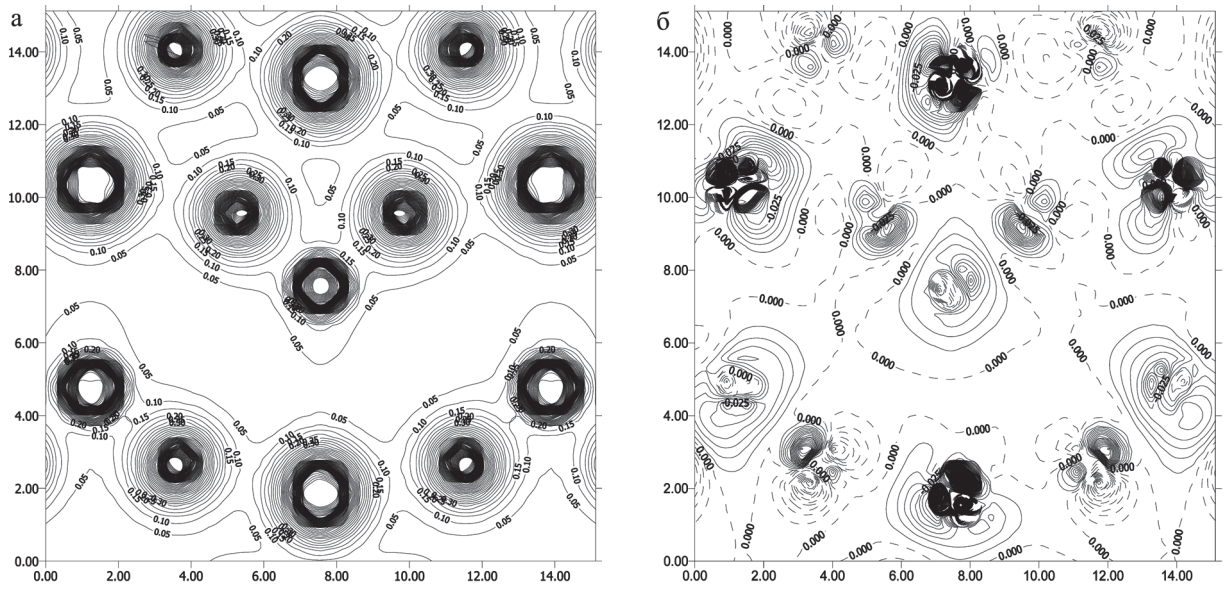


Рис. 5.16. Карты распределения общей электронной плотности (а) и разностной зарядной плотности (б) в цирконе вокруг центрального атома Si по данным расчета кластера $(Si_{ц}Si_4Zr_6O_{44})^{44-}$. Сечение плоскостью (100): ось *c* – вертикальна, *b* – горизонтальна. Изолинии избыточного отрицательного заряда (б) – сплошные линии, избыточного положительного заряда – пунктир

Fig. 5.16. Total (a) and difference (b) electron density maps in zircon

Значения эффективных зарядов атомов и степени ионности ε химической связи катион-кислород, определяемой как отношение эффективного заряда к формальному) для циркона, кварца и бадделеита приведены в табл. 5.11. Химическая связь Si-O в кварце является более ионной, чем в цирконе, а связь Zr-O в бадделеите – менее ионная, чем в цирконе. Полученные результаты согласуются с эмпирическим правилом изменения ионности-ковалентности химической связи катионов в сложных оксидах (Barr, 1991; Урусов, 1987), согласно которому катион, характеризуемый более высокой ионностью в исходном простом оксиде (в данном случае Zr в ZrO_2), повышает свою степень ионности в сложном, а катион, формирующий исходно более ковалентную связь (в данном случае Si в SiO_2) дает увеличение ковалентности в сложном оксиде. Полученные нами значения зарядов атомов в цирконе близки к результатам расчетов (Guittet et al., 2001); небольшие различия могут быть связаны с упрощенным методом интегрирования заряда в цитированной работе (приписыванием зарядовой плотности каждой точки пространства геометрически ближайшему атому без анализа топологии этого распределения, как это выполнено в настоящей работе). Рост эффективного заряда атома O при переходе от кварца (-1.282e) к циркону (среднее значение -1.256 e) и бадделеиту (среднее значение -1.295 e) подтверждается экспериментальными данными РФЭС (Guittet et al., 2001), где зарегистрирован химический сдвиг линии O1s от $E_{св}$=532.7 эВ в кварце до 531.3 эВ в цирконе и $E_{св}$=530.0 эВ в бадделеите.

Контурные карты распределения общей и разностной электронной плотности в цирконе (кластер $(Si_{ц}Si_4Zr_6O_{44})^{44-}$; сечение плоскостью 100) показаны на рис. 5.16. В плоскости сечения в центре карты лежит центральный атом $Si_{ц}$ и два ближайших к нему трехкоординированных атома O^{e}, четыре периферийных атома Zr (два на оси *c* и два слева и справа от нее), два периферийных атома Si, а также четыре граничных атома O. Рис. 5.16 иллюстрирует смешанный ионно-ковалентный тип связи в полиэдрах SiO_4 и ZrO_8: распределение электронной плотности отличается как от типичного для ионной связи сферически симметричного, так и от характерного для ковалентной связи распределения со скоплением электронной плотности в межатомном промежутке. Видно, что степень ионности связей Zr–O^{e} и Zr–O^{c} превышает степень ионности связи Si-O.

Разностную (деформационную) электронную плотность в общем случае определяется как разность электронной плотности в структуре и электронной плотности невзаимодейс-

Таблица 5.11. Значения эффективных зарядов атомов q (e) и степени ионности химической связи ε (отн. ед.) катион-кислород для циркона, кварца и бадделеита

Table 5.11. Atomic effective charges q and ionic degree of cation-oxygen chemical bond ε for zircon, quartz and baddelite

№	Атом	Значение q (e) и ε (отн. ед.)			
		$ZrSiO_4$, кластер $(Si_цSi_4Zr_6O_{44})^{44-}$	$ZrSiO_4$, кластер $(Zr_цZr_4Si_6O_{44})^{44-}$	SiO_2, кластер $(Si_цSi_4O_{16})^{12-}$	ZrO_2, кластер $(Zr_цZr_{11}O_{50})^{52-}$
1	$Si_ц$	2.509, 0.627	-	2.571 0.643	-
2	$Zr_ц$	-	2.927, 0.732	-	2.718, 0.680
3	O	-1.282	O^e =-1.262* O^c =-1.250*	-1.239	O_1=-1.258 O_2=-1.332

Примечание. * – в цирконе все атомы O структурно эквивалентны, но атомы O^e и O^c в кластере $(Zr_цZr_4Si_6O_{44})^{44-}$ различаются расстояниями до центрального атома $Zr_ц$, в связи с чем в кластерном расчете они имеют разные эффективные заряды.

твующих атомов в основных состояниях, занимающих те же местоположения (Бейдер, 2001; Gibbs et al., 2002); в настоящей работе карты получены вычитанием из общей электронной плотности значения плотности в невзаимодействующих ионах с зарядами, взятыми из самосогласованных расчетов. На рис. 5.16, б видно области избыточного отрицательного заряда, соответствующие областям ковалентного связывания. Полярность связи Si-O проявляется в смещении центра тяжести связывающего заряда в сторону атома O. С внешней стороны тетраэдров вблизи атомов O также наблюдаются области скопления отрицательного заряда, что аналогично особенностям химической связи в кварце (Gibbs et al., 2002). Нами установлено, что максимумы избыточной электронной плотности на линиях связи Si-O смещаются вглубь тетраэдров при переходе от кварца к циркону.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Проанализированы особенности химической связи в кристаллическом цирконе; проведен сравнительный анализ характеристик связи (эффективные заряды атомов, степень ионности-ковалентности, пространственное распределение электронной плотности) в цирконе и простых оксидах – альфа- кварце и бадделеите. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (РФЭС, рентгеновская спектроскопия поглощения, оптическая спектроскопия), что позволяет перейти к моделированию дефектов.

5.3.5.2. Электронная структура примесных атомов U и Pu в цирконе. Известно, что корректные расчеты электронного строения переходных f-элементов, в частности, актиноидов, возможны только в рамках методов, учитывающих релятивистские эффекты. В этой связи расчеты электронной структуры примесных атомов U и Pu в цирконе проведены нами в рамках полностью релятивистского кластерного метода X_α дискретного варьирования. В результате показано, что для U и Pu релятивистское описание имеет принципиальное значение; спин-орбитальное расщепление уровней $U6p^{1/2}$ (пик с энергией –27 эВ) и $U6p^{3/2}$ (-17 эВ) в 5.5 раз больше, чем для 4p орбиталей Zr (пики с энергиями –26.6 и 28.4 эВ), причем U6p состояния нельзя считать остовными вследствие значительной гибридизации $U6p^{3/2}$ и O2s орбит. Аналогично, спин-орбитальное расщепление для $Pu6p^{1/2}$ (пик с энергией –27.5 эВ) и $Pu6p^{3/2}$ (-16 эВ) уровней в 6 раз больше, чем для 4p орбиталей Zr; имеет место гибридизация $Pu6p^{3/2}$ и O2s состояний. Для высокоэнергетических U5f, 6d, 7s, 7p-(Pu5*f*, 6*d*, 7*s*, 7*p*-) уровней спин-орбитальное расщепление находится в пределах 1 эВ, но релятивистские эффекты определяют энергетические и пространственные характеристики этих состояний. Отметим, что релятивистские эффекты в электронном строении валентной полосы $ZrSiO_4$ незначительны и становятся заметными только для более глубоких Zr4p состояний (спин-орбитальное расщепление составляет 1.8 эВ).

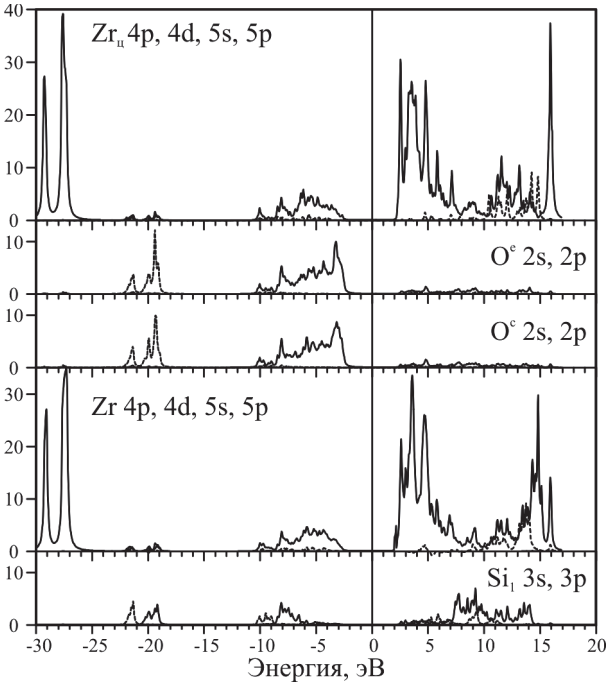


Рис. 5.17. Парциальные спектры плотности электронных состояний U, Zr, Si и O по данным расчета кластера $(U_ц Zr_{22}Si_{30}O_{160})^{108-}$

Fig. 5.17. Partial density of states for U, Zr, Si, O atoms according to calculation of $(U_ц Zr_{22}Si_{30}O_{160})^{108-}$ cluster

Для изучения электронного строения циркона с примесными атомами U и Pu использованы расширенные 213-атомные кластеры $(Me_ц Zr_{22}Si_{30}O_{160})^{108-}$, где $Me_ц$= Zr, U, Pu; релаксация структуры задана в соответсвии с данными расчетов GULP (см. п. 5.3.2). В основную часть кластеров входили центральная группировка $Me_ц O_8$ (с кислородами O^e, O^c); два атома Si_1, соседних с центральным полиэдром на оси *c*, четыре атома Zr и четыре атома Si_2, соседних с центральным полиэдром вдоль осей *a, b* (все со своим кислородным окружением); остальные атомы формировали оболочку кластера, которая в процессе самосогласования оставалась фиксированной, соответствующей структуре идеального циркона.

Примесный атом U. Установлено, что примесные U5f уровни расположены в запрещенной зоне циркона (рис. 5.17); они отстоят от края валентных состояний матрицы на 3.7 эВ. На примесных уровнях располагаются 2 электрона, занимающие орбитали $Γ_7$ и $Γ_8$ – симметрии с близкой структурой (86 % $U5f^{5/2}$, 4 % $U5f^{7/2}$, 4 % O2p, 2 % $U6d^{5/2}$). Нижний вакантный уровень $Γ_5$ – типа имеет близкий состав и энергию на 0.03 эВ выше последнего заполненного $Γ_8$ состояния. Как и в идеальном цирконе, где Zr-O-взаимодействие носит в значительной степени ковалентный характер, для примесного атома U имеет место ковалентное смешивание U6d–O2p и U5f–O2p орбиталей.

Заселенности перекрывания атомов Zr и Si с ближайшими соседями (табл. 5.12) в релятивистском расчете оказались близкими к полученным нерелятивистским методом (см. п. 5.3.5.1), что подтверждает слабое влияние релятивистских эффектов на химическую связь в цирконе. Заселенности перекрывания U6d и U7s с O^e2p, O^c2p оказываются близкими к соответствующим величинам для Zr4d и Zr5s; состояния U7p дают заметно меньший вклад в связывание по сравнению с Zr5p AO. В отличие от атома Zr, для примесного U существенным является также взаимодействие U5f – O2p орбиталей.

Сравнение эффективных зарядов атомов в чистом кристаллическом цирконе и цирконе с примесью U (табл. 5.13) показывает, что связь U-O носит более ионный характер, чем Zr-O; электронная плотность с U смещается заметно сильнее (на 0.37 e), чем с Zr. При этом большая часть из «дополнительных» 0.37e переходит на атомы

Таблица 5.12. Заселенности перекрывания орбиталей катион U (Zr)-O по данным расчета релятивистским методом $X_α$ DVM

Table 5.12. Overlap occupation of cation U (Zr)-O orbitals according to relativistic $X_α$ DVM method

№	Орбитали	Заселенность перекрывания, e
1	U5f-O^e2p	0.049
2	U5f-O^c2p	0.079
3	U 6d-O^e2p	0.153
4	U 6d-O^c2p	0.202
5	U 7s-O^e2p	0.050
6	U 7s-O^c2p	0.044
7	U 7p-O^e2p	-0.023
8	U 7p-O^c2p	0.020
9	Zr4d-O^e2p	0.144
10	Zr4d-O^c2p	0.208
11	Zr5s-O^e2p	0.054
12	Zr5s-O^c2p	0.055
13	Zr5p-O^e2p	0.012
14	Zr5p-O^c2p	0.058

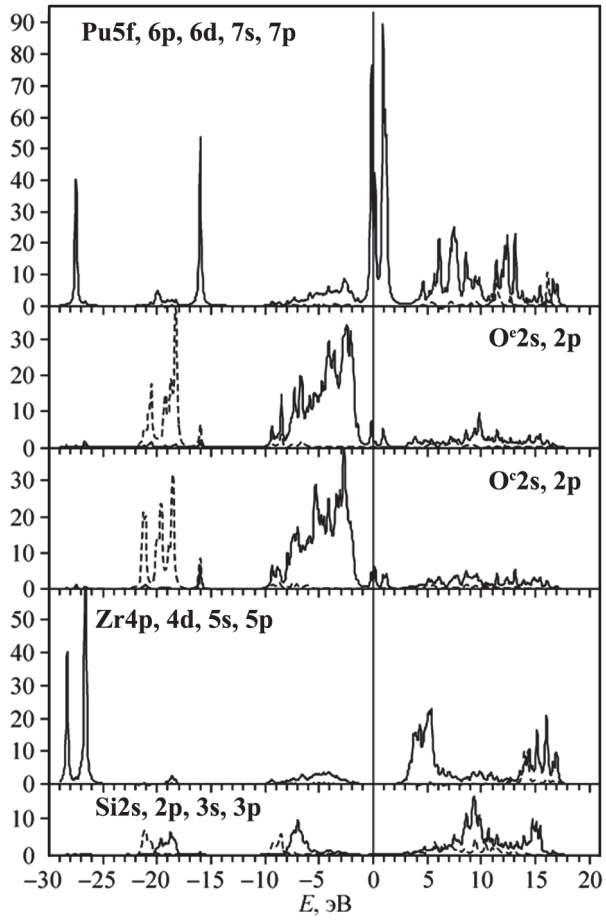


Рис. 5.18. Парциальные плотности состояний Pu5f, 6p, 6d, 7s, 7p, $O_1$2s, 2p, $O_2$2s, 2p, $Zr_2$4p, 4d, 5s, 5p и Si2s, 2p, 3s, 3p в кластере $PuZr_{22}Si_{30}O_{160}$ (Pu^{4+} Zr^{3+}). Состояния *p*, *d* и *f* типа показаны сплошными линиями, *s*-типа — пунктиром

Fig. 5.18. Partial density of states for Pu, O^e, O^c, Zr, Si atoms according to calculation of $PuZr_{22}Si_{30}O_{160}$ cluster

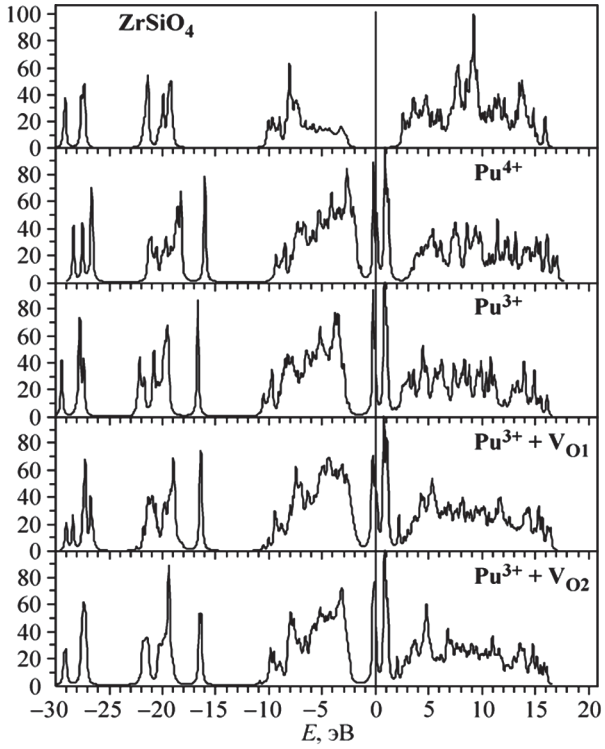


Рис. 5.19. Полные плотности состояний беспримесного циркона и циркона с Pu в различной степени окисления и вакансиями в ближайшем окружении

Fig. 5.19. Total density of states for ideal zircon and Pu-doped zircon

O^c (с меньшей длиной U-O связи). Заметные отличия эффективных зарядов всех атомов от их формальных степеней окисления подтверждают существенно ковалентный характер взаимодействия Zr-O, Si-O и U-O в данном соединении.

Таким образом, расчеты показали близость характеристик взаимодействия U-O и Zr-O; установлено, что химическая связь U с атомами O в цирконе имеет существенно ковалентную природу. Особенности электронного строения циркона с примесью U определяются присутствием U5f орбит. Согласно расчетам, эти состояния делают связь U-O более прочной и увеличивают эффективные заряды на атомах O.

Примесный атом Pu. Электронная структура примесного атома Pu в цикроне рассчитана нами для двух зарядовых состояний Pu^{4+} и Pu^{3+} без локальной компенсации заряда и с частичной зарядовой компенсацией вакансиями атомов O^e (O^c). В соответствии с данными, полученными из расчетов методом GULP, релаксация решетки

Таблица 5.13. Эффективные заряды атомов в бездефектном цирконе и цирконе с U по данным расчета релятивистским методом X_α DVM

Table 5.13. Atom's effective charges in ideal zircon and zircon with U according to relativistic X_α DVM method

Кластер	Эффективный заряд, e						
	$Zr_ц$	U	O^e	O^c	Zr	Si_1	Si_2
$Zr_цZr_{22}Si_{30}O_{160}^{108-}$	2.70	-	-1.26	-1.25	2.74	2.30	2.30
$U_цZr_{22}Si_{30}O_{160}^{108-}$	-	3.07	-1.29	-1.35	2.74	2.30	2.32

вблизи примесного Pu в присутствии вакансий атомов O^e и O^c различна: в первом случае расстояния Pu-O^c увеличиваются на 0.12-0.21, а Pu-O^e – на 0.12–0.14 Å, а во втором Pu-O^c увеличиваются на 0.12–0.16, а Pu-O^c – на 0.09–0.12 Å.

Парциальные плотности состояний для случая изовалентного замещения $Pu^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$, показаны на рис. 5.18. Примесные Pu5f-уровни оказываются в запрещенной зоне циркона; энергетическая щель между примесной зоной и краем валентных O2p-состояний составляет 1.2 эВ. Число электронов на этих уровнях зависит от зарядового состояния Pu. В модели изовалентного замещения получено, что на примесных уровнях располагаются четыре электрона, занимающие орбитали Γ_5-, Γ_6-, Γ_7- и Γ_8-симметрии с близкой структурой (84 % Pu5f, 8 % $O_1 2p$, 4 % $O_2$2p), вклад Pu6d оказывается заметно меньше (порядка 1 %), чем в случае U. Самый нижний вакантный уровень Γ_6-типа имеет близкий состав и энергию на 0.3 эВ выше последнего заполненного Γ_7-состояния.

Число электронов на примесных уровнях в случае гетеровалентного замещения $Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$ равно 5. При этом появляется еще одна заполненная орбиталь Γ_5-типа, основной вклад в которую дают Pu5f-AO (90 %) и O^e2p (1 %) и O^c2p (5 %). В расчетах с кислородными вакансиями на примесных 5f-уровнях также находятся 5 электронов. В результате расчетов получено, что четыре более глубоких примесных состояния содержат 87–90 % Pu5f-AO, пятая орбиталь – 80–82 % Pu5f, а в нижней вакантной молекулярной орбитали вклад Pu5f-AO равен 77–79 %. На рис. 5.19 приведены полные плотности состояний для четырех моделей замещения Zr на Pu. Кроме отличий в деталях формы линий можно отметить относительные сдвиги основных зон: расщепление между O2*p*- и Pu5f-остояниями в случае Pu^{4+} составляет 1.2 эВ, для Pu^{3+} эта щель увеличивается до 2.2 эВ, в присутствии V_{Oe} расщепление этих зон уменьшается до 1.1 эВ, а в присутствии V_{Oc} – снова

Таблица 5.14. Заселенности перекрывания орбиталей катион Pu (Zr)-O в беспримесном цирконе и в цирконе с Pb по данным расчета релятивистским методом X_α DVM

Table 5.14. Overlap occupation of cation Pu (Zr)-O orbitals according to relativistic X_α DVM method

№	Дефект	Орбитали кислорода	Заселенность перекрывания, 10^{-3} e													
			$Zr_ц$			Pu				Zr			Si_1		Si_2	
			4d	5s	5p	5f	6d	7s	7p	4d	5s	5p	3s	3p	3s	3p
1	Беспримесный циркон	O^e 2p	144	54						208	64		214		1	
		O^c 2p	12							72			394		212	-5
			208	55						134	47		2	-1	392	
			58							5						
2	$Pu^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$	O^e 2p				37	130	50		250	66		203		-3	
		O^c 2p				-22				72			386		203	-8
						100	221	47		114	46		1	-2	375	
						16				-10						
3	$Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$	O^e 2p				23	128	46		283	64		207		-2	
		O^c 2p				-19				64			390		207	-5
						43	175	54		138	64		2	-1	393	
						16				-18						
4	$(Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+})/V_{Oe}$	O^e 2p				49	145	51		211	58		221		-1	
		O^c 2p				-18				65			441		214	-5
						62	197	53		160	49		2	-2	380	
						22				-15						
5	$(Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+})/V_{Oc}$	O^e 2p				38	154	55		206	60		221		-1	
		O^c 2p				-24				66			399		215	-6
						54	191	54		165	61		1	-1	383	
						15				-10						

Таблица 5.15. Эффективные заряды атомов в беспримесном цирконе и цирконе с Pu по данным расчета релятивистским методом X_α DVM

Table 5.15. Atom's effective charges in ideal zircon and zircon with Pu according to relativistic X_α DVM method

№	Дефект	Эффективный заряд (e)						
		$Zr_ц$	Pu	O^e	O^c	Zr	Si_1	Si_2
1	Беспримесный циркон	2.70	-	–1.26	–1.25	2.74	2.30	2.30
2	$Pu^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$	-	2.67	–1.27	–1.30	2.75	2.32	2.31
3	$Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$	-	2.37	–1.29	–1.34	2.76	2.33	2.32
4	$(Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+})/V_{Oe}$	-	2.51	–1.30 –1.22	–1.34 –1.35 –1.35	2.74 2.79 2.71*	2.35 1.91*	2.30 2.34 2.33
5	$(Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+})/V_{Oc}$	-	2.42	–1.35 –1.30 –1.31	–1.31 –1.35	2.74 2.76* 2.74	2.30 2.32	2.29 1.99* 2.30

Примечание. * – заряды атомов, ближайших к вакансиям.

достигает 2.1 эВ. Во всех случаях эта величина заметно меньше, чем для примеси U (3/7 эВ). Зарядовое состояние примеси Pu проявляется, главным образом, в увеличении разности энергий $Pu5f^{5/2}$ и $Pu6p^{3/2}$-состояний. Отметим также, что присутствие примеси Pu влияет на положение орбиталей Zr, что можно заметить по трансформации $Zr4p^{3/2}$, $4p^{1/2}$—$Pu6p^{1/2}$-пиков с энергиями ниже –25 эВ. С учетом значительнго ковалентного смешивания Pu6d-O2p- и Pu5f-O2p-орбиталей можно заключить, что химическая связь Pu, как и примесного U с атомами O в решетке циркона имеет существеннно ковалентную природу.

Вклад в химическое связывание орбиталей 6d и 5f Pu с O^e оказывается заметно меньше, а с O^c больше, чем для U (табл. 5.12). Участие в химическом связывании виртуальных (свободных) Pu7p-орбиталей, как и для U7p-AO, оказывается очень чувствительным к межатомным расстояниям; увеличение последних при переходе от O^c к O^e приводит к изменению характера Pu7p-O2p-взаимодействий со связывающего на антисвязывающий. Аналогичный результат получен и для виртуальных $Zr_2$5p-состояний. Сравнение заселенностей перекрывания показывает, что примесь Pu^{3+} связана с окружающими атомами O заметно слабее, чем Pu^{4+}. Сравнение замещений $Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$ без вакансий атомов O и в их присутствии показывает, что последнее приводит к увеличению заселенностей перекрывания Pu с окружением; структура химического связывания в присутствии вакансий является промежуточной между случаями Pu^{4+} и Pu^{3+}. Расчеты показывают, что рассмотренные вакансии могут стабилизировать Pu^{3+} в цирконе.

Данные табл. 5.15 свидетельствуют о том, что зарядовое состояние Pu во всех случаях гораздо ближе к замещаемому иону Zr, чем для примеси U. Несмотря на то, что в модели $Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$ на примесных 5f-состояниях на один электрон больше, чем в случае $Pu^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$, заряд на ионе Pu уменьшается только на 0.3 e. Одновременно увеличиваются заряды на O^e и O^c; это увеличение происходит частично за счет смещения электронной плотности с ближайших к этим кислородам атомов Zr и Si. Появление вакансий усиливает смещение электронной плотности с Pu на оставшиеся атомы O^e и O^c; для Si и (в меньшей степени) Zr в случае вакансии O^e имеет место обратная тенденция. Заметные отличия эффективных зарядов всех атомов от их формальных степеней окисления указывает на существенно ковалентный характер взаимодействия Zr-O, Si-O и Pu-O в данном соединении.

Таким образом, расчеты показали, что замещение Pu→Zr в цирконе является достаточно вероятным, поскольку взаимодействие примеси с кислородным окружением имеет ряд близких черт к взаимодействию атомов Zr и O. Изовалентное замещение $Pu^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$ – более стабильно, чем $Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$; вакансии атомов O могут стабилизировать структуру при замещении $Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$. Эффективные заряды атомов Pu и их связь с окружением в присутствии вакансий атомов O являются промежуточными по отношению к замещениям $Pu^{4+}\rightarrow Zr^{4+}$ и $Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+}$.

5.3.5.3. Электронная структура собственных вакансионных дефектов в цирконе. В настоящем разделе нами выполнены расчеты электронной структуры фрагментов циркона, содержащих изолированную вакансию атомов О и их дивакансию – V_O и V_{O1O2} (рис. 5.9, а, в), причем вакансии атомов О1и О2 расположены на общем ребре SiO_4-тетраэдра и ZrO_8-додекаэдра. Как было показано выше, в указанных фрагментах вокруг вакансии атомов О (дивакансии) происходит существенная релаксация структуры ближайшего окружения, в частности, для дивакансии формируется две дополнительные, недостающие связи Si-O в дефектном кремнекислородном тетраэдре, а соседние SiO_4-тетраэдры соединяются между собой посредством «мостиковых» связей Si-O-Si.

Анализ результатов расчета электронной плотности релаксированных дефектных фрагментов структуры, содержащих вакансию (дивакансию) атомов О, свидетельствует о значительных изменениях валентной полосы кристалла: происходит ее уширение и изменение внутренней структуры: ширина полос E_1 (O2s-подзона), E_2 (O2p-подзона) и E_3 (общая ширина полосы кислородных состояний) увеличивается от значений 1.8 , 6.0 и 18.1 эВ, соответственно, характерных для бездефектного циркона, и приближается к значениям, характерным для кварца (E_{1-3}=3.0, 9.0 и 19.8 эВ). Данный эффект проявляется и в спектрах парциальной плотности состояний атомов Si (рис. 5.20). Представляется, что наблюдаемые особенности являются следствием изменения характеристик химической связи Si-O в области вакансий (дивакансий) атомов О.

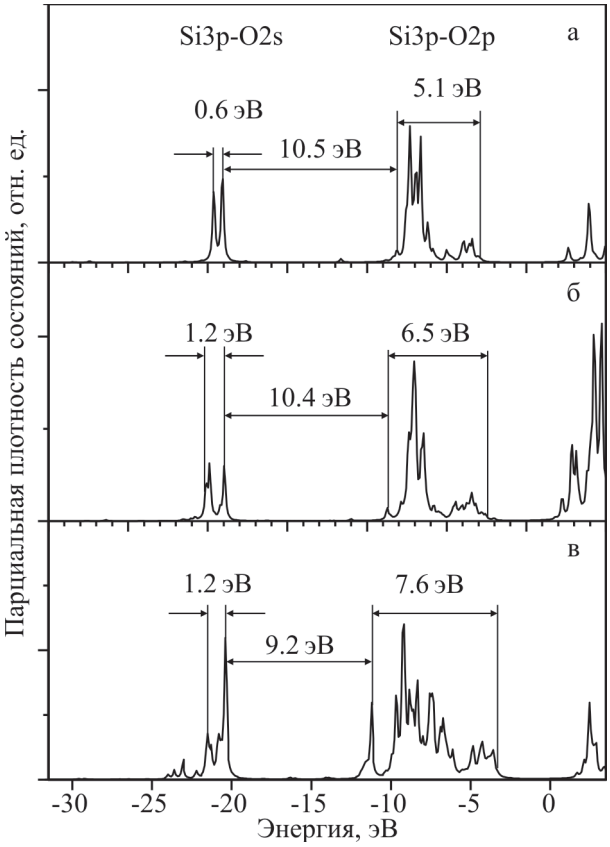
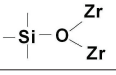
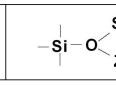


Рис. 5.20. Спектр плотности электронных состояний Si3p в валентной полосе циркона по данным квантовохимических расчетов: а – для атомов Si в регулярном тетраэдре SiO_4; б, в – для атомов Si в дефектных группировках SiO_3 и SiO_2 с вакансией или дивакансией атомов О. Энергетическая шкала – относительная; ноль соответствует рассчитанному значению энергии Ферми; энергии связи электронов в валентной полосе отрицательны

Fig. 5.20. Partinal density of 3p-states for Si atoms in SiO_4(a), SiO_3(б) and SiO_2(в) groups

Таблица 5.16. Эффективные заряды атомов Si и О бездефектного циркона, кварца и циркона в области вакансий и дивакансий атомов О

Table 5.16. Effective charges of Si and O atoms of ideal zircon, quartz, and zircon with vacancy and divacancy of O atoms

№	Минерал, дефект	Эффективный заряд, е			
		Si	O		
					Si-O-Si
1	Бездефектный циркон	2.51	-1.28	-	-
2	Циркон с вакансиями атомов О	2.36	-1.22	-	-
3	Циркон с дивакансиями атомов О	2.04	-1.24	-1.22	-
4	Бездефектный кварц	2.57	-	-	-1.24

Для анализа этих изменений нами были определены эффективные заряды атомов Si и O в дефектных областях кристалла (табл. 5.16). Видно, что заряд атома Si уменьшается при переходе от структуры идеального циркона к дефектной труктуре с моно- и дивакансией атомов O, т.е. фиксируется увеличение степени ковалентости связи Si-O, при этом одновременно снижается заряд атомов O, приближаясь к таковому в кварце.

Увеличение степени ковалентности Si-O-связи наглядно иллюстрируется картой разностной зарядовой плотности в области вакансии атомов O, построенная в плоскости атомов Si и двух O дефектной группировки SiO_3 (эта плоскость близка к плоскости трех оставшихся атомов O). Видно, что идет увеличение избыточного отрицательного заряда, отвечающего ковалентному связыванию, в межатомном пространстве Si-O по сравнению с идеальным кристаллическим цирконом (см. рис. 5.16).

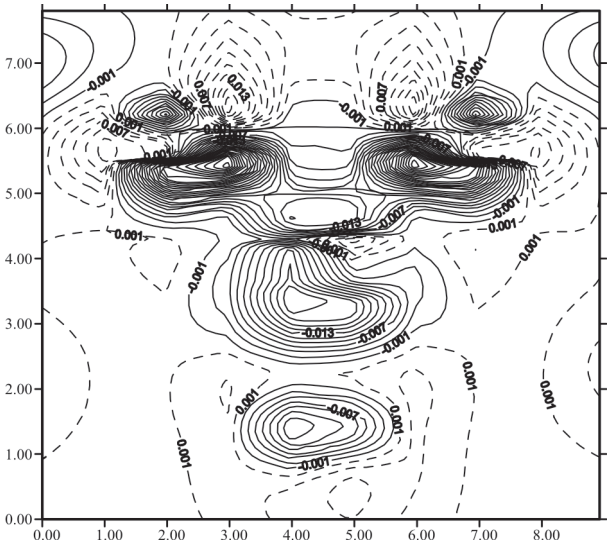


Рис. 5.21. Контурная карта разностной электронной плотности в плоскости атомов Si и двух O дефектной группировки SiO_3, содержащей вакансию атома O

Fig. 5.21. Difference electron density map in Si-O-O-plane of SiO_3 defect

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Образование кислородных вакансий и дивакансий в структуре циркона приводит к существенному изменению состояния химической связи в дефектной области: фиксируется увеличение степени ее ковалентности и изменение спектров электронных состояний атомов Si и O. Отмеченные эффекты, полученные на основе расчетных данных, были экспериментально обнаружены нами в радиационно-поврежденных цирконах методами РЭС и РФЭС (см. глава 4); они выражаются в изменении ширины и формы рентгено-эмиссионой линии SiK_β, а также в изменении рентгено-фотоэлектронных спектров валентной полосы и появлении лини, связанной с дополнительным типом от кислородных атомов с несколько иным эффективным зарядом.

5.4. Моделирование атомной и электронной структуры монацита*

5.4.1. Атомная структура бездефектного кристаллического монацита по данным полуэмпирического моделирования

Расчет структуры монацита $CePO_4$ выполнен с целью подбора межатомных потенциалов (см. табл. 5.2) и определения их адекватности для дальнейших расчетов структурных дефектов и эффектов разупорядочения в минерале. Фрагмент структуры монацита, иллюстрирующий особенности его ближнего порядка, представлен на рис. 5.22; моделирование проводилось для пространственной группы $P\,2_1/n$ моноклинной сингонии.

Из табл. 5.14, где представлены результаты расчета структурных характеристик минерала и их сопоставление с экспериментальными данными, видно удовлетворительное совпадение результатов, в частности, отклонение расчетных постоянных решетки от экспериментальных данных (Beall et al., 1981; Ni et al., 1995) составляет не более 3 %, а для объема элементарной ячейки эта величина практически нулевая. Таким образом, модель межатомных взаимодействий, использованная для расчетов, представляется достаточно корректной; она может быть использована как при анализе структурных дефектов, так и химического разупорядочения монацита.

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Виноградовой Н.С., Поротниковым А.В., Рыжковым М.В.

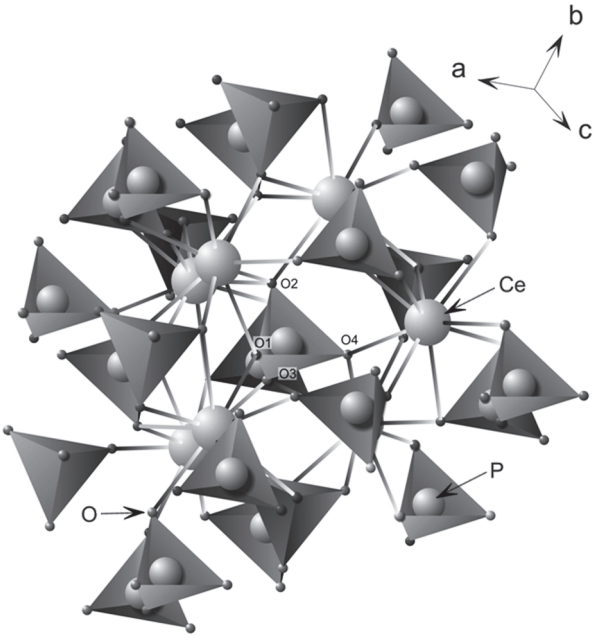


Рис. 5.22. Фрагмент структуры монацита. Для наглядности группы PO_4 показаны в виде полиэдров, группы CeO_9 – в виде атомов со связями. O1–O4 – структурно неэквивалентные атомы кислорода в монаците

Fig. 5.22. Monazite structure fragment

5.4.2. Атомная структура примесных дефектов Th, U, Ca и Si в монаците $CePO_4$

Природные монациты характеризуются высокой изоморфной емкостью; представляет интерес анализ релаксации его структры при вхождении различных примесей. Нами выполнено моделирование изоморфизма гетеровалентных примесей U и Th для монацита состава $CePO_4$, которое, как правило, сопровождается компенсацией избыточного заряда за счет вхождения примесных атомов Ca и Si. Рассмотрен случай как изолированных одиночных дефектов, образованных катионами U^{4+}, Th^{4+}, Ca^{2+} и Si^{4+}в структурных позициях Ce^{3+} и P^{5+}, соответственно, так и случай парных дефектов U^{4+} (Th^{4+})/Ca^{2+} и U^{4+}(Th^{4+})/Si^{4+} с расположением примесей в полиэдрах, соединенных между собой общими ребрами. Таким образом, проанализированы известные для природного монацита схемы изоморфизма чералитового и хаттонитового типа с нелокальной и локальной компенсацией заряда. Рас-

Таблица 5.17. Расчетные и экспериментальные структурные характеристики монацита

Table 5.17. Calculated and experimental structure characteristics of monazite

№	Характеристика	Значение		
		Расчет	Эксперимент*	δ**, %
1	*a*, Å	6.747	6.7880	-0.6
2	*b,* Å	6.906	7.0164	-1.6
3	*c*, Å	6.658	6.4650	3.0
4	β, °	105.1	103.43	1.7
5	Объем V, Å^3	299.5	299.49	0.0
6	Плотность г/см^3	5.21	5.21	0.0
7	P-O_i, Å	1.522 (O1) 1.577 (O2) 1.531 (O3) 1.514 (O4)	1.530 1.546 1.539 1.535	-0.5 -2.0 -0.5 -1.4
8	Ce-O_i, Å	2.418 (O1) 2.559 (O1') 2.544 (O2) 2.570 (O2') 2.786 (O2'') 2.422 (O3) 2.698 (O3') 2.442 (O4) 2.591 (O4')	2.452 2.534 2.563 2.646 2.783 2.467 2.684 2.446 2.524	-1.4 1.0 -0.7 -2.9 0.1 -1.8 0.5 -0.2 2.7

Примечание. * – данные работы (Beall et al., 1981; Ni et al., 1995); ** $\delta = \frac{(M_{расч} - M_{экс})}{M_{экс}} \cdot 100\%$ – отклонение расчетных параметров от экспериментальных значений.

считанные параметры структурной релаксации приведены в табл. 5.18-5.19. Локальные искажения (изменения объема и формы) Ce-полиэдров и PO_4-тетраэдров можно охарактеризовать как абсолютными ($\Delta R_{Me} = R(Me - O_i) - R(Ce - O_i)$, $\Delta R_{Si} = R(Si - O_i) - R(P - O_i)$), так и усредненными среднеквадратичными значениями ($S_{Me-O} = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta R^i_{Me})^2}{9}}$, $S_{Si-O} = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta R^i_{Si})^2}{4}}$) расстояний Me-$O_i$ от регулярных значений Ce-O_i и P-O_i (здесь Me – примесный катион). Изменения размеров элементарной ячейки при введении примесей характеризовались параметрами $\tilde{a}, \tilde{b}$ и $\tilde{c}$, которые были определены как межатомные расстояния, совпадающие в идеальной решетке с векторами элементарных трансляций. Релаксация структуры вокруг примесных дефектов приводит к нерегулярности длин связей P-O в тетраэдрах, окружающих примесный ион; этот эффект характеризовали среднеквадратичным отклонением от их регулярных межатомных расстояний P-O в окружении дефекта. С учетом неэквивалентности в тетраэдрах идеальной решетки длин связей P-O_j (j=1-4), среднеквадратичные отклонения определяли для каждой из четырех связей в отдельности: $S_{(P-O_j)} = \sqrt{\frac{\sum_i (r_i - r_0)^2}{n}}$ (здесь r_0 и x_i – регулярное межатомное расстояние P-O_j (j=1-4) и расстояния P-O_j в ближайших к дефекту PO_4-тетраэдрах, соответственно, n – количество таких расстояний в ближайшем окружении дефекта). Для одиночных дефектов в Ce-подрешетке количество ближайших к дефекту тетраэдров равно 7, а радиус сферы окружения – 6.3 Å; для замещений в P-подрешетке – 23, а радиус сферы окружения – 8.1 Å;

Таблица 5.18. Расчетные параметры релаксации структуры монацита с изолированными примесными дефектами

Table 5.18. Calculated parameters of monazite structure relaxation with isolated impurity defects

№	Параметр структуры	Тип дефекта			
		U^{4+}	Th^{4+}	Ca^{2+}	Si^{4+}
1	ΔR^i_{Me}, Å	0.149 (O1) -0.074 (O1') 0.029 (O2) 0.084 (O2') 0.111 (O2'') 0.274 (O3) -0.035 (O3') 0.006 (O4) 0.095 (O4')	0.002 -0.089 -0.111 0.010 -0.151 0.052 -0.108 -0.043 0.053	-0.037 -0.121 0.025 -0.156 -0.192 0.011 -0.148 -0.075 0.036	-
2	S_{Me-O}, Å	0.1291	0.0882	0.1155	-
3	ΔR^i_{Si}, Å	-	-	-	0.095 (O1) 0.089 (O2) 0.096 (O3) 0.100 (O4)
4	$\tilde{a}$, Å*	6.732 (–)	6.773 (+)	6.776 (+)	6.812 (+)
5	$\tilde{b}$, Å*	6.871 (–)	6.915 (+)	6.918 (+)	6.469 (–)
6	$\tilde{c}$, Å*	6.675 (+)	6.712 (+)	6.694 (+)	6.623 (–)
7	S_{P-Oi}, Å	0.021 (O1) 0.046 (O2) 0.011 (O3) 0.026 (O4)	0.020 0.046 0.019 0.028	0.016 0.040 0.015 0.023	0.013 0.034 0.006 0.020

Примечание. * – знак + (-) означает увеличение (уменьшение) параметров $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}$ по сравнению с постоянными решетки *a, b, c* для регулярной структуры.

Таблица 5.19. Расчетные параметры релаксации структуры монацита с парными примесными дефектами
Table 5.19. Calculated parameters of structure relaxation for monazite with double impurity defects

№	Параметр структуры	Тип дефекта		
		U^{4+}/Ca^{2+}	Th^{4+}/Ca^{2+}	U^{4+}/ Si^{4+}
1	ΔR^{i}_{Me}, Å	-0.044 / -0.006 (O1) -0.027 / 0.017 (O1') -0.149 / 0.055 (O2) -0.068 / 0.120 (O2') -0.099 / 0.045 (O2'') -0.136 / 0.072 (O3) -0.170 / 0.208 (O3') -0.091 / 0.088 (O4) 0.007 / 0.016 (O4')	-0.017 / -0.009 0.008 / 0.020 -0.099 / 0.052 -0.039 / 0.130 0.049 / 0.043 -0.092 / 0.076 -0.114 / 0.210 -0.057 / 0.082 0.013 / 0.029	-0.042 0.053 -0.101 -0.048 0.187 -0.047 -0.299 0.053 -0.042
2	S_{Me-O}, Å	0.109 / 0.098	0.070 / 0.100	0.136
3	ΔR^{i}_{Si}, Å	-	-	0.079(O1) 0.066(O2) 0.121(O3) 0.127(O4)
4	S_{Si-O}, Å	-	-	0.101
5	$\tilde{a}$, Å**	6.776 (+)	6.779 (+)	6.924 (+)
6	$\tilde{b}$, Å*	6.873 (-)	6.916 (+)	6.658 (+)
7	$\tilde{c}$, Å	6.689 (+)	6.696 (+)	6.766 (+)
8	S_{P-Oi}, Å	0.015 (O1) 0.043 (O2) 0.011 (O3) 0.028 (O4)	0.015 0.043 0.011 0.028	0.016 0.044 0.013 0.025

Примечание. * – знак + (-) означает увеличение (уменьшение) параметров $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}$ по сравнению с постоянными решетки *a, b, c* для регулярной структуры.

для парных дефектов при чералитовом изоморфизме – 10, а радиус сферы окружения – 7.3 Å; для парных дефектов при хаттонитовом – 27, а радиус сферы окружения – 8.8 Å.

Для всех одиночных замещений в Ce-подрешетке монацита получены значительные искажения размеров и формы полиэдров; при этом длины связей для разных типов атомов O изменяются (относительно $Ce\text{-}O_i$) различным образом – одни увеличиваются, а другие напротив уменьшаются; для атомов O2 возникают расстояния Me-O2, превышающие величину 2.8 Å. Наибольшие искажения формы наблюдаются при одиночном замещении $U^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$. Для парных дефектов $U^{4+}(Th^{4+})/Ca^{2+}$ степень искажения полиэдров несколько снижена; для дефекта $U^{4+}(Th^{4+})/ Si^{4+}$ – напротив, увеличена. Отметим, что замещения $Si^{4+} \rightarrow P^{5+}$ приводят к существенному увеличению размеров дефектного тетраэдра. Из табл. 5.15-5.16 видно, что вхождение примесей Th^{4+} и Ca^{2+} приводит к увеличению постоянных решетки; во всех остальных случаях – изменение параметров решетки вдоль различных направлений может иметь разный знак. Все рассмотренные примесные дефекты приводят к значительному разупорядочению в окружающей области фосфорнокислородной подрешетки; причем степень разупорядочения превышает таковую для кремнекислородной подрешетки при вхождении U^{4+} и Th^{4+} в циркон (в частности, для U^{4+} в цирконе S_{Si-O} = 0.007 Å, а в монаците – 0.117 Å). В наибольшей степени на резупорядочение влияют примеси U^{4+} и Th^{4+}, в наименьшей степени – Si^{4+}. При этом наибольшей релаксации подвержены связи P-O2. По-видимому, осо-

бенности поведения связей катионов Me и P со структурым типом атома O2 обусловлены отличием его координации (3Ce, P) по сравнению со структурными типами O1, O3, O4, имеющими координацию (2Ce, P).

На основе сопоставления результатов расчета изолированных одиночных дефектов и парных дефектов получено, что энергии связи компонентов сложного дефекта составляют 0.5 эВ для U^{4+}/Ca^{2+}, 0.6 эВ для Th^{4+}/Ca^{2+} и 0.8 эВ для U^{4+}/ Si^{4+}, что близко по величине к энергии связи двойных ксенотимоподобных замещений в цирконе (0.9 эВ для La^{3+}/P^{5+}, 0.6 для Y^{3+}/P^{5+}, 0.7 для Yb^{3+}/P^{5+}, 0.8 для Pu^{3+}/P^{5+}).

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Степень искажения Ce-полиэдров зависит от типа примесного катиона; максимальные искажения получены для U^{4+}; при образовании двойных дефектов степень искажения полиэдров уменьшается. Во всех рассмотренных случаях получено небольшое увеличение постоянных решетки за счет примесей. Разупорядочение подрешетки тетраэдров в областях, окружающих дефекты, значительно; его степень заметно превышает таковую в цирконе. Наибольшей релаксации подвержены связи P-O2. Высокие значения энергии связи дефектов замещения позволяют сделать вывод и преобладании локальной зарядовой компенсации дефектов в монаците.

5.4.3. Атомная структура собственных вакансионных дефектов

В настоящем разделе для монацита состава $CePO_4$ выполнено моделирование вакансий катионов Ce и P, а также анионов O в четырех структурно-неэквивалентных позициях (см. рис. 5.22); фрагмент структуры с вакансией атома O4 приведен на рис. 5.23.

Структурная релаксация кислородной вакансии в монаците приводит к смещению центрального атома P в тетраэдре по направлению к плоскости трех оставшихся O с образованием пирамиды PO_3; аналогичная релаксация происходит и рядом с кислородной вакансией в цирконе. Структура дефекта PO_3 зависит от типа удаленного атома O (табл. 5.20): минимальный сдвиг атома P из регулярной позиции наблюдается при удалении атома O2, по-видимому, из-за особенностей его координации (3Ce, P); максимальный сдвиг фиксируется при удалении атома O1 (или O4), при этом пирамида PO_3 становится практически плоской. Расчеты показывают, что вакансии всех структурных типов кислородных атомов приводят к увеличению постоянных решетки, причем это увеличение значительнее такового при введении в структуру монацита примесных элементов U, Th, Ca и Si. Степень искажения фосфорнокислородной подрешетки за счет введения вакансий различных типов атомов O практически одинакова; во всех случаях основной вклад в разупорядочение вносят связи P-O1 и P-O2. Степень разброса длин связей P-O для всех типов вакансий превышает разброс длин связей Si-O в минерале цирконе при образовании в нем вакансий атомов O.

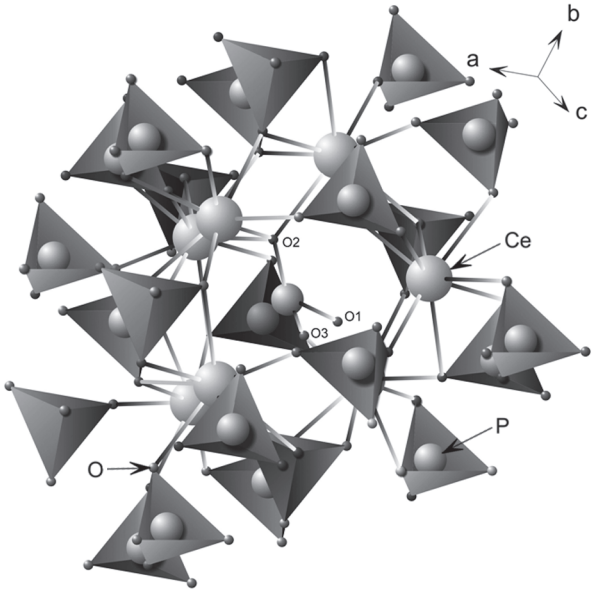


Рис. 5.23. Фрагмент кристалла $CePO_4$ с вакансией атома O4

Fig. 5.23. Monazite structure fragment with O4 vacancy

Как видно из табл. 5.20, вакансии атомов P и Ce не приводят к росту постоянных решетки, однако при этом заметно искажаются PO_4-тетраэдры в ближайшем окружении вакансий, причем в наибольшей степени релаксируют связи P-O2, как это имело место и при введении в структуру примесных элементов.

Как видно из табл. 5.20, вакансии атомов P и Ce не приводят к росту постоянных решетки, однако при этом заметно искажаются PO_4-тетра-

Таблица 5.20. Рассчитанные параметры релаксации структуры монацита $CePO_4$ с вакансионными дефектами

Table 5.20. Calculated parameters of structure relaxation for Ce-monazite with vacancy defects

№	Дефект		P-O_i, Å				h, Å	$\tilde{a}$, Å	$\tilde{b}$, Å	$\tilde{c}$, Å	$S_{P\text{-}Oj}$, Å			
			O1	O2	O3	O4					O1	O2	O3	O4
1	Идеальная структура		1.524	1.544	1.534	1.531	-	6.790	7.020	6.467	-	-	-	-
2	Вакансия атома O	O1	-	1.492	1.465	1.409	0.015	6.969	7.084	7.012	0.045	0.030	0.025	0.021
4		O2	1.467	-	1.492	1.456	0.219	6.984	7.043	7.002	0.045	0.027	0.024	0.024
5		O3	1.457	1.484	-	1.446	0.147	7.014	7.060	7.021	0.046	0.038	0.021	0.026
6		O4	1.409	1.492	1.466	-	0.016	6.962	7.090	7.013	0.045	0.026	0.025	0.023
7	Вакансия атома	Ce	-	-	-	-	-	6.897	7.021	6.779	0.023	0.068	0.040	0.035
8		P	-	-	-	-	-	6.609	6.684	6.283	0.033	0.048	0.032	0.032

эдры в ближайшем окружении вакансий, причем в наибольшей степени релаксируют связи P-O2, как это имело место и при введении в структуру примесных элементов.

Энергии ΔE изолированных вакансий и междоузельных атомов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него, приведены в табл. 5.21. Энергии вакансий катионов и междоузельных катионов существенно отличаются от таковых в цирконе; напротив для вакансий атомов O значения этих энергий близки (см. табл. 5.7). Энергии вакансий разных структурных типов атомов O различаются незначимо.

Таблица 5.21. Значения энергии изолированных дефектов в монаците

Table 5.21. Energy values of isolated defects in monazite

№	Дефект	ΔE*, эВ	$\Delta E_{нерел}$**, эВ
1	V_{Ce}''''	46.0	68.1
2	V_{P}''''	165.5	266.9
3	$V_{O1}^{\cdot\cdot}$	20.9	38.3
4	$V_{O2}^{\cdot\cdot}$	20.4	-
5	$V_{O3}^{\cdot\cdot}$	20.5	-
6	$V_{O4}^{\cdot\cdot}$	20.5	-
7	$Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	-29.6	2.5
8	$P_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	-132.9	-19.5
9	O_i''	-10.1	23.0

Примечание. * – ΔE – энергии изолированных дефектов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона (с использованием программы GULP) как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него; $\Delta E_{нерел}$ – энергия, равная разности структурных энергий решетки с дефектом до релаксации и решетки без дефекта.

Энергии образования дефектов Ce, O и P по Френкелю, определенные по значениям ΔE, приведены в табл. 5.22; значения энергии первых двух дефектов типичны для оксидов и близки к таковым для циркона; повышенное значение энергии образования дефекта P по Френкелю не противоречит представлениям о малой вероятности образования вакансии этого атома в жесткой структурной единице – фосфорнокислородном тетраэдре.

С использованием значений энергии вакансий и междоузельных атомов $\Delta E_{нерел}$, рассчитанных без релаксации структуры решетки, нами выполнены оценки пороговых энергий E_d смещения атомов в монаците. Координаты междоузельных дефектов были определены путем их пробных размещений в 1000 неэквивалентных позиций в элементарной ячейке с последующим статистическим анализом релаксированных структур и выбором наиболее вероятного расположения дефекта с использованием оригинальной программы А.В. Поротникова. Рассчитанные значения пороговых энергий E_d составляют 35.3, 123.7 и 30.7 эВ для атомов Ce, P и O, соответственно; они существенно отличаются от значений пороговой энергии смеще-

Таблица 5.22. Энергии образования дефектов по Френкелю в монаците

Table 5.22. Energies Frenkel defect formation in monazite

№	Дефект по Френкелю	Энергия, эВ
1	Ce	8.2
2	P	16.3
3	O	5.0

ния атомов в цирконе. Насколько нам известно, подобные оценки для монацита ранее не проводились.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. При образовании кислородных вакансий в монаците, как и в цирконе, происходит смещение центрального атома в дефектном тетраэдре (P или Si) по направлению к плоскости трех оставшихся атомов O. Релаксация структуры приводит к увеличению постоянных решетки монацита, а также разупорядочению фосфорно-кислородной подрешетки, более значительному, чем для кремний-кислородной подрешетки в цирконе. В PO_4-тетраэдрах наиболее подвижна связь P-O2. Энергии образований вакансий различных типов атомов O близки; значения пороговых энергий E_d для атомов Ce, P и O в монаците составляют 35.3, 123.7 и 30.7 эВ, соответственно.

5.4.4. Электронная структура монацита $CePO_4$

Расчетные кластеры имели вид 70-атомных фрагментов структуры монацита $(Ln_ц Ln_6 P_7 O_{56})^{56-}$ с центральными атомами Ln=Ce, La, Nd (рис. 5.24); в кластере учтены все основные структурные особенности монацита – наличие изолированных искаженных тетраэдров PO_4; структурная неэквивалентность атомов кислорода O1-O4; несимметричная 9-координированная позиция Ce (см. рис. в главе 2); связь полиэдра LnO_9 с семью тетраэдрами PO_4 (с двумя – общими ребрами, с пятью – вершинами) и общими ребрами с шестью полиэдрами LnO_9.

Спектры парциальных плотностей электронных состояний атомов Ce, P и O в монаците состава $CePO_4$ приведены на рис. 5.25. Как и в других оксидах, валентная полоса образована 2s, 2p-подзонами атомов O. К ним примешиваются P 3s, 3p-орбитали, что отражает эффекты ковалентного связывания атомов P и O и определяет основные закономерности строения валентной полосы. К валентным состояниям примешиваются также орбитали Ce 5s, 5p, 4f и (в меньшей степени) орбитали Ce 6s, 6p. Потолок валентной зоны образован O2p Ce4f-орбиталями, состояния нижней части зоны проводимости – Ce5d- и P3s, 3p-орбиталями. Ширина полосы Ce5d-состояний равна 4.2 эВ. Энергетическая щель O2p-Ce5d составляет 3.8 эВ. На рис. 5.25 хорошо видна спиновая поляризация Ce4f-состояний; расщепление составляет 0.7 эВ. В целом, особенности электронного строения атомов Ce в его ортофосфате оказались близкими к таковым оксидах и оксифторидах РЗЭ (Губанов и др., 1984).

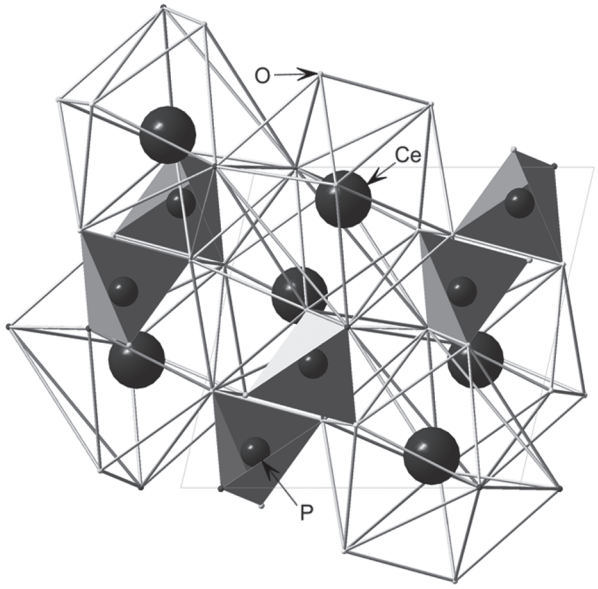


Рис. 5.24. Фрагмент структуры монацита – расчетный модельный кластер $(Ln_ц Ln_6 P_7 O_{56})^{56-}$

Fig. 5.24. The $(Ln_ц Ln_6 P_7 O_{56})^{56-}$ cluster of monazite structure

Характерные особенности структуры монацита проявляются в электронном строении фосфорнокислородной подрешетки. Электронная структура неэквивалентных атомов O1-O4 несколько различна. Так, атомы O1,O2 преимущественно участвуют в ковалентном смешивании с орбиталями атомов Ce, тогда как O3,O4 – с орбиталями атомов P. Ширина полосы кислородных состояний O3,O4 в монаците близка к ширине валентной полосы кварца, что отражает высокую степень ковалентности химической связи в обоих случаях. Полосы кислород-

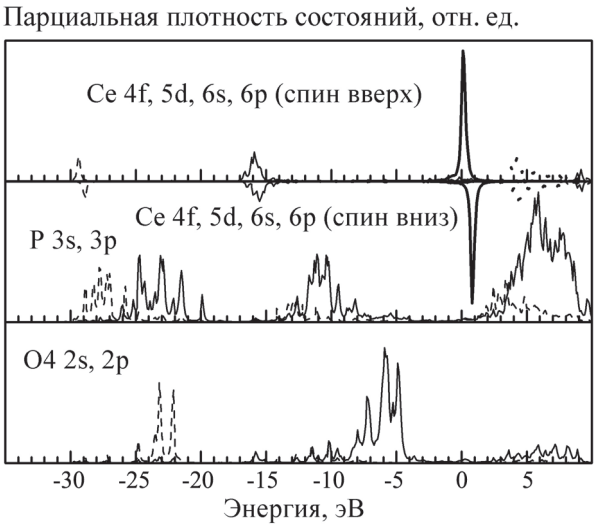


Рис. 5.25. Парциальные спектры плотности электронных состояний атомов Ce, P и O4 по данным расчета кластера $(Ce_{ц}Ce_6P_7O_{56})^{56-}$. Пунктир – s-, сплошная линия – p-состояния; Ce 4f, 5d-состояния выделены жирной линией. Для атомов Ce приведены плотности состояний со спином вверх (положительные значения плотности) и спином вниз (отрицательные значения плотности)

Fig. 5.25. Partial density of states for Ce, P and O4 atoms according to calculation of $(Ce_{ц}Ce_6P_7O_{56})^{56-}$ cluster

ных состояний O1,O2 дополнительно уширены ковалентным взаимодействием с 5s, 5p, 4f, 5d, 6s, 6p- состояниями церия.

Структурная неэквивалентность атомов O проявляется также в различии заселенностей перекрывания (табл. 5.23–5.24) их орбиталей с орбиталями катионов. Максимальные значения перекрывания Ce 4f- O 2p, Ce 5d- O 2p, Ce 6p- O 2s характерны для O1 и O2; максимальные значения перекрывания P 3s- O2p и P 3p- O2p – для O3 и O4. Можно предполагать, что значительные вариации характеристик связи Ce-O, в первую очередь, обусловлены сильным разбросом расстояний Ce-O; это предположение согласуется с данными (Губанов и др., 1984) о сильной зависимости электронной структуры РЗЭ от расстояний до лигандов. Действительно, расстояния Ce-O варьируют в пределах 2.446-2.783 A; кроме того, координация атомов O2 повышена до 4

Таблица 5.23. Заселенности перекрывания орбиталей Ce-O

Table 5.23. Overlap occupation of Ce-O orbitals

Орбитали	Заселенность перекрывания*, e			
	O1	O2	O3	O4
Ce 4f - O 2s	0.0015	0.0021	0.0029	0.0032
Ce 4f - O 2p	0.0183	0.0144	0.0077	0.0100
Ce 5s - O 2s	-0.0013	-0.0011	-0.0014	-0.0013
Ce 5s - O 2p	-0.0085	-0.0073	-0.0069	-0.0089
Ce 5p - O 2s	-0.0116	-0.0083	-0.0100	0.0109
Ce 5p - O 2p	-0.0223	-0.0251	-0.0201	-0.0237
Ce 5d - O 2s	0.0109	0.0191	0.0236	0.0400
Ce 5d - O 2p	0.0729	0.0632	0.0400	0.0479
Ce 6s - O 2s	0.0131	0.0069	0.0077	0.0115
Ce 6s - O 2p	0.0088	0.0146	0.0095	0.0076
Ce 6p - O 2s	0.0152	0.0260	0.0143	0.0299
Ce 6p - O 2p	0.0154	0.0006	-0.0051	-0.0008

Примечание. * – заселенности перекрывания Ce-O приведены для центрального атома кластера; количество связей Ce-O1, Ce-O3 и Ce-O4 равно 2, Ce-O2 равно 3.

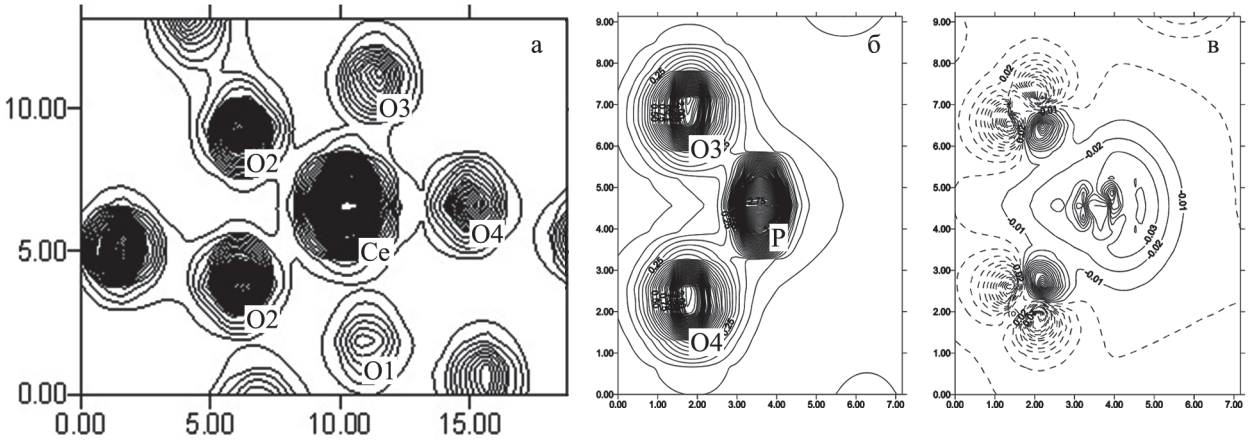


Рис. 5.26. Карты распределения общей (а, б) и разностной (в) электронной плотности в монаците в плоскости экваториального пентагона CeO_5 внутри полиэдра CeO_9 (а) и в плоскости PO_2 внутри тетраэдра PO_4 (б, в). Сплошные изолинии соответствуют избыточному отрицательному заряду; пунктир – недостаточному (в)

Fig. 5.26. Total (а, б) and difference (в) electron density maps in monazite

по сравнению с 3 для всех остальных структурных типов кислорода.

Контурные карты распределения общей и разностной электронной плотности в монаците состава $CePO_4$ приведены на рис. 5.16; показаны распределения в плоскости экваториального пентагона CeO_5 внутри полиэдра CeO_9 (рис. 5.16, а) и в плоскости PO_2 внутри тетраэдра PO_4 (рис. 5.16, б, в). Наглядно проявляется смешанный ионно-ковалентный тип связи в полиэдрах PO_4 и CeO_9, а также неэквивалентность распределения электронной плотности в области связи Ce-O с различными структурными типами атомов O. Карта разностной электронной плотности (рис. 5.16, в). иллюстрирует пространственное распределение ковалентного связывающего заряда внутри тетраэдра PO_4; центр тяжести связывающего заряда смещен в сторону кислородного атома.

Таблица 5.24. Заселенности перекрывания орбиталей P-O

Table 5.24. Overlap occupation of P-O orbitals

Орбитали	Заселенность перекрывания, e			
	O1	O2	O3	O4
P 3s- O2s	-0.0272	-0.0436	-0.0442	-0.0567
P 3s- O2p	0.0506	0.1060	0.1374	0.1462
P 3p- O2s	-0.0219	-0.0390	-0.0207	-0.0306
P 3p- O2p	0.1030	0.2028	0.2659	0.2935

Примечание. * – заселенности перекрывания P-O приведены для периферийных атомов кластера.

Таким образом, в настоящем разделе для монацита состава $CePO_4$ проанализированы особенности химической связи.

5.5. Моделирование радиационного повреждения циркона и монацита методом Монте-Карло*

Радиационное повреждение (метамиктизация) структуры U-Th-содержащих минералов при распаде радиоактивных элементов происходит как из-за вылетающих α-частиц, так и вследствие пробега дочерних ядер отдачи (Weber et al., 1994, 2000; Ewing et al., 2003). Из теории взаимодействия излучения с твердым телом (см., например, Келли, 1971; Лейман, 1979) известно, что на основе данных об энергии и массе налетающих частиц, а также о реакции атомов мишени на это облучение может быть рассчитана концентрация радиационных дефектов и геометрия поврежденной областей. В U-Th-содержащих минералах-геохронометрах цирконе и монаците повреждения структуры возникают за счет автооблучения при радиоактивном распаде

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Виноградовой Н.С.

Таблица 5.25 Энергии α-частиц и дочерних ядер отдачи в цепях радиоактивного распада изотопов ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th (Firestone, Shirley, 1996)

Table 5.25. α-particles and recoil nucleus energies in the radioactive decay series of ^{238}U, ^{235}U and ^{232}Th isotopes (Firestone, Shirley, 1996)

№	Реакция	Энергия α-частицы*, МэВ, вероятность испускания	Энергия ядра отдачи, кэВ
Цепь распада $^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$			
1	$^{238}U \rightarrow ^{234}Th$	4.198 (79%) 4.151 (21%)	71.8 71.0
2	$^{234}U \rightarrow ^{230}Th$	4.775 (71%) 4.722 (28%)	83.0 82.2
3	$^{230}Th \rightarrow ^{236}Ra$	4.688 (76%) 4.621 (23%)	83.0 81.8
4	$^{226}Ra \rightarrow ^{222}Rn$	4.784 (99%)	86.2
5	$^{222}Rn \rightarrow ^{218}Po$	5.490 (100%)	100.7
6	$^{218}Po \rightarrow ^{214}Pb$	6.002 (100%)	112.2
7	$^{214}Po \rightarrow ^{210}Pb$	7.687 (100%)	146.5
8	$^{210}Po \rightarrow ^{206}Pb$	5.304 (100%)	103.0
Цепь распада $^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$			
1	$^{235}U \rightarrow ^{231}Th$	4.398 (55%) 4.366 (17%)	76.2 75.5
2	$^{231}Pa \rightarrow ^{227}Ac$	5.014 (25%) 4.951 (23%) 5.028 (20%) 5.059 (11%)	88.4 87.3 88.7 89.2
3	$^{227}Th \rightarrow ^{223}Ra$	6.038 (24%) 5.978 (24%) 5.757 (20%)	108.4 107.3 103.3
4	$^{230}Ra \rightarrow ^{236}Rn$	5.716 (53%) 5.607 (26%)	104.5 102.5
5	$^{219}Rn \rightarrow ^{215}Po$	6.819 (79%) 6.553 (13%)	126.9 122.0
6	$^{215}Po \rightarrow ^{211}Pb$	7.386 (100%)	140.1
7	$^{211}Bi \rightarrow ^{207}Tl$	6.623 (84%) 6.278 (16%)	128.0 121.4
Цепь распада $^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$			
1	$^{232}Th \rightarrow ^{228}Ra$	4.013 (78%) 3.954 (22%)	70.4 69.6
2	$^{228}Th \rightarrow ^{224}Ra$	5.423 (71%) 5.340 (28%)	96.9 95.4
3	$^{224}Ra \rightarrow ^{220}Rn$	5.685 (95%)	103.4
4	$^{220}Rn \rightarrow ^{216}Po$	6.288 (100%)	116.5
5	$^{216}Po \rightarrow ^{212}Pb$	6.778 (100%)	127.9
6	$^{212}Bi \rightarrow ^{208}Tl$ (36%) $^{212}Po \rightarrow ^{208}Pb$ (64%)	6.051 (70%) 6.090 (27%) 8.784 (100%)	116.4 117.2 169.0

Примечание. * – приведены данные только для α-частиц, вероятность испускания которых более 10 %.

трех материнских изотопов – ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th. В табл. 5.25 представлены энергии ядер отдачи дочерних продуктов и α-частиц в цепочках распада этих изотопов; на их основе нами рассчитаны авторадиационные повреждения в цирконе и монаците. В цирконе, основная радиоактивная примесь в котором ^{238}U, средняя энергия возникающих в процессах распада α-частиц составляет порядка 5.5 МэВ, а ядер отдачи – порядка 100 кэВ. В монаците, в котором ^{232}Th, как правило, является основным радиоактивным изотопом, средняя энергия α-частиц – порядка 6.3 МэВ, а ядер отдачи – 115 кэВ.

Для оценок радиационной деструкции материалов необходима информация о значении пороговой энергии E_d, определяемой как минимальная кинетическая энергия, необходимая для выбивания атома материала из положения равновесия в кристаллической решетке и его смещения на расстояние, превышающее межатомное, т.е. для образования пары вакансия-междоузельный атом – дефекта Френкеля. Для большинства минералов значения этой фундаментальной характеристики их радиационной стойкости неизвестны. Сложность оценки величины E_d состоит в неравновесном характере процесса выбивания атомов из решетки и в необходимости учета затрат энергии на целый ряд физических процессов, происходящих в «момент» выбивания атома. Оценки типичных значений E_d дают величины в десятки эВ; при этом лишь часть этой энергии порядка 5 эВ сохраняется в виде запасенной потенциальной энергии дефекта (Лейман, 1979). Дополнительная трудность определения E_d связана с возможностью спонтанной рекомбинации вакансии и междоузельного атома за счет их притяжения в поле внутренних напряжений даже при невысоких температурах решетки. В случае высоких энергий, передаваемых атомам решетки, первичные выбитые частицы смещают из регулярных узлов серию последующих атомов с образованем каскада атомных смещений и локальным перегревом материала. Релаксация структуры в каскаде определяет количество и пространственное распределение структурных повреждений. Отметим, что как пробеги выбитых атомов, так и последующая релаксация зависят от структурных особенностей материала, однако в большинстве расчетов радиационных повреждений этими эффектами, как правило, пренебрегают.

В настоящей разделе в качестве пороговой энергии E_d использованы значения, полученные в нами результате структурного моделирования в рамках трех основных предположений: во-первых, о мгновенном продвижении выбитого атома от исходного до междоузельного положения (о малости времени движения атома относительнно времени структурной релаксации решетки); во-вторых, об отсутствии взаимодействия вакансии и междоузельного атома (о большой величине расстояния между ними); в-третьих, о независимости пороговой энергии E_d от структуры решетки и направления движения выбитого атома.

5.5.1. Радиационное повреждение циркона

Расчетам естественного радиационного повреждения циркона в ходе распада примесей ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th посвящено большое число публикаций (см., например, обзор Ewing et al., 2003). Показано, что в этом случае подавляющая доля энергии α-частиц теряется на ионизацию вещества, наибольшее количество атомных смещений происходит в конце траектории – в интервале расстояний 16–22 мкм. По данным расчетов, основанных на наборе пороговых энергий смещения E_d, предложенных в (Park, 2001), для α-частиц с энергий 4.6 МэВ получены следующие характеристики радиационного повреждения. Среднее значение длины пробега составляет 12.1 мкм, количество вакансий (смещенных атомов) равно 178 ат./α-част., причем большая часть приходится на кислородные вакансии. При повреждении структуры ядрами отдачи ^{231}Th с энергией 78 кэВ среднее значение длины пробега составляет 21.7 нм, а количество вакансий равно 932 ат./α-част., подавляющее большинство которых также приходится на кислородные. В связи с достаточно глубокой проработкой проблемы радиационных повреждений в цирконе в настоящей работе подобные расчеты не проводились; мы ограничились лишь тестированием оригинального набора пороговых энергий смещения E_d и выяснением влияния других входных параметров материала мишени на результаты моделирования радиационной деструкции.

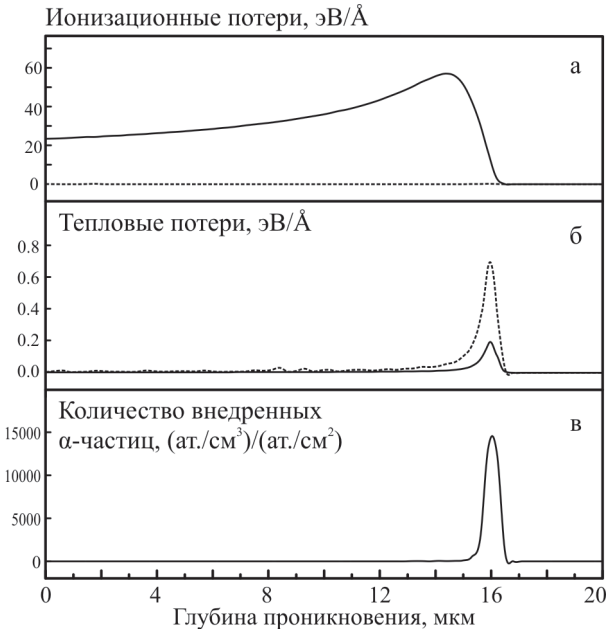


Рис. 5.27. Профили распределения в цирконе ионизационных (а) и тепловых (б) потерь энергии α-частицами (сплошная линия) и выбитыми атомами (пунктир), профиль распределения внедренных α-частиц с энергией 5.5 МэВ по глубине (в)

Fig. 5.27. The ionization loss profile (a), the heat loss profile (б) caused by α-particles (solid line) and recoils (dashed line), the distribution of α-particles along the path (в)

Нами проведены расчеты радиационного повреждения циркона α-частицами с энергией 5.5 МэВ, соответствующей средней энергии α-частиц в цепи распада ^{238}U – основного радиоактивного изотопа в этом минерале (см. табл. 5.25, входные параметры расчета рассмотрены выше в разделе 5.2.3). На рис. 5.27 представлено распределение потерь энергии налетающими частицами на ионизацию, а также распределение возбуждения тепловых колебаний решетки и профиль распределения внедренных α-частиц вдоль глубины проникновения в мишень. Видно, что максимум ионизационных потерь соответствует глубине 14.4 мкм, причем ионизация обусловлена α-частицами, а роль выбитых атомов пренебрежимо мала. Максимум тепловых потерь приходится на глубину 15.3 мкм, тепловые потери связаны, в основном, с возбуждением фонов при движении выбитых атомов. Максимум плотности внедренных α-частиц соответствует глубине 15.8 мкм, а на расстоянии от поверхности, превышающем 16.5 мкм, последствия облучения практически не фиксируются.

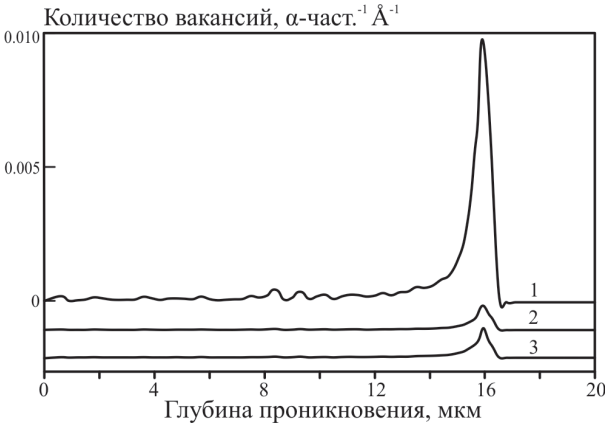


Рис. 5.28. Профили распределения по глубине вакансий атомов O (1), Si (2) и Zr (3), приходящихся на одну α-частицу, при облучении циркона α-частицами с энергией 5.5 МэВ

Fig. 5.28. Vacancy of O (1), Si (2), Zr (3) atoms distribution along the path of α-particles. The energy of α-particles is 5.5 MeV

Профили распределения вакансий атомов O, Si и Zr вдоль глубины представлены на рис. 5.28; видно, что концентрация атомных вакансий достигает максимума на глубине 15.8 мкм. Основной вклад приходится на вакансии атомов O (табл. 5.26), что обусловлено, во-первых, более низким значением их пороговой энергии относительно таковой для атомов Si и, во-вторых, их численным превосходством в минерале. Общее количество вакансионных дефектов в поврежденном слое за счет облучения α-частицами с энергиями в 5.5 МэВ составляет 154 ат./α-част. Численная оценка этой величины важна с практической точки зрения, поскольку, в совокупности с параметрами повреждения структуры тяжелыми атомами отдачи, она позволяет проводить оценки дефектности природных цирконов, используя данные о концентрации изотопов ^{238}U и ^{235}U, а также возрасте минерала.

Также проанализировано влияние пороговой энергии смещения атомов E_d и кристаллической энергии связи атомов E_{d_crist} в решетке при энергии налетающих α-частиц 5.5 МэВ. В табл. 5.26 приведены результаты расчетов с использованием пяти (I–V) различных наборов значений E_d (Williford, 1998; Ewing et al., 2003; Meis, personal communication; Crocombette, Chaleb, 2001; Park, 2001), в том числе и авторских данных. Установлено, что топологические параметры повреждения структуры – глубина проникновения и расхождение пучка в веществе – не зависят от вели-

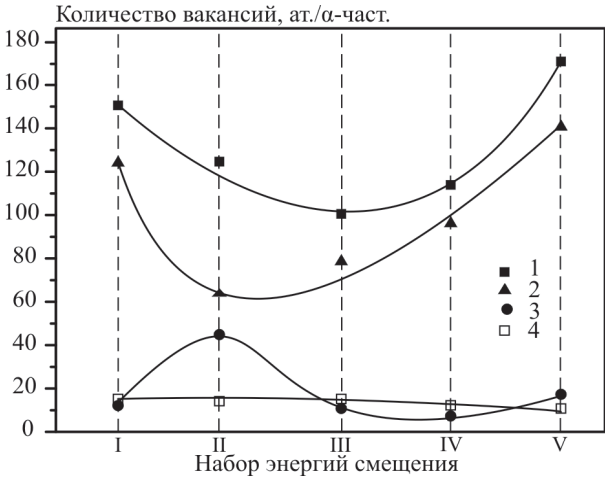


Рис. 5.29. Вариации общего числа вакансий (1) и вакансий атомов O (2), Si (3) и Zr (4), рассчитанных при энергии α-частиц 5.5 МэВ и различных (I–V) наборах энергий смещения атомов E_d в цирконе

Fig. 5.29. Variation of total vacancies vs. E_d energy in zircon. The energy of α-particles is 5.5 MeV

чины E_d. При этом количество вакансий атомов Zr, Si и O очень чувствительно к вариации этого параметра: при использовании разных наборов E_d количество вакансий варьируется более чем в 1.5 раза. Схематически изменение числа вакансий атомов O, Zr и Si при вариациях наборов E_d представлено на рис. 5.29.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что пороговая энергия E_d является наиболее важным входным параметром при расчете количества атомных смещений и, как следствие, степени радиационного повреждения минерала. В целом, использование при расчетах значений E_d, полученных в настоящей работе, дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с другими, более ранними источниками. Представляется перспективным использование расчетных значений E_d и для оценки степени радиационного повреждения другого минерала-геохронометра – монацита, для которого подобные работы ранее не проводились.

Расчет радиационного дефектообразования при различных значениях кристаллической энергии связи показал, что суммарное число вакансий при этом не меняется, лишь незначительно варьируется соотношение числа вакансий разных атомов (рис. 5.30). При увеличении энергии связи атомов O в решетке от 3 до 6 эВ число вакансий O уменьшается, а Si – увеличивается. Таким образом, величина кристаллической энергии связи не оказывает принципиального влияния на радиационную деструкцию, поскольку ее значение на несколько порядков меньше как энергии налетающей частицы, так и энергии выбитого атома; при моделировании соединений с неизвестными значениями кристаллической энергии связи оценки последней могут носить достаточно качественный характер.

Расчет радиационного дефектообразования при различных значениях кинетической энергии α-частиц показал, что, в соответствии с классическими представлениями о взаимодействии излучения с веществом, глубина их проникновения в кристалл увеличивается с ростом энергии (рис. 5.31); также при этом происходит рост числа вакансий. Эти данные показывают, что

Таблица 5.26. Характеристики радиационного повреждения циркона при различных значениях пороговых энергий смещения Ed атомов Zr, Si и O

Table 5.26. Characteristics of zircon radiation damage

№	Характеристика	Значения* E_d, эВ				
		I	II	III	IV	V
1	Глубина проникновения α-частиц, мкм	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8
2	Расхождение пучка α-частиц (максимальный диаметр), мкм	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
3	Общее количество атомных смещений (вакансий), ат./α-част.	150	126	102	114	170
4	Количество вакансий Zr, ат./α-част.	13	12	13	11	10
5	Количество вакансий Si, ат./α-част.	11	48	10	8	18
6	Количество вакансий O, ат./α-част.	126	66	79	95	142

Примечание. * – I – E_d=75.7, 75.7 и 24.7 эВ для смещения атомов Zr, Si и O, согласно настоящей работе; II – 80, 20 и 45 эВ, согласно (Williford, 1998); III – 76, 85 и 38 эВ, согласно (Ewing et al., 2003, ссылка на Meis, personal communication); IV – 90, 98 и 32 эВ, согласно (Crocombette & Chaleb 2001); V – 60, 48 и 23 эВ, согласно (Park, 2001).

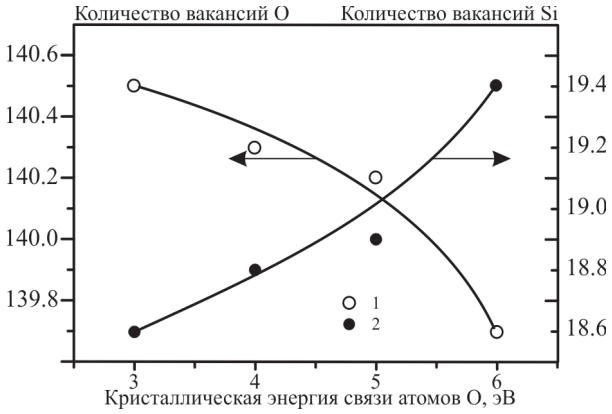


Рис. 5.30. Зависимость количества вакансий атомов O (1) и Si (2), приходящихся на одну α-частицу, от значения кристаллической энергии связи атомов O. Энергия α-частиц 5.5 МэВ; значение E_d здесь и далее на рис. 5.31, 5.32 по данным (Park, 2001)

Fig. 5.30. Calculated vacancy number vs. crystall energy in zircon. The energy of α-particles is 5.5 MeV. E_d according to (Park, 2001)

степень повреждения минералов в цепях распада ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th может несколько варьировать вследствие различия средних энергий α-частиц и ядер отдачи; заметим, что при распаде ^{238}U средняя энергия α-частиц составляет 5.5 МэВ, а ядер отдачи – 100 кэВ, в то время как при распаде ^{232}Th – 6.3 МэВ и 115 кэВ, соответственно. Различия в степени повреждения локального структурного окружения дочерних продуктов изотопов ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th могут приводить к заметным отличиям их подвижности при диффузионных процессах в структуре и к непропорциональным потерям изотопов ^{206}Pb, ^{207}Pb и ^{208}Pb.

5.5.2. Радиационное повреждение твердых растворов циркон-коффинит

Выполнены расчеты радиационного повреждения α-частицами с энергией 5.5 МэВ твердых растворов циркон-коффинит состава $xUSiO_4 \cdot (1\text{-}x)ZrSiO_4$, где x – относительное содержание коффинита в цирконе (x=0.01–0.10). Установлено, что с ростом x глубина проникновения α-частиц незначительно возрастает (рис. 5.32). Этот эффект обусловлен изменением сечения упругого рассеяния в твердом растворе циркон-коффинит при изменении значения приведенной массы налетающей частицы и атомов мишени (см. 5.1).

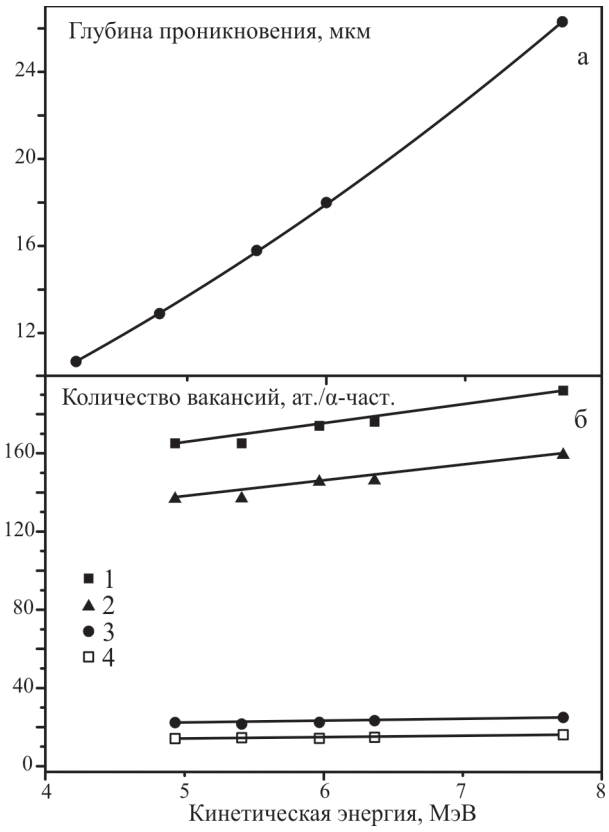


Рис. 5.31. Глубина проникновения α-частиц (а), общее число вакансий (1) и число вакансий атомов O (2), Si (3) и Zr (4), приходящихся на одну α-частицу (б), в зависимости от кинетической энергии α-частиц

Fig. 5.31. Calculated penetration depth of α-particles (a) and vacancy number (б) vs. α-particles energy

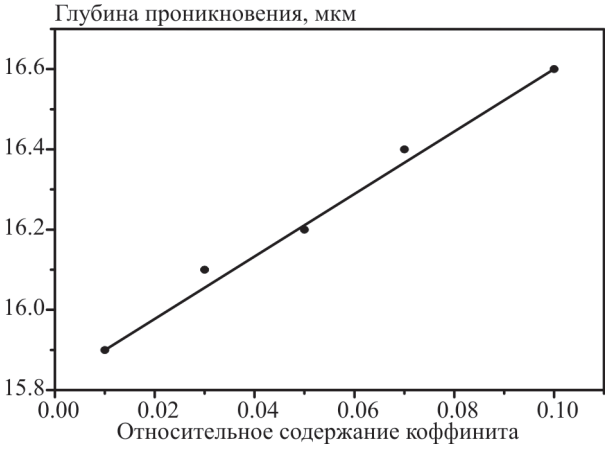


Рис. 5.32. Глубина проникновения α-частиц с энергией 5.5 МэВ в твердом растворе циркон-коффинит $U_xZr_{1-x}SiO_4$ в зависимости от содержания коффинита

Fig. 5.32. Calculated penetration depth of α-particles in the solid solution zircon-coffinite $U_xZr_{1-x}SiO_4$ vs. U concentration. The energy of α-particles is 5.5 MeV

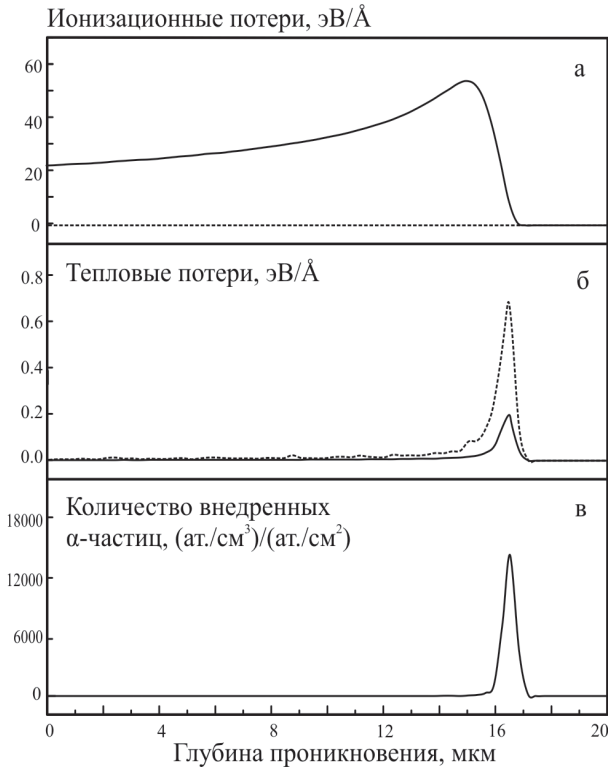


Рис. 5.33. Профили распределения в монаците ионизационных (а) и тепловых (б) потерь энергии α-частицами (сплошная линия) и выбитыми атомами (пунктир), распределение внедренных α-частиц с энергией 5.5 МэВ по глубине (в)

Fig. 5.33. Ionization loss profile (a), heat loss profile (б) caused by α-particles (solid line) and recoils (dashed line), the distribution of α-particles along the path (в) in monazite

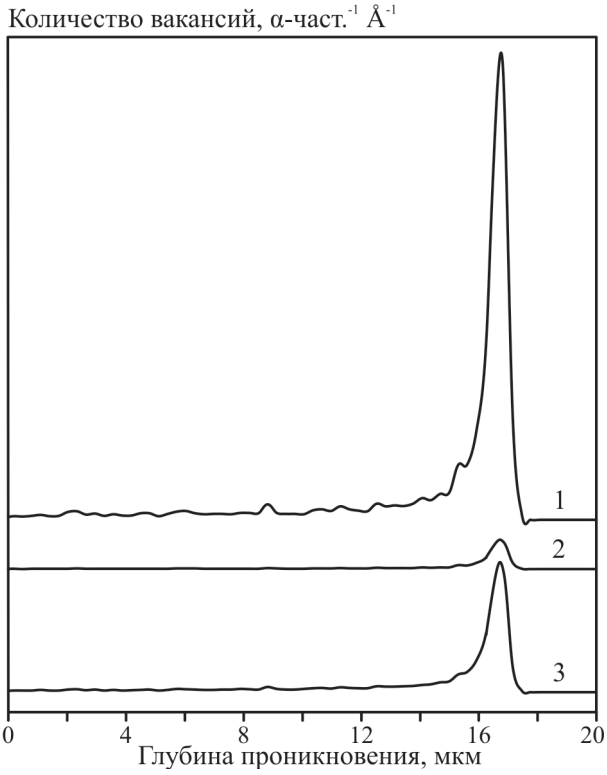


Рис. 5.34. Профили распределения по глубине вакансий атомов O (1), P (2) и Ce (3), приходящихся на одну α-частицу, при облучении монацита α-частицами с энергией 5.5 МэВ

Fig. 5.34. Distribution of O (1), P (2) and Ce (3) vacancies along the path of α-particles. The energy of α-particles is 5.5 MeV

5.5.3. Радиационное повреждение монацита $CePO_4$

Нами выполнено моделирование повреждения монацита состава $CePO_4$ при облучении α-частицами с энергией 5.5 МэВ, а также α-частицами и ядрами отдачи, имитирующими распад изотопов ^{238}U и ^{232}Th (табл. 2.25); ранее подобных исследований не проводилось.

Повреждение α-частицами с энергией 5.5 МэВ. На рис. 5.33 представлено распределение потерь энергии налетающими частицами на ионизацию, возбуждения тепловых колебаний решетки и профиль распределения внедренных α-частиц по глубине их проникновения в минерал. Видно, что максимум ионизационных потерь соответствует глубине 15.6 мкм, причем ионизация обусловлена α-частицами, а роль выбитых атомов пренебрежимо мала. Максимум тепловых потерь приходится на глубину 16.5 мкм, колебания решетки вызваны в основном движением выбитых атомов. Максимум плотности внедренных α-частиц соответствует глубине 16.8 мкм, а на расстоянии от поверхности, превышающем 17.4 мкм, последствия облучения практически не фиксируются.

Профили распределения вакансий по глубине представлены на рис. 5.34; видно, что их концентрация достигает максимума на глубине 16.8 мкм, причем основной вклад приходится на вакансии атомов O, что обусловлено, во-первых, более низким значением их пороговой энергии относительно атомов P и Ce, а во-вторых, численным превосходством атомов O в минерале. Общее количество вакансионных дефектов в поврежденном слое за счет облучения α-частицами с энергией 5.5 МэВ составляет 120 ат./ион. Сопоставляя приведенные данные по монациту с таковыми по циркону, можно кон-

статировать, что при одной и той же энергии α-частиц глубина их проникновения в монацит на 1.0 мкм выше, чем в циркон; при этом суммарное количество образованных вакансий в монаците меньше (на 34 ат./α-част.), чем в цирконе.

Радиационные повреждения монацита α-частицами и ядрами отдачи, имитирующими распад изотопов ^{238}U и ^{232}Th. При моделировании в качестве исходных данных по энергиям частиц и ядер отдачи приняты значения, приведенные в табл. 5.25, при этом вследствие малости концентрации изотопа ^{235}U реакции его радиоактивного распада не учитывались. Результаты расчетов количества атомных смещений в монаците в цепях радиоактивного распада изотопов ^{238}U и ^{232}Th приведены в табл. 5.27 и на рис. 5.35.

Из полученных результатов следует, что легкие высокоэнергетические α-частицы проходят в веществе расстояние существенно большее, чем тяжелые ядра отдачи, при этом количество индуцированных ими смещений атомов на порядок меньше, чем таковое, вызванное ядрами отдачи. Представляется, что это связано с существенным различием масс α-частиц и ядер отдачи; при этом основная доля вызываемых ими повреждений приходится на конец траектории α-частиц, поскольку на начальных участках движения их высокая кинетическая энергия расходуется на процесс ионизации атомов вещества.

Таблица 5.27. Рассчитанные характеристики радиационного повреждения монацита, вызванные α-частицами и дочерними ядрами отдачи в цепях распада ^{238}U и ^{232}Th

Table 5.27. Calculated radiation damage characteristics of monazite produced by α-particles and recoil nuclei in the radioactive decay series of ^{238}U and ^{232}Th isotopes

№	Реакция	Характеристики радиационного повреждения			
		α-частицы		Ядра отдачи	
		Глубина, мкм	Кол-во атомных смещений, ат./α-част.	Глубина, А	Кол-во атомных смещений, ат./ядр.отд.
Цепь распада $^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$					
1	$^{238}U \rightarrow ^{234}Th$	11.2	114	216	693
2	$^{234}U \rightarrow ^{230}Th$	13.2	118	232	776
3	$^{230}Th \rightarrow ^{236}Ra$	12.9	120	233	769
4	$^{226}Ra \rightarrow ^{222}Rn$	13.5	119	241	810
5	$^{222}Rn \rightarrow ^{218}Po$	16.5	120	226	928
6	$^{218}Po \rightarrow ^{214}Pb$	18.8	124	288	1029
7	$^{214}Po \rightarrow ^{210}Pb$	27.2	135	341	1288
8	$^{210}Po \rightarrow ^{206}Pb$	15.7	123	271	950
Цепь распада $^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$					
1	$^{232}Th \rightarrow ^{228}Ra$	10.5	111	211	675
2	$^{228}Th \rightarrow ^{224}Ra$	15.9	121	255	887
3	$^{224}Ra \rightarrow ^{220}Rn$	17.4	122	268	952
4	$^{220}Rn \rightarrow ^{216}Po$	20.2	125	290	1054
5	$^{216}Po \rightarrow ^{212}Pb$	22.5	130	309	1151
6	$^{212}Bi \rightarrow ^{208}Tl$ (36 %)	18.2	125	288	1028
	$^{212}Po \rightarrow ^{208}Pb$ (64%)	33.4	137	378	1475

5.5.4. Оценка степени повреждения природных цирконов и монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири

Нами выполнены оценки радиационной дозы $D_{\alpha}^{расч}$ естественного самооблучения (количества α-расп./г) для ряда проб природного циркона и монацита: цирконов Z1 из кимберлитов Якутии, К-1137 из гранулитов Салдинского комплекса, К-618 из гранитоидов Бердяушского массива, монацит из пегматитов Ильменских гор (пробы К-50, К-244, К-193) и Адуйского массива (Оз-2, -3), из гранитов Джабыкского массива (К-1061, Е-4333), Тараташского комплекса (К-1366б и 1417), Заангарья Енисейского кряжа (9-05), из гранитоидов Первомайского массива (Мл-6) и доюрского кристаллического фундамента Западной Сибири и Ямала (В.-Шеб., В.-Реч.) и из метатерригенных пород Воронежского кристаллического массива (700а, 8240). Оценки показали, что бомбардировка поверхности циркона ионами He с энергией 3 МэВ приводит к повреждению поверхностного слоя толщиной порядка 6.7 мкм, для которого интегральное (по глубине проникновения) число атомных смещений может быть принято равным 100 см./ион. Для случая облучения протонами глубина поврежденного слоя составляет порядка 200 мкм, а число атомных смещений в данном слое – 50 см/прот. Лабораторные радиационные повреждения создавали высокоэнергетическими ионами He и протонами на классическом циклотроне У-120 УГТУ-УПИ (методика облучения описана в главе 1).

Из табл. 5.28 видно, что расчетная доза естественного облучения минимальна для образца Z1, максимальна для К-618 и имеет промежуточное значение для К-1137. При автооблучении циркона, как правило принимается трехстадийная (I–III) модель радиационного повреждения его структуры: I ста-

Таблица 5.28. Содержание ^{238}U, ^{232}Th, возраст природных цирконов, рассчитанные значения дозы $D_{\alpha}^{расч}$ естественного самооблучения, параметры лабораторного облучения (вид частиц, флюэнс, рассчитанная глубина проникновения) и количество атомных смещений $D_{dpa}^{расч}$

Table 5.28. ^{238}U and ^{232}Th concentrations, zircon age, calculated irradiation doze $D_{\alpha}^{расч}$, in radiation parameters (type of particles, fluence F, calculated penetration depth of α-particles) and estimated values of $D_{dpa}^{расч}$

№	Образец	Природное автооблучение					Лабораторное облучение		Суммарная степень радиационного повреждения $D_{dpa}^{расч.сум.}$, смещ./ат.
		^{238}U, ppm	^{232}Th, ppm	Возраст*, млн. лет	$D_{\alpha}^{расч}$, α-расп./г	$D_{dpa}^{расч.ест.}$, смещ./ат.	Частицы, флюэнс, глубина проникновения	$D_{dpa}^{расч.лаб.}$, смещ./ат.	
1	Z1	14*	7*	350	0.026	0.001	-	0	0.001
2	Z1, облучение He^+	14*	7*	350	0.026	0.001	Ионы He^+, 3 МэВ, $3\cdot10^{16}$ ионов/см^2, 6.7 мкм	0.048	0.049
3	Z1, облучение p^+	14*	7*	350	0.026	0.001	Протоны p^+, 4.5 МэВ, $3.5\cdot10^{16}$ прот./см^2, 100 мкм	0.002	0.003
4	К-1137	43.4**	28.5**	600	0.14	0.007	-	0	0.007
5	К-618	439.2**	571.4**	1380	4.4	0.210	-	0	0.210

Примечание. * – содержание ^{238}U и ^{232}Th и возраст по данным (Краснобаев, 1986); ** – содержание ^{238}U и ^{232}Th определены методом ЛА ИСП МС (аналитик Адамович Н.Н., режим работы лазера – сканирование по поверхности зерна пучком 40 мкм, частота 20 Гц, 1.55 Дж/см^2).

дия соответствует 0.01 см./ат.<D_{dpa}<0.3 см./ат., II – 0.3 см./ат.<D_{dpa}<0.5 см./ат.; III – D_{dpa}>0.5–0.8 см./ат. Исследованный нами циркон Z1 может быть отнесен к «нулевой» стадии, когда радиационное повреждение не удается фиксировать ни дифракционными, ни электронно-микроскопическими методами (Murakami et.al, 1991; Weber et.al, 1994; Ewing et. al., 2003); циркон К-1137 может быть отнесен к I стадии, а К-618 – к началу II.

Из табл. 5.29 видно, что для всех изученных монацитов количество атомных смещений $D_{dpa}^{расч}$ существенно превышает единицу, что должно означать полную аморфизацию минерала. Однако дифракционные исследования монацита показали наличие четких брегговских максимумов, соответствующих наличию кристаллической структуры. Такое расхождение связано с явлением отжига, свойственного ортофосфатам, в ходе которого происходит залечивания радиационных дефектов. Использованные методы статистических испытаний не позволяют учесть это явление; представляется; что исследования радиационных повреждений в монацитах целесообразно продолжить с применением более точных методов молекулярной динамики.

Таким образом, выполнено моделирование радиационного повреждения структуры циркона, твердых растворов циркон-коффинит и монацита состава $CePO_4$ α-частицами с энергией 5.5 МэВ; для монацита проведено моделирование радиационных повреждений, имитирующих распад основных радиоактивных примесей в минералах – изотопов ^{238}U и ^{232}Th; рассчитаны величины радиационного повреждения для ряда природных образцов циркона и монацита.

Таблица 5.29. Содержание U и Th, возраст монацитов, рассчитанные значения дозы $D_{\alpha}^{расч}$ природного автооблучения и количество атомных смещений $D_{dpa}^{расч}$

Table 5.29. U, Th element and ^{238}U isotope concentrations, monazite age, calculated irradiation doze $D_{\alpha}^{расч}$ and assessed values of $D_{dpa}^{расч}$

№	Образец, область зерна	Содержание, 10^4 ppm			Возраст, млн. лет	$D_{\alpha}^{расч}$, 10^{19} α-расп./г	$D_{dpa}^{расч}$, см./ат.
		Th	U	^{238}U			
1	К-50 (зона I)	28.06	0.58	0.57	246	8.5	6.78
2	К-50 (зона II)	18.80	0.41	0.41	257	6.0	4.78
3	К-50 (зона III)	21.87	0.48	0.48	250	6.8	5.42
4	244	13.45	0.69	0.69	270	5.0	4.00
5	К-193	7.19	0.51	0.50	255	2.7	2.16
6	Оз-2 (центр)	7.43	0.55	0.54	256	2.8	2.26
7	Оз-2 (край)	7.62	0.11	0.11	242	2.2	1.77
8	Оз-3 (зона I)	5.35	0.24	0.24	241	1.7	1.39
9	Оз-3 (зона II)	6.98	0.32	0.31	255	2.4	1.92
10	К-1061	6.50	0.33	0.33	284	2.5	2.03
11	Е-4333	4.09	0.20	0.20	248	1.4	1.11
12	К-1366б	10.53	0.26	0.26	1950	27.9	22.34
13	К-1417	4.72	0.11	0.11	1910	12.1	9.72
14	9-05	3.81	0.44	0.43	785	5.2	4.18
15	Мл-6	7.06	0.39	0.38	260	2.6	2.05
16	В.-Реч.	8.59	0.50	0.50	256	3.1	2.48
17	В.-Шеб.	12.43	0.27	0.27	253	3.9	3.11
18	700а	2.86	0.35	0.35	2050	11.8	9.47
19	8240	2.09	0.40	0.40	2045	10.5	8.42

Примечание. * – содержание Th, U и возраст по данным микрозондового анализа; содержание ^{238}U – расчет в соответствии с соотношением $^{238}U/^{235}Th$=137,88 (Steiger, Yäger, 1977).

ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ U-Th-Pb-СИСТЕМЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ДАТИРОВАНИЯ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

CHAPTER 6. SIMULATION OF U–Th–Pb SYSTEM EVOLUTION: THE BASIS FOR CHEMICAL MICROPROBE DATING OF U-Th-BEARING MINERALS

Известно несколько различных процедур химического датирования минералов и авторских программных продуктов для расчета возраста и его погрешности (см. например, Suzuki et al., 1991; http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/; Cocherie, Albarede, 2001). В связи с этим актуальна задача сопоставления и согласования получающихся датировок. Предпринимались попытки ее решения на основе анализа данных для минералов из различных геологических объектов. Представляется, что этот подход, основанный на переборе случайных образцов с неопределенной эволюцией их U-Th-Pb-системы, носит частный характер и малопродуктивен: он не может исчерпать все возможные случаи смешения разновозрастных подсистем, привноса-потери Pb и др. Представляется перспективным использовать для решения этого вопроса результаты вычислительного эксперимента по моделированию эволюции статистической U-Th-Pb-системы с различными параметрами.

Цель настоящего раздела – совершенствование процедуры обсчета аналитических геохронологических данных с использованием авторской программы и обоснование нового подхода на основе вычислительного эксперимента по эволюции статистической модельной U-Th-Pb-системы минералов при варьировании ее основных характеристик.

Для достижения поставленной цели выполнено решение двух геохронологических задач – «прямой», состоящей в моделировании эволюции системы от 0 до $T_м$ со случайными начальными содержаниями $UO_2^н$, $ThO_2^н$, $PbO^н$ и возможной потерей изотопов Pb, и «обратной», состоящей в восстановлении значения возраста системы по конечным содержаниям $UO_2^к$, $ThO_2^к$ и $PbO^к$, определенным с некоторой погрешностью ΔTh/Th, ΔU/U и ΔPb/Pb. Все величины концентраций, потерь и привноса элементов моделировались статистически методом Монте-Карло, их распределение задавалось как нормальное с заданным математическим ожиданием и дисперсией.

6.1. Решение «прямой» геохронологической задачи (моделирование эволюции U-Th-Pb-системы)*

На первом этапе моделирования эволюции U-Th-Pb-системы принимались некие произвольные значения для начальных содержаний $ThO_2^н$, $UO_2^н$, $PbO^н$ (рис. 6.1), соответствующие случаю как моноэлементной ториевой или урановой системы (при соотношении $ThO_2^н$:$UO_2^н$=10:0 и 0:10), так и ряду промежуточных составов, когда это соотношение варьирует от 10:1 до 1:10. Случай корреляции содержаний $UO_2^н$, $ThO_2^н$ не рассматривался, т.е. система моделировала только те минералы, в которых изоморфные замещения U и Th реализуются независимо. Предполагалось наличие начального нерадиогенного Pb ($PbO^н \neq 0$). Вариации дисперсии начальных содержаний $UO_2^н$, $ThO_2^н$, $PbO^н$ в системе имитировали различную неоднородность состава минералов (СКО=5–30 отн. %), а количество ее статистических (случайных) реализаций (N) – число

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Поротниковым А.В.

точечных микрозондовых анализов состава минерала (N=10–250). Далее в соответствии с уравнениями радиационного распада изотопов рассчитывались конечные содержания $PbO^к$, $UO_2^к$ и $ThO_2^к$ при некоторых фиксированных (модельных) значениях возраста $t = T_м$ в интервале от 200 до 2000 млн. лет для обеих U-Pb- и Th-Pb-подсистем:

$$Pb^K = Pb^H + \alpha_1 Th^H \cdot \{\exp(^{232}\lambda t) - 1\} \cdot (208/232)$$
$$+ \alpha_2 0.0072 U^H \cdot \{\exp(^{235}\lambda t) - 1\} \cdot (207/238.04)$$
$$+ \alpha_2 0.9928 \cdot U^H \{\exp(^{238}\lambda t) - 1\} \cdot (206/238.04),$$

$$Th^K = Th^H \cdot \exp(-^{232}\lambda t),$$

$$U^K = {}^{235}U^H \cdot \exp(-^{235}\lambda t) + {}^{238}U^H \cdot \exp(-^{238}\lambda t),$$

здесь $\alpha_{1\text{-}2}$ – некоторые численные параметры, меньшие 1, характеризующие степень «открытости» системы или эпизодические диффузионные потери изотопов радиогенного Pb, в том числе непропорциональные для двух изотопных систем (^{208}Pb и ^{207}Pb-^{206}Pb) в результате единичного термального события, согласно известной модели Везервилла (Фор, 1989). Заметим, что в силу различия констант распада $^{235}\lambda$ и $^{238}\lambda$ соотношение изотопов $^{235}U/^{238}U$ достаточно значимо увеличивается с увеличением возраста системы от начального, равного 137.88, тем не менее, данный факт, как правило, игнорируется при расчете возраста (Cocherie, Albarede, 2001; Montel et al., 1996; Suzuki et al., 1991), но он может, как показано ниже, приводить к занижению значений возраста, особенно в высокоурановой системе.

Значения дисперсии содержаний $UO_2^н$ и $ThO_2^н$, имитирующие композиционную неоднородность зерна минерала, принимались лежащими в интервале от 5 до 30 отн. %, при этом как начальные отношения этих элементов $UO_2^н/ThO_2^н$, так и конечные в момент времени $T_м$ существенно «размыты» статистикой для различных реализаций системы (рис. 6.1). Относительные погрешности определения ΔU/U, ΔTh/Th и ΔPb/Pb конечных содержаний («аппаратные» погрешности измерений концентраций) принимались лежащими в интервале от 1 до 10 %, что стандартно реализуется при микрозондовом анализе U-Th-содержащих минералов различного возраста и с различным содержанием радиоактивных элементов. Как правило, вклад ΔU/U и ΔTh/Th в погрешность датировки менее значимый,

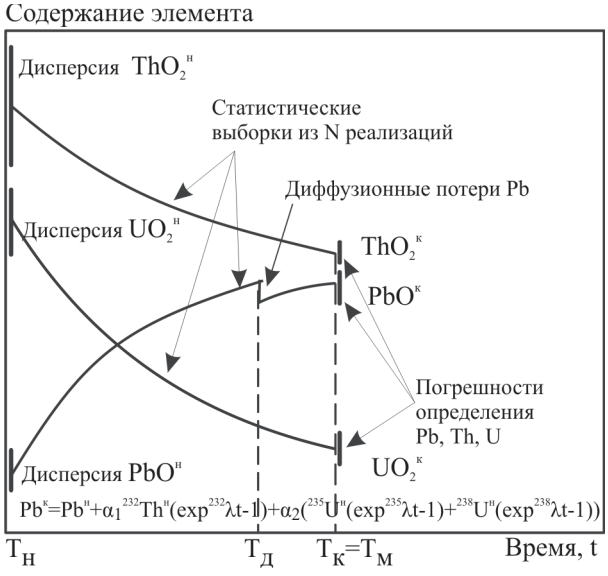


Рис. 6.1. Схема эволюции открытой модельной ураноториевой системы от момента времени $T_н$ до $T_к=T_м$ с $ThO_2^н:UO_2^н=10:6$, начальным нерадиогенным Pb ($PbO^н\neq0$) и диффузионными потерями радиогенного в момент Тд. $\alpha_{1\text{–}2}$ – параметры, характеризующие диффузионные потери изотопов радиогенного Pb

Fig. 6.1. The evolution of an open model of U-Th-system from $T_н$ to T_m time points. $ThO_2^н:UO_2^н=10:6$, initial nonradioactive $PbO^н\neq0$, $T_д$ – diffusive loss moment

чем ΔPb/Pb, поскольку содержание материнских изотопов выше, чем дочернего, практически во всех случаях в рассмотренном нами возрастном интервале 200–2000 млн. лет.

Таким образом, в результате моделировалась некая статистическая реализация (выборка) конкордантных или дискордантных данных. Основное внимание в работе уделено анализу реперной высокоториевой модельной закрытой (конкордантной) системы с возрастом $T_м$=200 млн. лет (далее «система-200») с содержанием $ThO_2^н$=10, $UO_2^н$=1, $PbO^н$=0 мас. %, СКО($UO_2^н$)=СКО($ThO_2^н$)=30 %, при N=100, относительной погрешности определения содержания ΔTh/Th=ΔU/U=ΔPb/Pb=1 % и без диффузионных потерь радиогенного Pb. Приведенные численные характеристики системы-200 близки к таковым в минерале монаците – традиционном объекте химического датирования. На илл. 44, прил. II представлены типичные числовые параметры системы-200 в проекции из трехмерной системы координат UO_2-ThO_2-PbO на координатные плоскости, а также графическая визуализация («элементное картирование» по $UO_2^к$

и $ThO_2^к$ в квадрате 10*10) для ста статистических реализаций системы; видно, что корреляции содержаний U и Th не фиксируется. В ряде рассмотренных ниже примеров варьировались отдельные параметры модельной системы-200: возраст, дисперсия содержаний, погрешности определения ΔTh/Th, ΔU/U, ΔPb/Pb и др.

Дискордантность в системе моделировалась либо суперпозицией двух близких конкордантных систем, либо эпизодическими (одномоментными) потерями радиогенного Pb**,** в том числе непропорциональными для ^{208}Pb и ^{207}Pb-^{206}Pb (проблема фракционирования изотопов Pb является предметом острых дискуссий в геохронологии, см. например, (Mattinson, 2005)).

В рамках первого подхода были изучены следующие «бимодальные» системы: система-(200+202), (200+205), (200+210), (200+220), моделирующие практически важный случай «смешения» аналитических микрозондовых результатов по зернам минерала, гетерогенного по возрасту. В рамках второго подхода имитировалась диффузия радиогенного Pb из кристалла или его отдельных зон при температурах выше закрытия U-Pb и/или Th-Pb-системы. Случай добавки или потери материнских изотопов U и Th нами не рассматривался. Заметим, что в различных кристаллических структурах минералов диффузия изотопа ^{208}Pb – продукта распада ^{232}Th может отличаться от таковой для ^{207}Pb и ^{206}Pb – продуктов распада ^{235}U и ^{238}U. Напомним, что изотоп ^{206}Pb образуется в результате цепочки распада, сопровождаемой выделением большего, чем при образовании изотопа ^{208}Pb, числа α-частиц; последние оставляют более «длинные» радиационные следы, в результате чего изотоп ^{206}Pb находится в более развитой системе каналов в структуре минерала и более доступен для флюида и химической абразии (Mattinson, 1997, 2000; Nasdala, 2001, 2002). Последняя вызывает образование двух типов Pb, возникающих в результате распада U и Th, и появление дискордантных возрастных данных (см. например, (Cocherie, Albarede, 2001). В «диффузионном приближении» в рамках закона Фика потери элемента в системе (в каждой точке минерала) пропорциональны его локальному содержанию в ней: $PbO_д^к = α*PbO^к$, где α – некоторый параметр, меньший 1, а индекс «д» соответствует диффузионно-контролируемому содержанию Pb. Заметим, что имеющиеся экспериментальные данные о неравенстве значений U/Pb и Th/Pb-возраста указывают на то, что изотопные U-Pb (и/или Th-Pb) системы не оставались закрытыми, т.е. в диффузионной модели $α_1(^{208}Pb) ≠ α_2(^{207}Pb, ^{206}Pb)$.

6.2. Решение «обратной» геохронологической задачи (методы датирования модельной U-Th-Pb-системы)

На втором этапе по содержанию элементов $UO_2^к$, $ThO_2^к$ и $PbO^к$ (или $PbO_д^к$), соответствующему времени $T_м$ и определенному с некоторыми погрешностями (1–10 %) для N статистических реализаций системы (N=10–250), рассчитывалось восемь (I–VIII) значений ее возраста $T_р ± ΔT_р$ (индекс «р» соответствует расчетному) с использованием оригинальной программы (Вотяков и др., 2010), в основу которой положен алгоритм ортогональной регрессии (York, 1966), и модифицированной программы Isoplot 3.66 (Ludwig, 1999) в рамках четырех различных процедур.

• Из единичной статистической реализации системы (точечное датирование по единичным значениям $ThO_2^к$, $UO_2^к$ и $PbO^к$), следуя (Montel et al., 1996), при условии, что содержание нерадиогенного Pb пренебрежимо мало, с оценкой среднего значения U-Th-Pb-возраста по выборке из N точек и средне-взвешенного значения по возрастным гистограммам (далее значения точечного возраста I–II, соответственно).

• Из ThO_2^*-PbO-изохроны для высокоториевой системы (или UO_2^*-PbO-изохроны – для высокоурановой), где Th^* и U^* определены выше, с оценкой нерадиогенного Pb при условии его фиксированного содержания во всех статистических реализациях системы (точках минерала), следуя (Suzuki, Kato, 2008), далее значения III изохронного Th^*/Pb- или U^*/Pb-возраста.

• Из U/Pb-Th/Pb-изохроны с использованием представления аналитических данных на соответствующей диаграмме, следуя (Cocherie, Albarede, 2001), с оценкой изохронного Th/Pb- и U/Pb-возраста, а также средне-взвешенного значения, определенного по координатам средне-

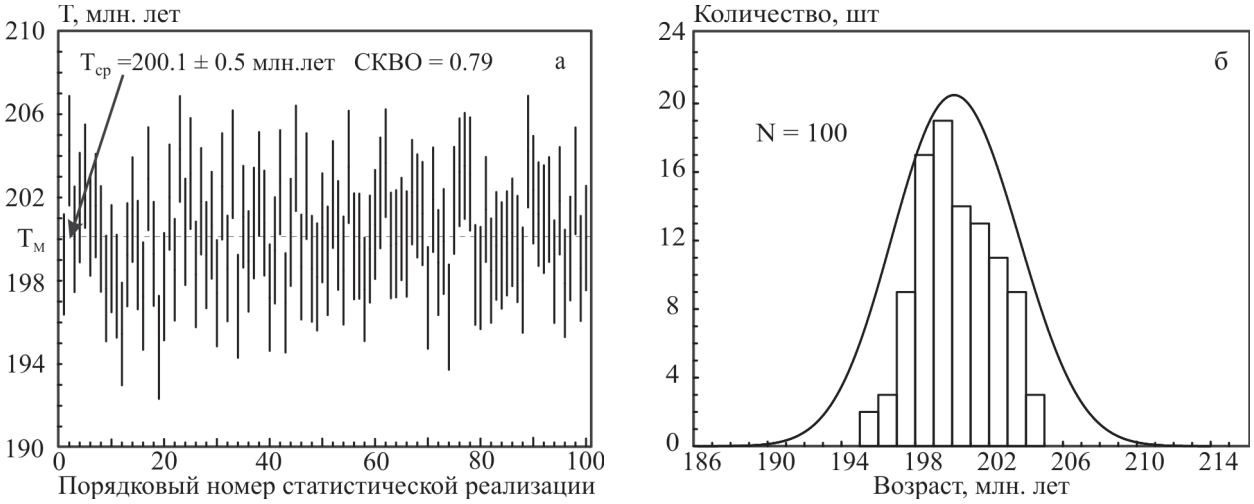


Рис. 6.2. Вариации значений точечного возраста (а) и гистограмма их распределения (б) для модельной системы-200

Fig. 6.2. Variations of the age values, and a histogram of their distribution for the model system-200 (a) and weighted-histogram representation of the data (б)

взвешенной точки на линии регрессии (изохроне) для выборки из N точек (далее значения возраста IV–VI).

• Из ThO_2-UO_2-PbO-изохронной плоскости в трёхмерном пространстве (Rhede et al., 1996) с оценкой нерадиогенного Pb при условии его фиксированного содержания для всех статистических реализаций системы, следуя (Rhede et al., 1996) (далее значения VII–VIII Th/Pb- и U/Pb-возраста).

В последующем проводилось сопоставление и анализ полученных перечисленных восьми (I–VIII) значений возраста, что открывает возможность их разбраковки и усреднения. В качестве показателя корректности датирования системы нами предложен параметр δ, равный различию ее модельного и расчетного возраста $(T_р-T_м)/T_м*100$ %; исходя из практических требований датирования реальных геологических объектов условие корректности оценки возраста определено нами как $|\delta| < 5$ %.

Таблица 6.1. Результаты моделирования состава 10 статистических реализаций системы-200 и соответствующие им значения точечного возраста и его погрешности

Table 6.1. Simulated ThO_2-UO_2-PbO-compositions for 10 statistic realizations of the model system-200 and applicable values of Th-U-Pb-ages I

№	ThO_2, мас.%	σ (ThO_2)	UO_2, мас. %	σ (UO_2)	PbO, мас. %	σ (PbO)	$T_р$*, млн. лет	$\Delta T_р$*, млн. лет
1	5.55	0.056	1.44	0.014	0.09	0.0009	198.8	2.4
2	15.40	0.154	1.17	0.012	0.17	0.0017	204.2	2.6
3	9.98	0.100	0.99	0.010	0.11	0.0011	200.0	2.5
4	15.00	0.150	0.90	0.009	0.15	0.0015	201.5	2.6
5	6.84	0.068	1.28	0.013	0.09	0.0009	203.0	2.5
6	6.04	0.060	1.43	0.014	0.09	0.0009	200.7	2.4
7	8.15	0.082	1.31	0.013	0.11	0.0011	201.6	2.5
8	13.00	0.130	1.27	0.013	0.14	0.0014	200.0	2.5
9	9.37	0.094	0.75	0.007	0.10	0.0010	197.6	2.5
10	12.00	0.120	0.86	0.009	0.12	0.0012	199.1	2.6

Примечание. * расчеты $T_р$ и $\Delta T_р$ выполнены с использованием программы фирмы Cameca, согласно которой:

$$\Delta T_p = \frac{\Delta Pb + \frac{208}{232}(e^{^{232}\lambda t}-1)\Delta Th + \left[\frac{0.9928\cdot 206}{238}\left(e^{^{238}\lambda t}-1\right)+\frac{0.0072\cdot 207}{235}(e^{^{235}\lambda t}-1)\right]\Delta U}{\left[\frac{208Th}{232}{}^{232}\lambda e^{^{232}\lambda t}+\frac{206U}{238}0.9928^{238}\lambda e^{^{238}\lambda t}+\frac{207U}{235}0.0072^{235}\lambda e^{^{235}\lambda t}\right]}$$

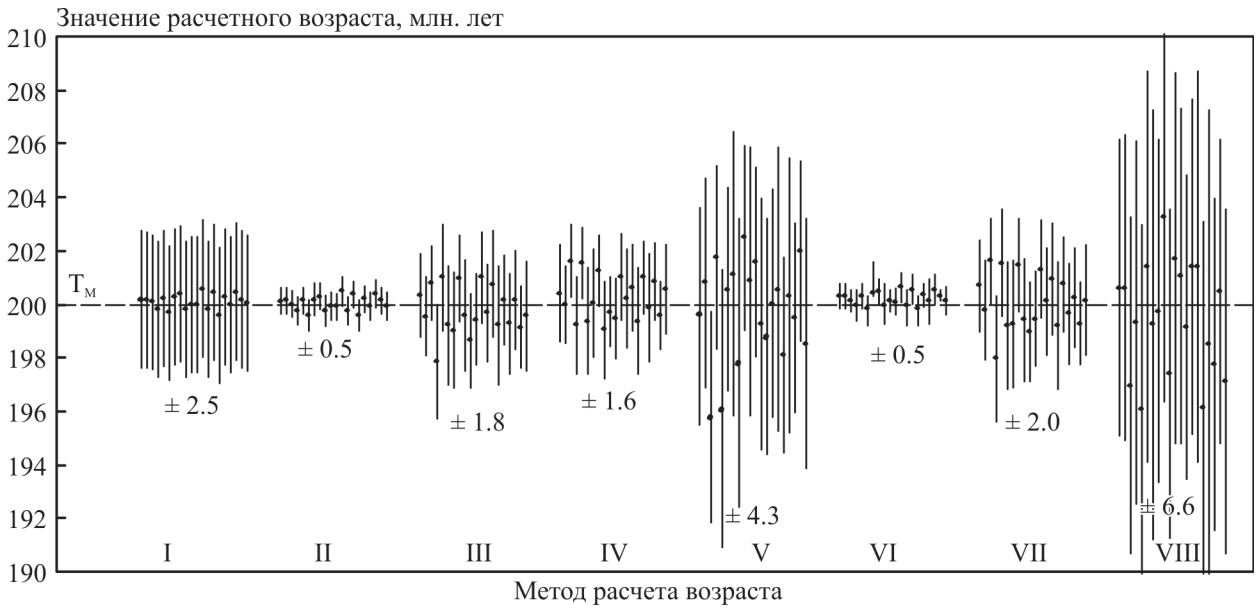


Рис. 6.3. Вариации расчетных значений возраста для 20 выборок модельной системы-200 по 100 статистических реализаций в каждой. Числа на диаграмме – значения усредненной погрешности определения возраста $<\Delta T_р>$, млн. лет. Здесь и далее на рис. 6.3, 6.7, 6.9, 6.11, 6.13 и в табл. III–XI (Приложение I): I, II – средний и средне-взвешенный неизохронный Th-U-Pb-возраст, рассчитанный по единичным (точечным) статистическим реализациям состава системы; III – изохронный Th*/Pb-возраст; IV–V – Th/Pb, U/Pb-возраст, определенный по Th/Pb-U/Pb-изохроне, и VI – средне-взвешенное значение, определенное по координатам средне-взвешенной точки на линии регрессии (изохроне); VII–VIII – Th/Pb и U/Pb-возраст, определенный по ThO_2-PbO-UO_2-изохронной плоскости

Fig. 6.3. Estimated age values for 20 samples of the model system-200, with 100 statistical realizations in each sample. The numbers on the diagram are the values of average age estimation errors $<\Delta T_р>$, Ma

Датирование из единичной статистической реализации системы (расчет возраста I–II). В табл. 6.1 представлены результаты серии расчетов возраста из единичной статистической реализации для модельной системы-200, а на рис. 6.2 – значения точечного возраста и его погрешности для серии из ста статистических реализаций системы-200. Из рис. 6.2 видно, что на гистограмме распределения точечных датировок выделяется один максимум, который соответствует возрасту данной гомогенной закрытой системы; последний в пределах погрешности согласуется с величиной $T_м$.

Для приведенной на рис. 6.2 выборки статистических реализаций системы значения точечного возраста I (среднее значение U-Th-Pb-возраста по выборке из 100 точек) и II (средне-взвешенное значение возраста) составляют 200.1±2.5 и 200.1±0.5 млн. лет (СКВО=0.79). Очевидно, что для другой случайной выборки эти значения могут несколько отличаться. С целью оценки вариаций расчетных величин $T_р$ и $\Delta T_р$ по разным выборкам нами выполнено моделирование 2000 статистических реализаций для системы-200, разделенных на 20 выборок по 100 реализаций в каждой. Полученные значения точечного возраста I и II, его погрешности $\Delta T_р$ и величины СКВО представлены в табл. III и на рис. 6.3. Видно, что все значения точечного возраста I и II в пределах погрешности согласуется с величиной $T_м$, но при этом погрешности их определения значимо различаются: величины $<\Delta T_р>$, усредненные по 20 выборкам для возраста I и II, составляют ± 2.5 и ± 0.5 млн. лет, соответственно; представляется, что эти значения можно рассматривать, как достаточно объективные численные показатели «качества» процедуры точечного датирования модельной системы-200.

Датирование по ThO_2*-PbO-изохроне (расчет возраста III). В табл. 6.2 и на диаграмме (ThO_2^*-PbO) (рис. 6.4) представлены типичные статистические результаты для модельной системы-200; данные укладываются на изохрону со значением возраста III в 199.5±1.5 млн. лет (СКВО=0.78), проходящую практически через начало координат, что вполне очевидно, поскольку начальное содержание $PbO^н$ в системе-200 принято нулевым.

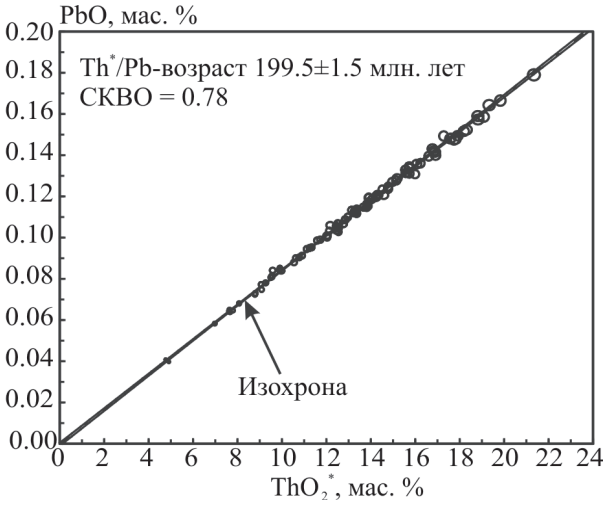


Рис. 6.4. ThO_2^*-PbO-данные для модельной системы-200. Здесь и далее на рис. 6.4, 6.5, 6.8, 6.10, 6.15, 6.17, 6.19 эллипс соответствует значению погрешности 2σ, штрих-пунктир – линии регрессии с двумя симметричными гиперболами, фиксирующими погрешности

Fig. 6.4. ThO_2^* vs PbO plot for the model system-200

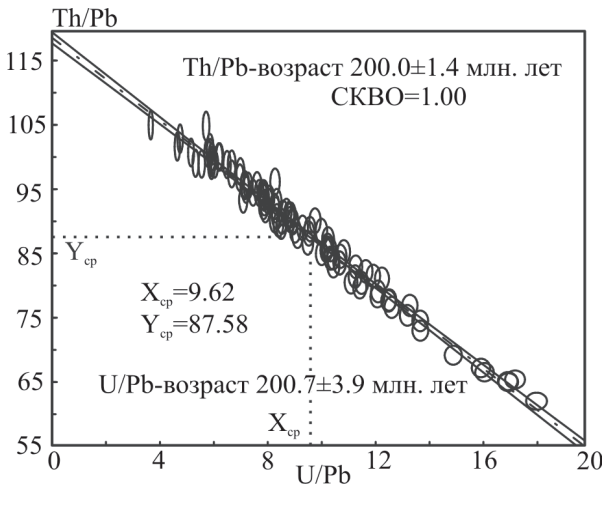


Рис. 6.5. Th/Pb-U/Pb-данные для модельной системы-200. Здесь и далее $X_{ср}$ и $Y_{ср}$ – координаты средне-взвешенной точки на линии регрессии

Fig. 6.5. Th/Pb vs U/Pb plot for the model system-200

В табл. III и на рис. 6.3 представлены вариации расчетных значений возраста III для 20 выборок модельной системы-200. Все значения возраста III в пределах погрешности согласуется с величиной $T_м$; усредненное по выборкам значение погрешности $<\Delta T_p>$ составляет ± 1.8 млн. лет, что сопоставимо с таковым для точечного возраста I, рассчитанного по единичным статистическим реализациям состава системы.

Датирование по Th/Pb-U/Pb-изохроне (расчет возраста IV–VI). В табл. 6.2 и на диаграмме (Th/Pb-U/Pb) (рис. 6.5) представлены типичные статистические результаты для модельной системы-200; данные укладываются на изохрону; при этом значения Th/Pb и U/Pb-возраста IV–V рассчитываются независимо, как координаты точек пересечения линии регрессии с осями координат; для системы-200 они составляют 200.0±1.4 и 200.7±3.9 млн. лет (СКВО=1.00). Средне-взвешенное значение возраста VI, определенное по координатам средне-взвешенной точки с координатами $X_{ср}$ и $Y_{ср}$ на линии регрессии (изохроне), составляет 200.2±0.4 млн. лет.

Таблица 6.2. Результаты моделирования состава 10 статистических реализаций модельной системы-200

Table 6.2. Simulated ThO_2-UO_2-PbO-compositions for 10 statistic realizations of the model system-200

№	ThO_2^*, %	σ (ThO_2^*)	PbO, мас.%	σ(PbO)	U/Pb	σ(U/Pb)	Th/Pb	σ(Th/Pb)	ρ
1	12.53	0.11	0.10	0.0010	5.36	0.08	102.49	1.45	0.0018
2	17.57	0.15	0.15	0.0015	7.24	0.10	95.34	1.35	0.0014
3	12.84	0.10	0.11	0.0011	11.64	0.16	80.57	1.14	0.0011
4	7.64	0.06	0.06	0.0006	11.01	0.16	82.08	1.16	0.0011
5	13.68	0.11	0.11	0.0011	7.30	0.10	95.56	1.35	0.0014
6	8.07	0.06	0.07	0.0007	14.55	0.21	71.58	1.01	0.0010
7	11.34	0.08	0.10	0.0010	14.05	0.20	73.61	1.04	0.0010
8	16.92	0.14	0.14	0.0014	8.29	0.12	94.14	1.33	0.0013
9	10.78	0.08	0.09	0.0009	11.07	0.16	83.43	1.18	0.0011
10	11.59	0.09	0.10	0.0010	9.22	0.13	87.72	1.24	0.0012

Примечание. ρ (Rho) – величина корреляции между погрешностями определения отношений U/Pb- и Th/Pb

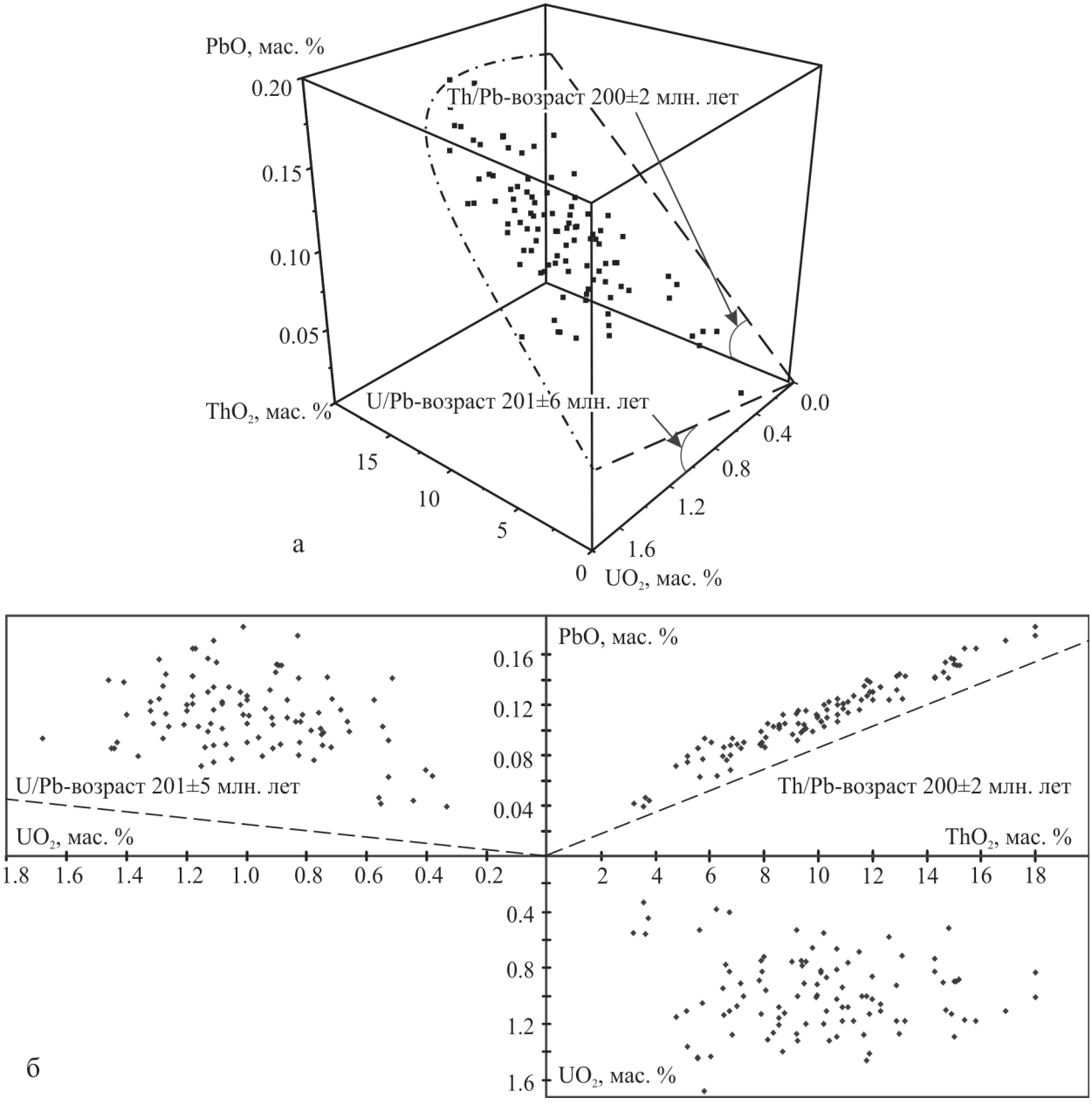


Рис. 6.6. ThO_2-UO_2-PbO-данные для модельной системы-200 (а) и их проекции на координатные плоскости (б). Штрих-пунктир – плоскость регрессии; пунктир – ее пересечения с координатными плоскостями

Fig. 6.6. ThO_2-UO_2-PbO plot for the model system-200 (a) and its projection on the coordinate plane (б)

В табл. III и на рис. 6.3 представлены вариации расчетных значений возраста IV–VI для 20 статистических выборок системы-200. Все значения в пределах погрешности согласуется с величиной $T_м$, но при этом усредненные погрешности их определения $<\Delta T_p>$ достаточно значимо различаются: для возраста IV погрешность составляет порядка ± 1.6 млн. лет и сопоставима с таковой для и возраста I и III; напротив, для возраста V она существенно выше – порядка ± 4.3 млн. лет, что вполне понятно для высокоториевой системы, для которой точки на Th/Pb-U/Pb-диаграмме примыкают к вертикальной Th/Pb-оси. Погрешность определения средне-взвешенного возраста VI – наиболее низкая (порядка ± 0.5 млн. лет) и сопоставима с таковой для средне-взвешенного точечного возраста II.

Датирование по ThO_2-UO_2-PbO-изохронной плоскости (расчет возраста VII–VIII). В табл. 6.1 и на трёхмерной ThO_2-UO_2-PbO-диаграмме (рис. 6.6) представлены типичные статистические результаты для модельной системы-200; данные укладываются на изохронную плоскость с уравнением $PbO^к = aThO_2^к + b + cUO_2^к$, где a=0.00842±0.00007, c=0.0271±0.0007 и b=0.00013±0.00069 (СКВО=3.2), проходящую практически через начало координат. Из углов наклона линий пересечения плоскости регрессии с координатными плоскостями ThO_2-PbO и UO_2-PbO определены значения возраста VII и VIII системы как 200±2 и 201±6 млн. лет, при этом содержание нерадиогенного Pb оценено как практически нулевое (0.0001±0.0007 %).

В табл. III и на рис. 6.3 представлены вариации расчетных значений возраста VII–VIII для 20 выборок системы-200. Все значения возраста VII и VIII в пределах погрешности согласуется с величиной $T_м$, но при этом погрешности их определения $<\Delta T_р>$ различаются достаточно значимо: для возраста VII погрешность составляет порядка ± 2.0 млн. лет и сопоставима с таковой для возраста III; напротив, для возраста VIII она существенно выше – порядка ± 6.6 млн. лет.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Для статистической модельной высокоториевой системы-200 минимальное значение погрешности порядка ± 0.5–0.6 млн. лет реализуется при расчете средне-взвешенного возраста II и VI; погрешности определения точечного и возраста I, III, IV и VII сопоставимы между собой и составляют величину порядка ±2 млн. лет; погрешности определения возраста V и VIII еще выше (порядка ± 4–6 млн. лет). Процедура аппроксимации, поиска и визуального представления плоскости регрессии на трехмерной ThO_2-UO_2-PbO-диаграмме достаточно затруднительна, а получаемые при этом Th/Pb и U/Pb-датировки (значения возраста VII и VIII) характеризуется повышенной погрешностью.

6.3 Датирование модельной конкордантной системы

U-Th-содержащие минералы-геохронометры существенно различаются по химическому составу, размерам областей зерен, гомогенных по возрасту и т.д.; при этом химическое датирование выполняется как для «смешанных» ураново-ториевых минералов, в которых содержания этих элементов сопоставимы, так и для высокоториевых (высокоурановых) разностей, в том числе, и для квазимоноэлементных, в которых доминирует один из элементов. Весьма значимо варьирует и дисперсия элементов по зернам минералов. В связи с этим актуальным представляется анализ влияния состава и соотношения содержаний U и Th для соответствующей модельной системы, а также дисперсии U и Th, возраста, погрешности определения элементов и статистики выборки данных (количества статистических реализаций системы). На практике последняя существенно зависит от размеров областей зерен, гомогенных по возрасту.

6.3.1. Анализ влияния состава модельной системы на ее датирование: моделирование высокоториевых и высокоурановых минералов

Проанализировано влияние соотношения материнских элементов (изотопов) в модельной системе-200 на качество ее датировки; рассмотрены случаи моноэлементной ториевой и урановой системы при соотношении $ThO_2^н$:$UO_2^н$=10:0 и 0:10, а также ряд промежуточных составов, когда это соотношение варьирует от 10:1 до 1:10. Полученные данные для значений расчетного возраста I–VIII системы-200 представлены в табл. IV и на рис. 6.7. Заметим, что процедура, развитая в работе (Suzuki et al., 1991) для расчета возраста III, предполагает, что в минерале-геохронометре соотношение материнских элементов удовлетворяет условию ThO_2:UO_2>>1 или <<1; другие использованные нами подходы для расчета не накладывают ограничений на соотношение материнских элементов в минерале.

Моноэлементная ториевая (урановая) система может быть датирована по точечным значениям $ThO_2^к$ (или $UO_2^к$) и $PbO^к$, а также по ThO_2^*-PbO- или UO_2^*-PbO-изохронам при $UO_2^н$=0 или $ThO_2^н$=0, соответственно. Заметим, что Th/Pb-U/Pb-изохроны для моноэлемент-

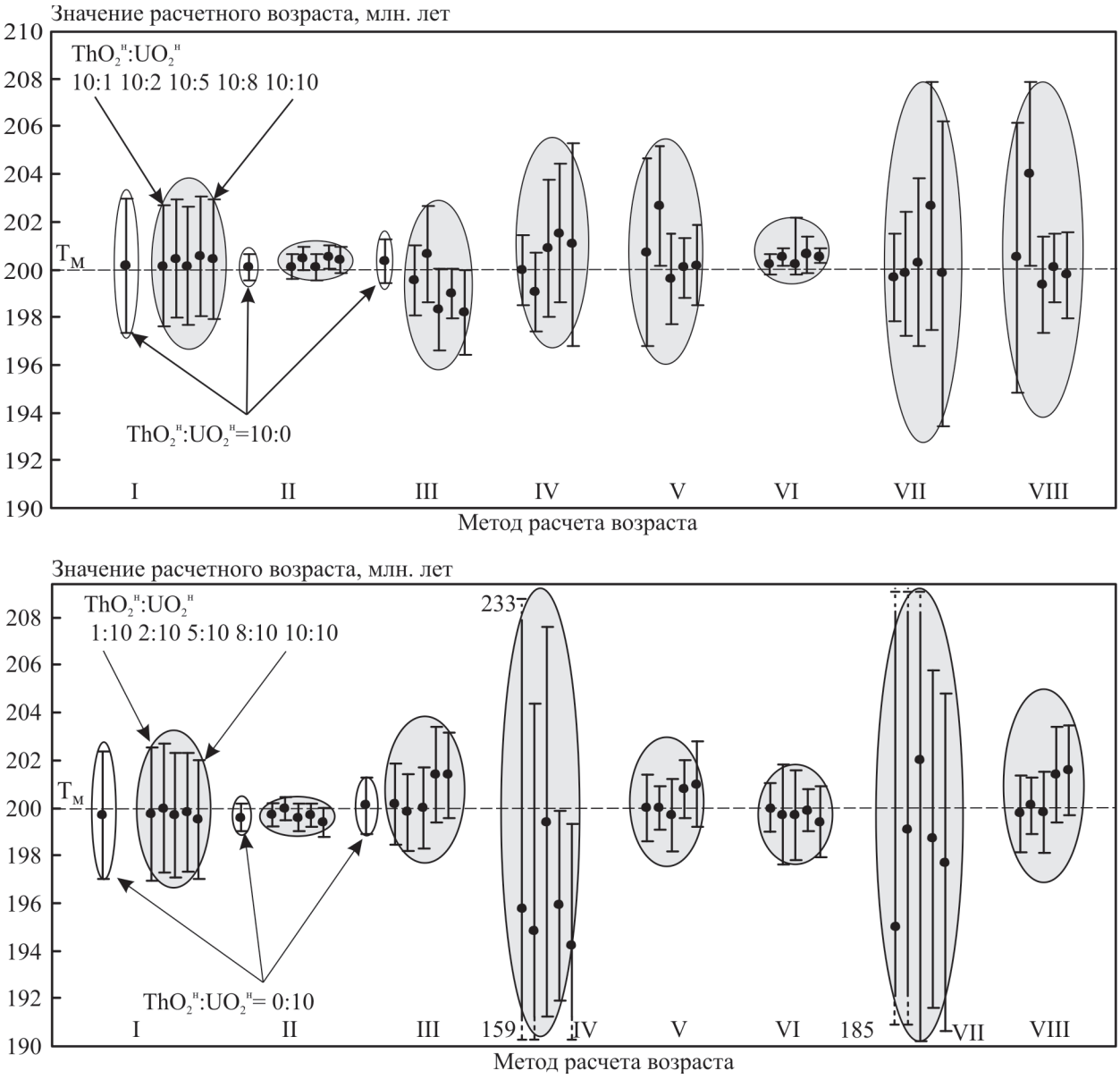


Рис. 6.7. Вариации расчетных значений возраста для модельной ториевой (а) и урановой (б) системы-200 при различных значениях соотношения $ThO_2^н$:$UO_2^н$=10:0, 10:1, 10:2, 10:5, 10:8, 10:10 (а) и 0:10, 1:10, 2:10, 5:10, 8:10, 10:10 (б). Незалитые овалы – моноэлементная ториевая и урановая системы. Здесь и далее числа на диаграмме – значения максимума (минимума) погрешности определения возраста, млн. лет.

Fig. 6.7. Calculated ages for the model system-200 with different values of $ThO_2^н$:$UO_2^н$-ratio

ных систем вырождаются в точки, расположенные на оси ординат или абсцисс, а трёхмерные ThO_2-UO_2-PbO-изохронные плоскости – в линии на координатных ThO_2-PbO- или UO_2-PbO-плоскостях. Как видно из табл. IV, все значения расчетного возраста I–III в моноэлементных системах в пределах погрешности совпадают со значением $T_м$; погрешности определения возраста I и III составляют 1–3 млн. лет, а возраста II – 0.5–0.7 млн. лет.

Ториевая система. Все рассчитанные значения возраста I–VIII системы-200 при соотношении $ThO_2^н$:$UO_2^н$=10:1–10:8, удовлетворительно согласуются между собой и с $T_м$. При этом значения возраста I, II и VI с увеличением доли $UO_2^н$ в системе практически не отклоняются от $T_м$, и их погрешность не изменяется. Напротив, значение возраста III несколько уменьшается с увеличением доли $UO_2^н$, а остальные значения IV, V, VII и VIII изменяются нерегулярно; при

этом погрешность определения IV и VII возрастает, а V и VIII уменьшается вследствие того, что точки на Th/Pb-U/Pb- и UO_2-ThO_2-PbO-диаграммах распределяются более равномерно.

Урановая система. Несмотря на существенное различие временных констант распада материнских изотопов ^{232}Th и ^{235}U, ^{238}U, результаты датировок для урановой и ториевой системы-200 во многом подобны. Значения расчетного возраста I–VIII урановой системы-200 при соотношении $ThO_2^н$:$UO_2^н$=1:10-8:10 хорошо согласуются между собой и с величиной $T_м$. Заметим, что удовлетворительные датировки реализуется только при использовании программных продуктов, в которых отношение изотопов ^{235}U/^{238}U принято зависящим от времени эволюции системы. Если это отношение принимается не зависящим от времени и равным 137.88, то все значения расчетного возраста несколько занижены (на 1–2 млн. лет) относительно $T_м$. Таким образом, приближение о постоянстве во времени отношения ^{235}U/^{238}U является достаточно грубым, приводящим к значительным погрешностям оценки возраста, тем не менее, оно используется во всех известных нам версиях программ для химического датирования минералов (см. например, http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/). Следует отметить, что для урановой системы-200 значения возраста IV и VII определяются с аномально высокой погрешностью; при этом для ториевой системы значения расчетного возраста V и VIII определяются с существенно меньшей погрешностью (см. рис. 6.7, а, б).

Уран-ториевая система с сопоставимыми содержаниями может реализоваться на практике для некоторых силикатов высокозарядных катионов циркония, титана и др. Результаты моделирования системы-200 при соотношении $ThO_2^н$: $UO_2^н$=10:10 представлены на рис. 6.7 (а, б); при этом расчет значения возраста III проводился

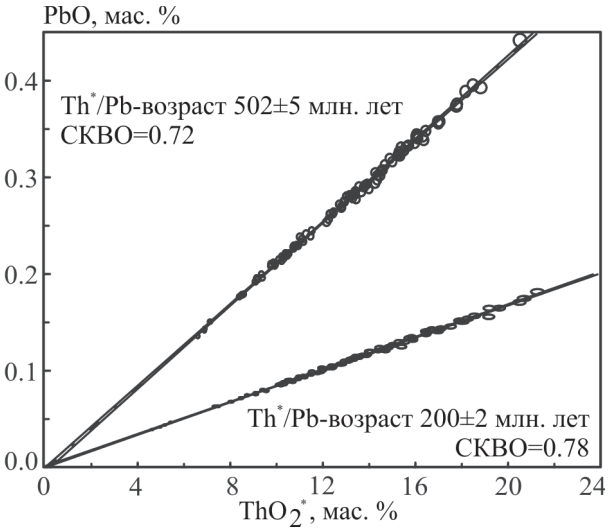


Рис. 6.8. ThO_2^* PbO -данные для модельных систем-200 и -500

Fig. 6.8. ThO_2^* vs. PbO plot for the model system-200 and -500

с использованием как ThO_2^*-PbO-, так и UO_2^*-PbO-диаграмм; установлено, что оба полученных возраста III близки между собой: Th*/Pb-возраст составляет 198.2±1.8 (СКВО=1.17) и U*/Pb-возраст – 198.1±1.5 млн. лет (СКВО=0.90). В целом, значения возраста I–VIII удовлетворительно согласуются между собой и с $T_м$ в пределах погрешности их определения.

Представляется, что ThO_2^*-PbO- или UO_2^*-PbO-изохронные диаграммы могут быть использованы при датировании минералов не только с существенно различным содержанием U и Th, но и с близкими концентрациями. На Th/Pb-U/Pb-диаграмме точки, соответствующие уран-ториевой системе с сопоставимыми содержаниями, располагаются в ее центральной зоне (равноудалены от осей координат), что дает возможность определять значения как Th/Pb-, так и U/Pb-возраста с близкими и минимальными погрешностями.

6.3.2. Анализ влияния возраста модельной системы на ее датирование

Проанализировано влияние на качество датировки высокоториевой системы вариаций значения ее модельного возраста в интервале от 200 до 2000 млн. лет. Выбор пределов возрастного интервала обусловлен следующим: химическое датирование минерала монацита, наиболее широко используемого геохронометра, как правило, проводится для проб с возрастом, лежащим в указанном интервале; его нижний предел обусловлен ограничением по чувствительности микрозондового анализа по Pb (Williams et al., 1999).

Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200, 300, 500, 1000, 1500, 2000 представлены в табл. V, а на рис. 6.8 – две типичные ThO_2^*-PbO-изохроны для системы-200 и 500.

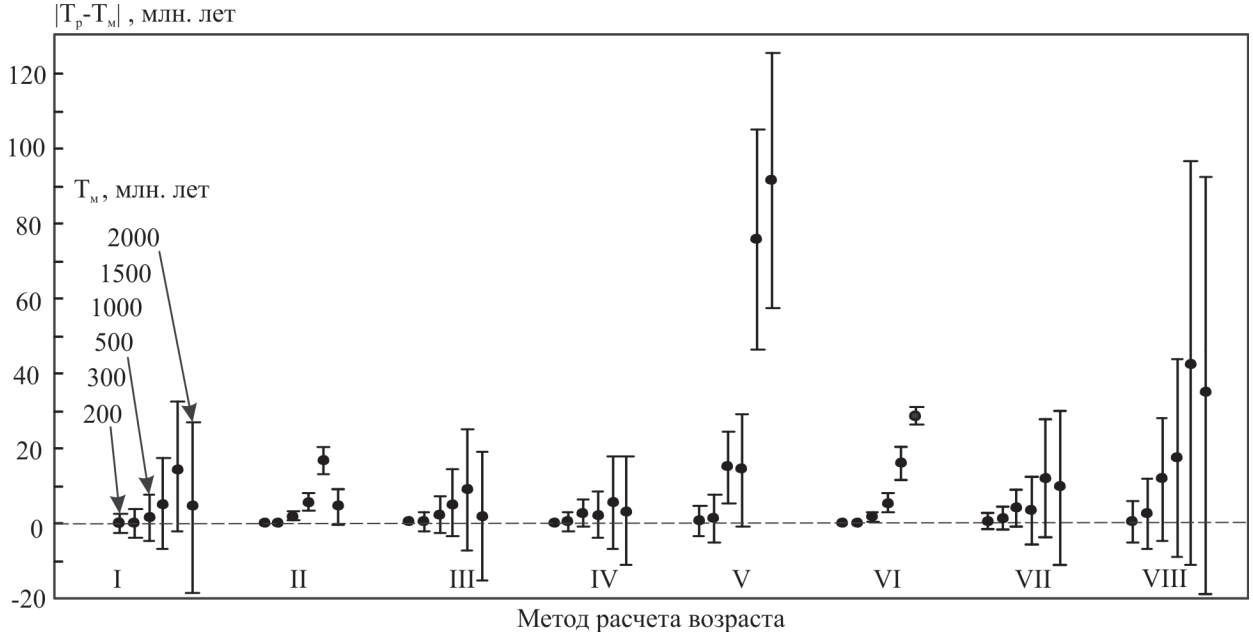


Рис. 6.9. Вариации отклонения расчетных значений возраста $T_р$ от величины $T_м$ для модельных систем с $T_м$=200, 300, 500, 1000, 1500 и 2000 млн. лет.

Fig. 6.9. Calculated ($T_м$-$T_р$) values for the model system-200, 300, 500, 1000, 1500 and 2000

Из данных, приведенных в табл. V и на рис. 6.9 видно, что увеличение возраста системы $T_м$ приводит практически к пропорциональному увеличению абсолютной погрешности всех значений расчетного возраста; при этом относительная погрешность $\Delta T_р/T_р$ изменяется с ростом $T_м$ незначимо и колеблется в интервале от 0.5 до 1.0 % для различных статистических выборок. Как было отмечено нами ранее, в программе расчета возраста отношение изотопов $^{235}U/^{238}U$ принималось равным 137.88 и не зависящим от длительности эволюции системы. Данное приближение приводит к занижению величины расчетного возраста I–II, V и VI–VIII по сравнению с модельным значением, т.е. к омоложению системы на 5–30 млн. лет и повышению погрешности датировки в особенности при $T_м$=1000 млн. лет и выше; при этом значения Th/Pb-возраста III и IV менее значимо отклоняются от $T_м$.

6.3.3. Анализ влияния погрешности определения элементов на датирование модельной системы

Проанализировано влияние погрешности измерения элементов U, Th и Pb для модельной системы-200 на «качество» ее датировки; рассмотрены случаи, когда погрешности измерения варьируют в интервале от 1 до 10 %, что стандартно реализуется при микрозондовом анализе U-Th-содержащих минералов различного возраста и с различным содержанием материнских радиоактивных элементов. Отметим, что пониженные (до 1–3 %) значения погрешности ΔPb/Pb соответствуют «нерядовому» эксперименту (Williams et al., 2006), но вполне достижимы как при исследовании «молодых» высококонцентрированных U-Th-минералов (торита и др.), так и при анализе низкоконцентрированных (монацита, сфена и др.), но достаточно «древних» проб или при значительном (до сотен и тысяч секунд) увеличении длительности накопления импульсов от $M_α$-линии Pb.

Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200 при различных величинах относительной погрешности измерения ΔU/U, ΔTh/Th и ΔPb/Pb представлены в табл. VI, а на рис. 6.10 – три типичные Th/Pb-U/Pb-изохроны для системы-200 с различной относительной погрешностью ΔPb/Pb – 1, 2 и 5 %.

Как наглядно видно из рис. 6.11, увеличение погрешности измерения Pb от 1–3 до 10 % приводит практически к пропорциональному увеличению погрешности датировки $\Delta T_р$ от единиц до

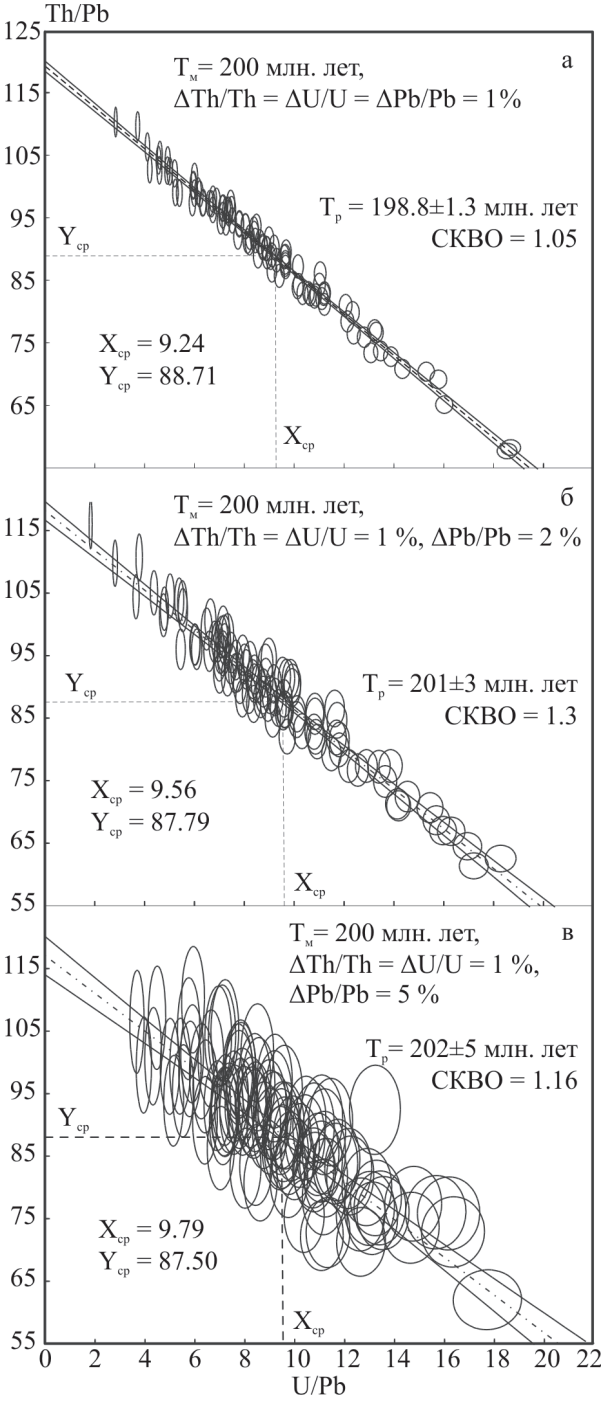


Рис. 6.10. Th/Pb-U/Pb-данные для модельной системы-200 с различной относительной погрешностью определения Pb: а–в – ΔPb/Pb = 1, 2 и 5 %

Fig. 6.10. Th/Pb vs. U/Pb plot for the model system-200 with different Pb measurement errors

десятков млн. лет. Напротив, погрешность определения возраста с увеличением ΔU/U (ΔTh/Th) растет менее значимо. Самые высокие погрешности фиксируются для значений U/Pb-возраста V и VIII. Можно констатировать, что только при величине относительной погрешности ΔPb/Pb, не превышающей 5 %, все значения расчетного возраста I–VIII удовлетворительно согласуются между собой и с величиной $T_м$.

6.3.4. Анализ влияния дисперсии содержания элементов и статистики выборки данных на датирование модельной системы

Проанализировано влияние на качество датировки дисперсии содержания элементов U и Th (композиционной гетерогенности) и статистики выборки в модельной системе-200; рассмотрены случаи, когда СКО $ThO_2^н$ и $UO_2^н$ варьируют в интервале от 5 до 30 %, а число статистических реализаций системы – от 10 до 250. Принятые численные значения СКО и N достаточно типичны для практики датирования U-Th-содержащих минералов; заметим, что они достаточно значимо влияют на точность датировки. В работе (Williams et al., 2006) утверждалось, что количество аналитических точек N в каждой области полигенных монацитов определяется требованиями по погрешности определения возраста: в гомогенных областях погрешность менее 10 млн. лет может быть получена при N=5–10, что представляется достаточно спорным, поскольку авторами не принималась в рассмотрение композиционная гетерогенность этих областей.

Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200 при различных величинах дисперсии $ThO_2^н$ и $UO_2^н$ и числе статистических реализаций системы N представлены в табл. VII-VIII и на рис. 6.11.

Из рис. 6.11, б видно, что степень композиционной гетерогенности системы практически не влияет на погрешность возраста I, II и VI; напротив погрешность определения всех значений изохронного возраста (III–V и VII–VIII) значительно снижается с ростом дисперсии содержаний U и Th. С практической точки зрения важен случай неравенства или существенного различия – при СКО(ThO_2)/СКО(UO_2) >>1 или <<1. Заметим, что в исследованной нами представительной выборке уральских монацитов дисперсия содержаний ThO_2 по зернам достигала 10–15 %, а UO_2, как правило, не превышала 5–7 % (при содержании ThO_2 и UO_2 4–25 и 0.n-1.5 мас. %,

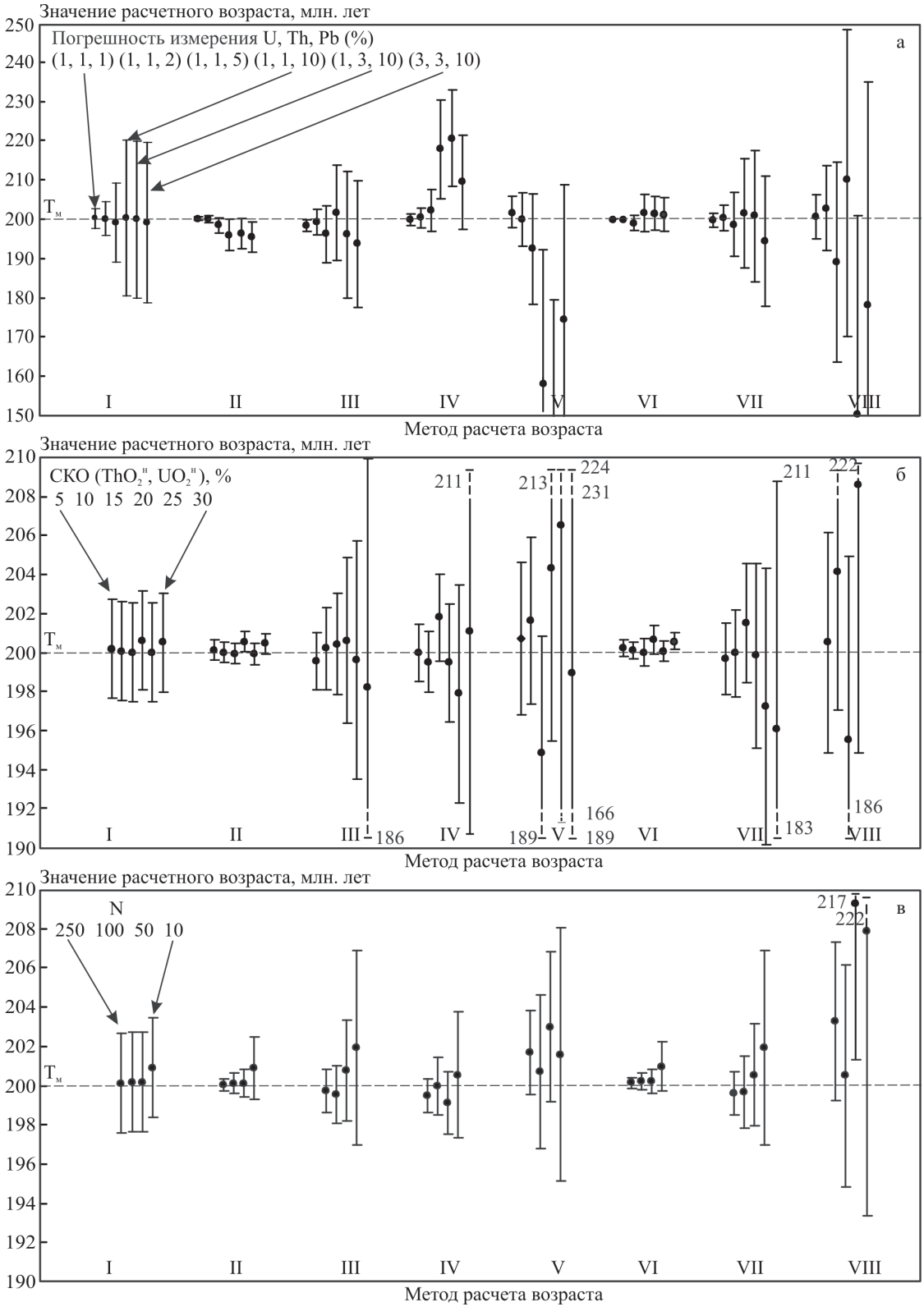


Рис. 6.11. Вариации расчетных значений возраста для системы-200 при различной относительной погрешности измерения U, Th, Pb (1, 1, 1; 1, 1, 2; 1, 1, 5; 1, 1, 10; 1, 3, 10 и 3, 3, 10 %) (а), различной дисперсии СКО($ThO_2^и$)=СКО($UO_2^и$) (5, 10, 15, 20, 25 и 30 %) (б) и различной статистике выборки N (250, 100, 50, 10) (в). В овалах – значения, полученные при ΔPb/Pb=1-10 и ΔU/U=ΔTh/Th=1 %

Fig. 6.11. Calculated ages for the model system-200 with different U, Th, Pb measurement errors (a), different MSWD (б) and different statistics N (в)

соответственно). Снижение значения СКО (UO_2) практически мало влияет на погрешность возраста III и, напротив, достаточно значимо на погрешность возраста V,VII–VIII. Последнее вполне понятно, поскольку в этом случае аналитические точки на Th/Pb-U/Pb- и ThO_2-UO_2-PbO-диаграммах имеют очень малый разброс по урановым осям, и изохроны (изохронные плоскости) вырождаются практически в точки (линии).

Величина погрешности определения возраста значимо зависит от соотношения числа статистических реализаций системы N (см. рис. 6.11, в) и дисперсии содержаний $ThO_2^н$ и $UO_2^н$. В частности, для системы-200 при СКО($ThO_2^н$)= СКО($UO_2^н$)=30 % уменьшение N от 250 до 10 вызывает рост в разы погрешности всех расчетных значений изохронного возраста; снижение дисперсии до 5–10 % при сохранении числа N, равном 100, также увеличивает их погрешность, но более чем на порядок. Таким образом, чем ниже СКО материнских элементов, тем выше должна быть величина N, чтобы значение погрешности для системы-200 было на уровне первых единиц млн. лет.

6.4. Датирование модельной дисконкордантной системы

Проблема открытости U-Th-Pb-системы минералов-геохронометров, их гетерогенности по возрасту – в центре внимания всех исследователей при выполнении прикладных работ по химическому датированию различных геологических объектов. В связи с этим актуальным представляется проведение в рамках различных расчетных процедур количественного анализа влияния на датирование системы наличия нерадиогенного Pb и потерь радиогенного, в том числе непропорциональных для двух изотопных подсистем (^{208}Pb и ^{207}Pb-^{206}Pb). Особо отметим актуальность изучения гетерогенной по возрасту модельной системы, в частности, полученной сложением нескольких близких по возрасту гомогенных подсистем. Последний случай имитирует «смешение» микрозондовых данных по двум разновозрастным зонам кристаллов в полигенных пробах. Анализу и химическому датированию подобных проб посвящено большое число публикаций (см. например, Cocherie, Albarede, 2001; Williams et al., 2006); была предложена схема выделения двух и более событий, разделенных интервалом в 50–100 млн. лет, в первую очередь основанная на данных элементного картирования зерен, однако общего решения вопроса о корректности датирования полигенных зерен минералов нет.

6.4.1. Анализ влияния возрастной гетерогенности модельной системы на ее датирование

Проанализировано влияние на качество датировки «степени возрастной гетерогенности» модельной системы, являющейся суперпозицией двух гомогенных систем. Полученные данные для значений возраста «бимодальной» системы (200+205), (200+210) и (200+220) при равенстве количества статистических реализаций в каждой из подсистем представлены в табл. IX. Анализ результатов показывает, что формальный подход для расчета возраста бимодальной системы (строки 1, 4 и 7 в табл. IX) приводит к получению значений в 203±3, 205±3 и 210±3 млн. лет, последние близки величине среднего арифметического возраста подсистем. Очевидно, что полученные датировки не корректны и «геологической» смысловой нагрузки не несут. Представляется, что использование следующего алгоритма датирования гетерогенной системы позволяет частично решить проблему датировки гетерогенной системы:

1. анализ гистограммы распределения определений точечного возраста с выделением на ней экстремумов, в частности, с применением подхода «Age mixed» программы Isoplot 3.66;

2. выделение совокупностей статистических реализаций системы (точек на минерале), относящихся к разновозрастным подсистемам, на основании их положения на гистограмме и принадлежности к той или иной возрастной совокупности («кластеризация выборок данных» с выделением на ней экстремумов, относящихся к разновозрастным подсистемам) с применением разработанного программного продукта;

3. независимый изохронный анализ выделенных совокупностей статистических реализаций системы (разновозрастных подсистем или клас-

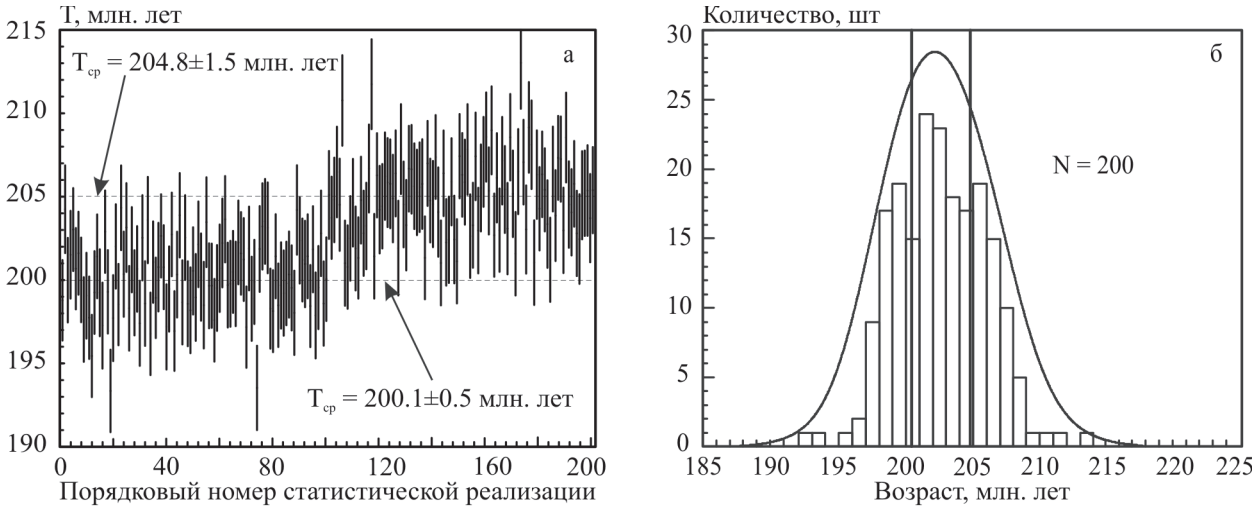


Рис. 6.12. Вариации значений точечного возраста (а) и гистограмма их распределения (б) для бимодальной системы-(200+205)

Fig. 6.12. Calculated Th-Th-U-Pb-ages I for the model bimodal system-(200+205), their averaged weighed value (a) and weighted-histogram representation of the data (б)

теров выборок данных) с их независимым датирование и «отсечением» точек, лежащих вне 2σ-зон у изохрон.

Предложенный алгоритм иллюстрируется данными, представленными на рис. 6.12 и в табл. IX (строки 2–3, 5–6 и 8–9); используя последний, удается достаточно корректно датировать бимодальные системы и оценить возраст составляющих их подсистем. Попытка датировать бимодальную систему-(200+202) с меньшим различием возрастов составляющих ее подсистем не привела к получению количественных результатов. По-видимому, величину порядка 5 млн. лет можно рассматривать в качестве предельной для «возрастного разрешения» при анализе суперпозиционной бимодальной системы с возрастом порядка 200 млн. лет. Действительно, как было показано выше на основе использования гистограммы распределения точечных значений возраста для системы-200, погрешность его определения составляет первые единицы млн. лет.

На практике при исследовании полигенных зерен минералов изохронный анализ выделенных совокупностей аналитических точек (разновозрастных подсистем или кластеров данных) с их датированием должен сопровождаться детальным элементным картирования зерен кристаллов и выделением на них гомогенных зон; статистическая обработка возрастных данных должна проводиться согласованно с вычислением изохронных возрастов для гомогенных зон; без выделения таких зон у выборок точек с неким средним возрастом геологической смысловой нагрузки нет.

6.4.2. Анализ влияния добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного на датирование модельной системы

Наличие в минерале-геохронометре нерадиогенного Pb и диффузионные потери радиогенного – достаточно распространенные случаи в практике химического микрозондового датирования: Pb может входить в структуру монацита, торианита, пирохлора и др., его потери возможны при метаморфизме пород и других физико-химических процессах в природе. Очевидно, что получаемые при этом датировки некорректны и «геологической» смысловой нагрузки не несут. Заметим, что все известные в литературе подходы предполагают, что U-Th-Pb-система минералов-геохронометров в той или иной степени закрыта; расчетные процедуры, развитые в работах (Montel et al., 1996; Cocherie, Albarede, 2001) корректны только при выполнении строгого условия, что нерадиогенный Pb в минерале отсутствует. В связи с этим актуальным представляется проведение количественного анализа влияния на датирование системы в рамках различных расчетных процедур добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного.

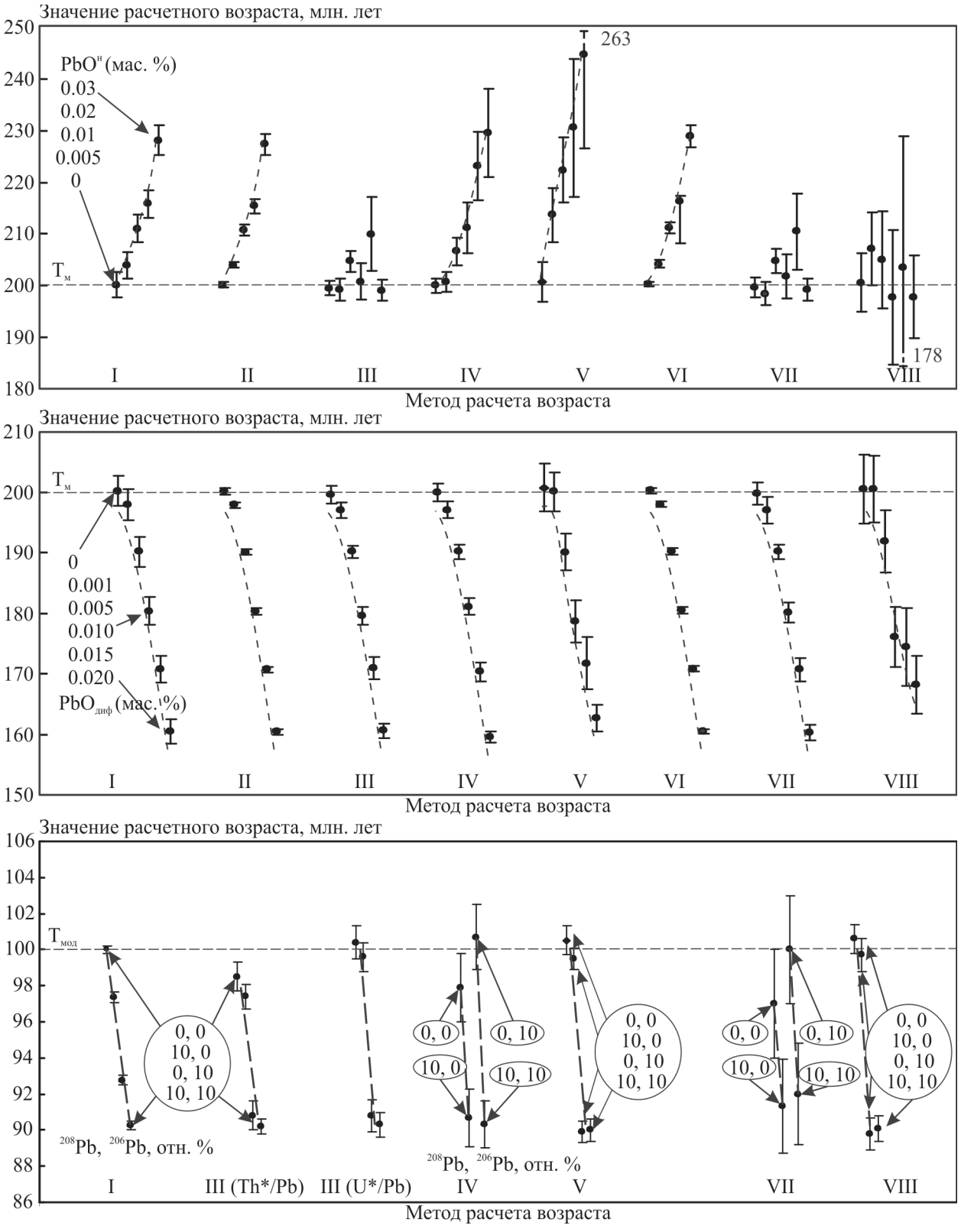


Рис. 6.13. Вариации расчетных значений возраста для системы-200 при начальном содержании PbO^{н} (0, 0.005, 0.010, 0.02, 0.03 мас. %) (а) и при диффузионных потерях PbO$_{д}$ (0, 0.001, 0.005, 0.010, 0.015 и 0.02 мас. %) (б) и вариации расчетных значений возраста для системы-100 с $UO_2^{н}$=$ThO_2^{н}$=10 % при диффузионных потерях ^{208}Pb и ^{206}Pb (0, 0), (0.010, 0), (0, 0.010) и (0.010, 0.010 мас. %)

Fig. 6.13. Calculated ages for the model system-200 with initial PbO$_{н}$ (a) and diffusive loss of PbO$_{д}$ (б)

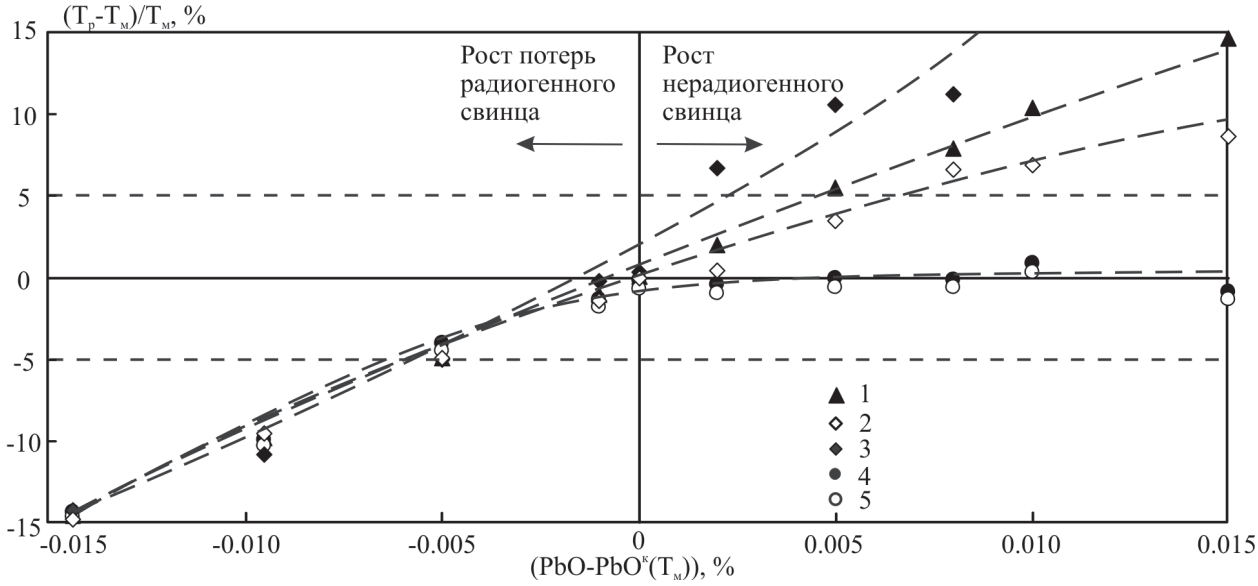


Рис. 6.14. Зависимость параметра $\delta = (T_р\text{-}T_м)/T_м$ для модельной системы-200 от содержания нерадиогенного Pb и потерь радиогенного. 1–3 – значения возраста I, IV, V; 4 – Th*/Pb-возраст III и U*/Pb-возраст III

Fig. 6.14. $(T_р\text{-}T_м)/T_м$ vs. $PbO_н$ ($PbO_д$) plot for the model system-200 with and without initial $PbO_н$ and Pb loss

Нами проанализировано влияние этих факторов на качество датировки модельной системы-200, причем рассмотрены два практически важных случая – пропорциональных и непропорциональных потерь двух изотопных подсистем (^{208}Pb и ^{207}Pb-^{206}Pb).

Нерадиогенный Pb. Полученные данные для значений возраста модельной системы-200 с различным содержанием нерадиогенного Pb (при $PbO^н$ = 0, 0.002, 0.005, 0.008, 0.010, 0.015, 0.02, 0.03, 0.10 мас. %) представлены в табл. X и на рис. 6.13. Заметим, что при моделировании величина $PbO^н$ рассматривалась как случайная с дисперсией 30 %, что, как нам представляется, более адекватно соответствует составу реальных минералов.

При расчете значения точечного возраста из единичной статистической реализации системы полагается, что содержание нерадиогенного Pb пренебрежимо мало; в противном случае подход некорректен; представляется, что по параметру δ (рис. 6.14) можно оценить «степень его некорректности». Установлено, что введение в систему нерадиогенного Pb приводит к монотонному пропорциональному увеличению значений точечного возраста I и II; для системы-200 коэффициент корреляции значения возраста и содержания нерадиогенного Pb в интервале от 0 до 0.1 мас. % составляет 0.99. Из рис. 6.14 видно, что значение возраста I и II корректно ($|\delta| < 5$ %) при условии, что $PbO^н$ не превосходят 0.03–0.05 мас. %. Важно отметить, что внутренней «диагностики» наличия (отсутствия) нерадиогенного Pb при использовании расчетной процедуры точечного датирования провести не удается.

Напротив, значение Th*/Pb-возраста III в пределах погрешности, которая достаточно значимо возрастает при введении в систему нерадиогенного Pb, согласуется с модельным возрастом: введение нерадиогенного Pb вызывает практически параллельный сдвиг ThO_2*-PbO-изохрон вверх от начала координат на величину, которая близка к значению $PbO^н$ (рис. 6.15); таким образом, оценка Th*/Pb-возраста III по углу наклона изохроны и в этом случае остается вполне корректной, однако погрешность датировки значимо (в разы!) увеличивается (см. табл. X).

На рис. 6.16 представлены значения Th*/Pb-возраста III и их погрешности для 50 статистических реализаций системы-200 с тремя различными содержаниями нерадиогенного Pb: видно, что увеличение $PbO^н$ от 0 до 0.1 мас. % приводит к увеличению погрешности от 1 до 4 млн. лет (при $PbO^н$=0.5 мас. % до 13 млн. лет). Значение СКВО также существенно увеличивается с ростом добавки нерадиогенного Pb, но при этом само расчетное значение Th*/Pb-возраста III практически сохраняется близким к $T_м$, т.е. значимого «удревления» системы за счет этой

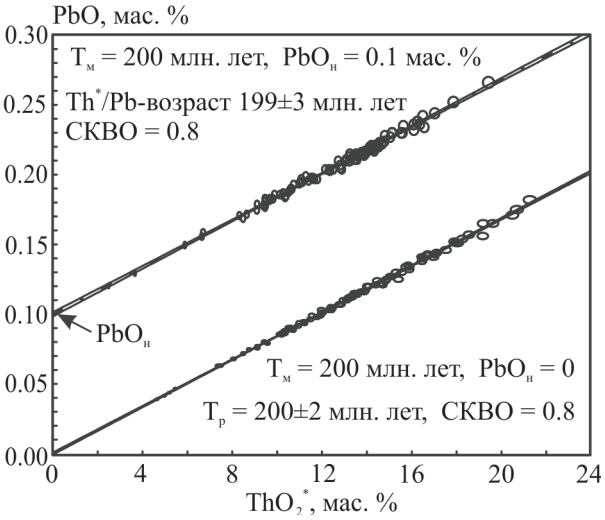


Рис. 6.15. ThO_2^*-PbO-данные для модельной системы-200 без и с начальным содержанием PbO

Fig. 6.15. ThO_2^* vs. PbO plot for the model system-200 with and without initial $PbO_н$

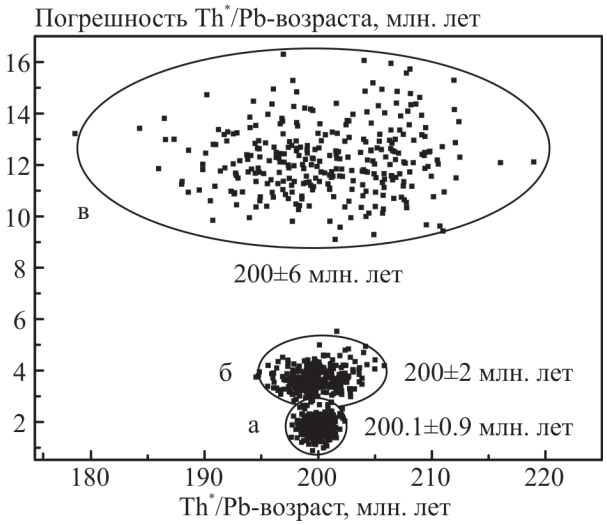


Рис. 6.16. Значения Th^*/Pb-возраста III для 50 статистических выборок по 100 реализаций в каждой для модельной системы-200 при начальном $PbO_н$ (0, 0.1 и 0.5 % – поля а–в)

Fig. 6.16. Calculated Th^*/Pb-ages III for 50 statistic realizations of the model system-200 with initial $PbO_н$

добавки не фиксируется, а численный параметр δ не превышает 3–5 % (см. рис. 6.14).

По определению, Th/Pb-U/Pb-изохронный подход не допускает наличия в минерале нерадиогенного Pb; его присутствие вызывает отклонение линии регрессии от изохроны и несовпадение значений Th/Pb и U/Pb-возраста. Установлено, что введение в систему нерадиогенного Pb приводит к монотонному пропорциональному увеличению значений Th/Pb и U/Pb-возраста IV и V; в частности, для системы-200 коэффициент корреляции значений возраста и содержания нерадиогенного Pb в интервале 0–0.1 мас. % составляет 0.99; уже при содержании $PbO^н$=0.01 и 0.03 % значения Th/Pb и U/Pb-возраста IV и V начинают различаться достаточно значимо. Численные оценки для системы-200 показывают, что отклонение линии регрессии от изохроны, фиксируемые по росту параметра δ свыше 5 %, наступает уже при $PbO^н$=0.008 мас. % (см. рис. 6.14). Представляется, что равенство (неравенство) значений Th/Pb и U/Pb-возраста IV и V можно рассматривать как некий критерий для оценки корректности (качества) датировки: получение существенно различающихся возрастов однозначно указывает на необходимость пересмотра данных и их дальнейшего более углубленного анализа.

Значения возраста I, II, IV–VI значимо различаются между собой и существенно завышены по сравнению с модельным возрастом; погрешности их определения также существенно возрастают при введении в систему нерадиогенного Pb уже при концентрациях 0.005 мас. % и выше.

Значения Th/Pb и U/Pb-возраста VII–VIII менее «чувствительны» к введению в систему нерадиогенного Pb до концентрации 0.1 мас. %: фиксируется практически параллельный сдвиг всех изохронных плоскостей вверх от начала координат на величину *b*, которая близка к значению $PbO^н$, т.е. удревления возраста при этом не происходит, однако при этом значимо увеличивается погрешность датировки. Для системы-200 значения Th/Pb и U/Pb-возраста VII–VIII в пределах погрешности совпадают со значением модельного, причем возраст VIII определяется с большой погрешностью, что вполне очевидно для высокоториевой системы-200 с отношением ThO_2:UO_2 = 10:1.

Таким образом, для системы-200 все рассчитанные значения возраста удовлетворительно согласуются между собой только в том случае, когда концентрация нерадиогенного Pb не превышает 0.002–0.003 мас. %. Данное значение, по-видимому, можно рассматривать в качестве предельного для корректной датировки минералов типа монацита.

Пропорциональные потери радиогенных изотопов ^{208}Pb и ^{207}Pb-^{206}Pb. Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200 с различными потерями радиогенного Pb (при $PbO_{диф}$=0.001, 0.005, 0.010, 0.015 и 0.02 мас. %) представлены в табл. XI и на рис. 6.13, б; в целом, можно говорить, что датировки крайне «чувствительны» к потерям радиогенного Pb**.** Установлено, что потеря системой Pb приводит к монотонному пропорциональному уменьшению значений возраста: коэффициент корреляции уменьшения точечного возраста I, II и величины потерь Pb в интервале 0–0.01 мас. % составляет 0.99; этот коэффициент близок к 0.99 и для всех остальных значений возраста III–VIII.

Таким образом, для модельной системы-200 все расчетные значения возраста удовлетворительно согласуются между собой и в пределах погрешности совпадают со значением модельного возраста только в том случае, когда потери радиогенного Pb не превосходят 0.001–0.0015 мас. %. Данное значение, по-видимому, можно рассматривать в качестве предельного для корректной датировки минералов типа монацита.

Непропорциональные потери радиогенных изотопов ^{208}Pb и ^{207}Pb-^{206}Pb. В табл. XII и на рис. 6.13 представлены полученные нами данные для значений возраста I–VIII модельной системы-100 с $UO_2^н$=$ThO_2^н$=10 % при различных диффузионных потерях двух изотопов ^{208}Pb и ^{206}Pb (0, 0; 0.010, 0; 0, 0.010 и 0.010, 0.010 мас. %). Видно, что датировки крайне «чувствительны» к этим потерям: происходит значительное «омоложение» возраста при потерях изотопов Pb, при этом обращает на себя внимание следующая интересная особенность: значения Th/Pb-возраста IV и VII проявляют «изотопную чувствительность», т.е. обработка чисто химических неизотопных данных в рамках процедур (Rhede et al., 1996) и (Cocherie, Albarede, 2001) позволяет фиксировать различное фракционирование изотопов ^{208}Pb и ^{206}Pb, а при обработке в рамках (Montel et al., 1996) и (Suzuki, Kato, 2008) этого не фиксируется (рис. 6.13). Интерпретация этой особенности возможна лишь на чисто качественном уровне. Представляется, что в первых двух подходах при аппроксимации совокупности точек плоскостью в ThO_2-UO_2-PbO-пространстве или прямой на Th/Pb-U/Pb-плоскости точки с различным отношением Th/U группируются в различных зонах диаграмм, но при этом они характеризуются существенно различным изотопным составом радиогенного Pb.

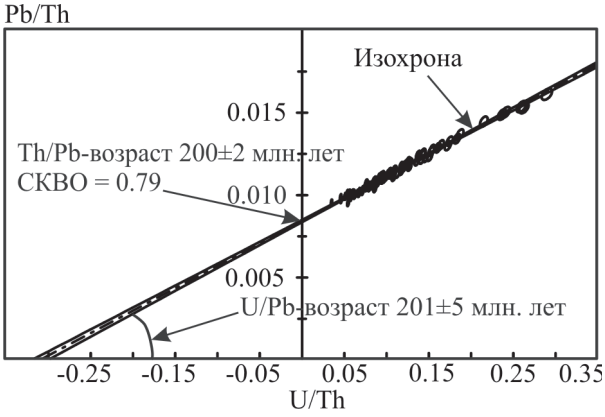


Рис. 6.17. Pb/Th-U/Th-данные для модельной системы -200

Fig. 6.17. Pb/Th vs. U/Pb plot for the model system-200

Pb/Th-U/Th-изохронный подход при датировании модельной системы с нерадиогенным Pb (потерями радиогенного). Содержание Pb в системе с возрастом t составляет:

$$Pb = Pb^н + Th\cdot\{\exp(^{232}\lambda t)-1\}\cdot(208/232) + 0.0072\cdot U\cdot\{\exp(^{235}\lambda t)-1\}\cdot(207/238.04) + 0.9928\cdot U\cdot\{\exp(^{238}\lambda t)-1\}\cdot(206/238.04).$$

В предположении, что отношение $Pb^н$/Th (или $Pb^н$/U) пренебрежимо мало, что достаточно часто имеет место на практике, можно получить уравнения изохрон в виде:

$x=(\exp\lambda_{232}t-1)+y\cdot\{(\exp\lambda_{235}t-1)+const\cdot(\exp\lambda_{238}t-1)\}$, где x, y –координаты определены как U/Th, Pb/Th для высокоториевой системы и Th/U, Pb/U – для высокоурановой; при этом Th/Pb-возраст рассчитывается по координате точки пересечения изохроны с осью ординат (далее возраст IX), а U/Pb-возраст – по углу ее наклона к оси абсцисс (далее возраст X). Насколько нам известно, ранее данный подход не рассматривался.

На диаграмме (Pb/Th-U/Th) (рис. 6.17) представлены типичные результаты для модельной системы-200; они укладываются на изохрону со значениями Th/Pb- и U/Pb-возраста IX и X в 199.7±1.6 и 201.2±4.5 млн. лет (СКВО=0.79), соответственно.

В табл. 6.3 и на рис. 6.18 представлены вариации расчетных значений возраста для 2000 статистических реализаций модельной системы-200, разделенных на 20 выборок по 100 реализаций в каждой. Усредненное по ним значе-



Рис. 6.18. Вариации расчетных значений Th/Pb- и U/Pb-возраста IX и X для 20 выборок модельной системы-200 по 100 статистических реализаций в каждой. Числа на диаграмме – среднее значения возраста и его погрешности, млн. лет.

Fig. 6.18. Calculated Th/Pb-, U/Pb-age IX and X for 20 statistic realizations of the model system-200

ние погрешности Th/Pb-возраста IX составляет порядка ± 1.6 млн. лет и сопоставимо с таковым для возраста III; напротив погрешность определения U/Pb-возраста X – существенно выше (порядка ± 4.5 млн. лет).

На рис. 6.18 представлены Pb/Th-U/Th-данные для модельной системы-200, а в табл. 6.4 значения ее возраста IX и X при различных начальных содержаниях $UO_2^н$, $ThO_2^н$, $PbO^н$, диффузионных потерях $PbO_д$ и погрешности измерения ΔTh/Th, ΔU/U и ΔPb/Pb.

Из представленных данных видно, что использование предложенной нами схемы расчета возраста приводит к устойчивым значениям $T_р$ и погрешности его определения $ΔT_р$ при варьировании начальных содержаниях $UO_2^н$ и $ThO_2^н$ и погрешностей измерения Th, U и Pb. При этом, как и для большинства расчетных подходов, изменение содержания нерадиогенного Pb и потери радиогенного приводят к искажению датировок. Введение в систему нерадиогенного Pb приводит к увеличению расчетного возраста: для системы-200 значение параметра δ не превышает 5 % в том случае, когда концентрация нерадиогенного Pb не превышает 0.005–0.008 мас. %. Потеря системой радиогенного Pb приводит к омоложению расчетного возраста; для системы-200 расчетный возраст в пределе 5 % совпадает со значением модельного в том случае, когда потери радиогенного Pb не превосходят 0.001–0.0015 мас. %. Данные значения можно рассматривать в качестве предельных для корректной датировки минералов типа монацита.

Таблица 6.3. Значения возраста для 20 статистических выборок системы-200 по 100 реализаций в каждой

Table 6.3. Calculated ages for 20 statistic realizations of the model system-200

№	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО		№	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО	
	IX*	X*		IX*	X*
1	199.7 ± 1.6 (0.79)	201.2 ± 4.5	11	199.3 ± 1.5 (1.05)	201.6 ± 4.1
2	200.3 ± 1.4 (0.99)	199.6 ± 4.0	12	200.8 ± 1.4 (1.19)	203.8 ± 4.3
3	201.4 ± 1.5 (0.78)	196.1 ± 4.5	13	199.9 ± 1.6 (1.17)	203.3 ± 4.1
4	198.8 ± 1.8 (1.02)	202.5 ± 5.1	14	200.4 ± 1.5 (1.03)	200.1 ± 4.2
5	201.4 ± 1.5 (0.85)	196.2 ± 5.1	15	199.1 ± 1.9 (1.30)	201.1 ± 5.3
6	199.1 ± 1.9 (1.30)	201.1 ± 5.3	16	200.9 ± 1.5 (0.83)	198.1 ± 4.2
7	199.6 ± 2.0 (1.60)	201.8 ± 5.5	17	199.8 ± 1.8 (1.13)	200.3 ± 4.8
8	201.0 ± 1.5 (0.95)	198.3 ± 3.9	18	200.6 ± 1.3 (1.12)	199.8 ± 3.3
9	198.9 ± 1.7(1.30)	202.1 ± 5.2	19	199.5 ± 1.4 (0.74)	202.1 ± 3.9
10	199.6 ± 2.1 (0.96)	200.7 ± 4.1	20	200.4 ± 1.6 (1.08)	198.5 ± 4.6

Примечание. * IX–X – значения Th/Pb- и U/Pb-возраста, определенные по Pb/Th-U/Th-изохроне.

Сравнение устойчивости определения возраста при варьировании концентраций Th и U, погрешностей измерения Th, U и Pb, введения нерадиогенного Pb и потерь радиогенного с устойчивостью возраста, получаемой в известных расчетных процедурах, показывает, что по данным параметрам предлагаемый способ не уступает или, в ряде случаев, превосходит их. Этот факт показывает, что включение предлагаемого пятого способа в общую схему определения возраста, основанную на четырех расчетных подходах (табл. XIII), позволяет повысить точность расчета возраста минералов.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

1. Разработана методология и созданы программные продукты для выполнения вычислительного эксперимента по моделированию эволюции статистической U-Th-Pb-системы и расчета значений ее возраста в рамках четырех альтернативных подходов:

• по единичным статистическим реализациям содержания U, Th и Pb в модельной системе с расчетом N значений ее точечного U-Th-Pb-возраста, а также среднего и средне-взвешен-

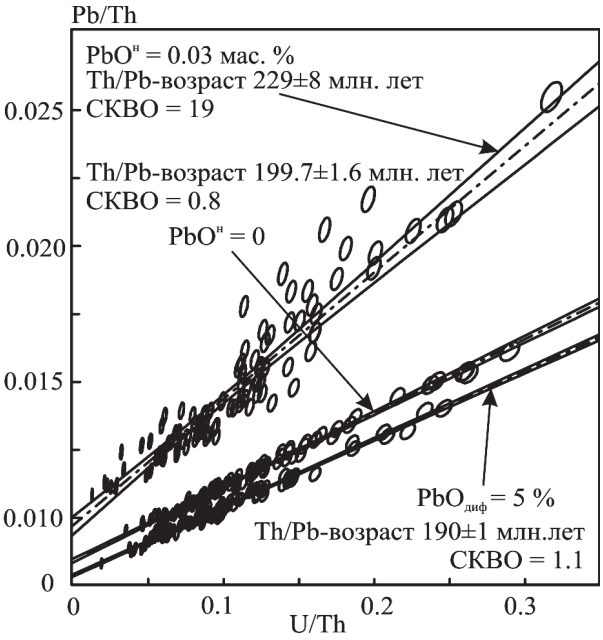


Рис. 6.19. Pb/Th-U/Th -данные для модельной системы-200 без потерь и привноса Pb, для системы-200 с начальным $PbO_{н}$=0.03 % и с диффузионными потерями $PbO_{д}$=5 %

Fig. 6.19. Pb/Th vs U/Pb plot for the model system-200 with and without Pb loss, for the model system-200 with initial $PbO_{н}$=0.03 % and diffusive loss of $PbO_{д}$=5 %

Таблица 6.4. Значения возраста IX и X модельной системы-200 при различных начальных содержаниях $UO_2^{н}$, $ThO_2^{н}$, PbO^{н}, потерях $PbO_{д}$ и погрешностях измерения Th, U и Pb

Table 6.4. Values of calculated ages IX and X for the model system-200 with different initial contents of $UO_2^{н}$, $ThO_2^{н}$, PbO^{н}, losses of $PbO_{д}$ and measurement errors of Th, U and Pb

№	Параметр		Значения возраста, млн. лет	
			IX	X
1	Содержание $UO_2^{н}$ и $ThO_2^{н}$, мас. %	10 и 1	199.7 ± 1.6	199.1 ± 1.3
		10 и 2	199.0 ± 1.9	198.3 ± 1.2
		10 и 5	200.8 ± 2.6	197.5 ± 1.4
		10 и 8	201.6 ± 3.1	198.3 ± 1.6
		10 и 10	201.2 ± 4.0	199.4 ± 1.4
2	Содержание PbO^{н}, мас. %	0	199.7 ± 1.6	201.2 ± 4.5
		0.002	200.5 ± 1.8	214.2 ± 5.0
		0.005	206.2 ± 2.6	222.7 ± 6.4
3	$PbO_{д}$, мас. %	0	199.7 ± 1.6	201.2 ± 4.5
		0.001	197.0 ± 1.4	200.0 ± 3.6
		0.005	190.0 ± 1.1	190.3 ± 3.0
4	Погрешность ΔTh/Th, ΔU/U и ΔPb/Pb, отн. %	1, 1, 1	199.7 ± 1.6	201.2 ± 4.5
		1, 1, 2	199.7 ± 2.6	200 ± 7
		1, 1, 5	199.8 ± 6.6	193 ± 15
		1, 1, 10	196.5 ± 11.3	184 ± 33
		1, 3, 10	206.0 ± 12.5	182 ± 33
		3, 3, 10	196.8 ± 12.3	181 ± 35

ного значения по возрастным гистограммам;

• по ThO_2^*-PbO- или UO_2^*-PbO-изохроне для выборки из N статистических реализаций содержания U, Th и Pb в модельной высокоториевой или высокоурановой системе;

• по Th/Pb-U/Pb- и Pb/Th-U/Th-изохронам, а также по ThO_2-PbO-UO_2-изохронной плоскости для выборки из значений содержаний U, Th и Pb в системе.

2. Проведен вычислительный эксперимент по моделированию эволюции модельной статистической системы при варьировании всех ее основных характеристик (U-Th-состава, модельного возраста, дисперсии и соотношения содержаний U и Th, погрешности определения содержания элементов U, Th и Pb, наличия добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного, в том числе непропорционального для различных изотопов, а также суперпозиции нескольких близких по возрасту подсистем) с последующим расчетом, сопоставлением и анализом значений возраста, погрешности его определения и СКВО датирования.

3. Показано, что для корректной датировки необходим комплексный подход, включающий использование всех альтернативных методов расчета и сравнение получаемых значений возраста.

ГЛАВА 7. МИКРОЗОНДОВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

CHAPTER 7. ELECTRON MICROPROBE AGE DATING OF U-Th-BEARING MINERALS

Метод химического датирования широко использован для анализа различных мировых геологических объектов в работах зарубежных авторов, представляющих, в основном, четыре исследовательские группы: из Франции под руководством Montel J.-M. и Cocherie A., Японии под руководством Suzuki K., Германии под руководством Rhede D. и США под руководством Williams M., Jercinovic M. Аналогичные исследования по уральским и сибирским объектам в настоящее время находятся лишь на начальной стадии (Вотяков и др., 2010а, б; 2011а, б; Хиллер, 2010). При этом важная проблема геохронологических исследований на Урале – неоднозначность и ненадежность датирования пород по данным изучения какой-либо одной изотопной системы; еще более сложны для интерпретации случаи значимых расхождений данных для разных изотопных систем или одной системы в разных минералах. Отдельным дискуссионным вопросом остается интерпретация данных изучения U-Pb системы в полихронных цирконах. Все это свидетельствует об актуальности интенсификации геохронологических исследований пород Уральского складчатого пояса в области датирования не только новых объектов, но и повышения достоверности датировок и определенности интерпретации полученных возрастных данных. Особенное значение в этой связи приобретают локальные методы анализа U-Pb-системы в единичных зернах минералов. Представляется, что дополнительным аргументом, который позволит повысить корректность определений возраста в последнем случае, может служить химическое экспресс-датирование U-Th-содержащих минералов. Актуальность подобных предварительных датировок велика и для геохронологически неизученных, немых объектов.

Представляется, что повышение надежности и точности химических датировок минералов с высоким содержанием материнских радиоактивных элементов может быть реализовано при использовании «биминерального» (или «мультиминерального») изохронного подхода – расчета возраста по совокупности аналитических данных для системы из двух, трех и более минералов (типа монацит-уранинит, уранинит-коффинит и др.). При этом вследствие значительной дисперсии содержания U, Th и Pb в мультиминеральной системе определение ее возраста изохронными методами осуществляется со значительно более низкой погрешностью, чем по отдельности для каждого минерала. Заметим, что использование данного подхода основано на целой серии достаточно строгих допущений, в первую очередь, о монохронности минералов, близости температуры закрытия их U-Th-Pb-системы и др.

Цель настоящего раздела работы – химическое микрозондовое датирование U-Th-содержащих минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири, в том числе и по данным для двух минералов («биминеральные» датировки) по сосуществующим монацитам, уранинитам, торитам, торианитам и коффинитам с использованием усовершенствованной аналитической микрозондовой методики.

Первоначально в разделе кратко рассмотрены основные работы по химическому микрозондовому датированию минералов из различных мировых геологических объектов, выполненные в «новейший» период развития этой методики, начиная с 1991 г. по настоящее время.

7.1. Химическое датирование минералов из различных мировых геологических объектов*

В работе (Suzuki, Adachi, 1991) приведены данные по возрасту акцессорного монацита, циркона и ксенотима из террейна Южной Китаками (Северная Япония); минералы представляли ксенолиты парагнейсов по осадочным породам, залегающих в ранне-карбоновом гранитном массиве Хиками; установлен возраст в 430±10 млн. лет; по всем минералам получены сходящиеся результаты. В работе (Enami et al., 1993) выполнено химическое датирование монацита, торита и циркона из гнейсов и фенгитовых сланцев региона Су-Лу (Восточный Китай); для монацита установлены широкие вариации возраста от 1.5 до 2.2 млрд. лет; для циркона получен возраст в 860 млн. лет; для частично-метамиктного торита – от 100 до 400 млн. лет, причем последние данные авторами отбракованы. В работе (Suzuki et al., 1994) представлены результаты микрозондовых исследований обломочных монацитов из кислых гнейсов метаморфического пояса Рюока (Юго-западная Япония); проанализированы процессы диффузия Pb в минерале; показано, что для корректной интерпретации возраста в зерне монацита необходима информация о температуре закрытия минерала по Pb; последняя изменяется в зависимости от многих факторов, в частности, продолжительности нагревания, скорости охлаждения и размера зерна. Обнаружены единичные древние реликтовые монациты с возрастом до 1.7 млрд. лет и большое количество зерен с молодыми датировками 98±3.3 и 98±3.2 млн. лет, соответствующими процессу метаморфизма. В работе (Cocherie et al., 1998) проведено химическое датирование полигенных монацитов из архейских гнейсов, испытавших протерозойский орогенез в Западно-Африканском кратоне (Либерия); для ряда зерен минерала выполнено детальное элементное картирование, свидетельствующее об их полигенности; отмечено, что ядра монацитов имеют архейские возраста в 2830±7 млн. лет, а внешние каймы, испытавшие процессы мигматитизации, имеют протерозойские датировки в 2055 и 2033 млн. лет. В статье (Braun et al., 1998) проведено химическое датирование монацита из высокоградных гнейсов и пегматитов южной части Индии; выделено несколько популяций проб с возрастом 1900, 580 и 470 млн. лет. В публикации (Finger et al., 1998) проведено исследование монацита из гранитных гнейсов амфиболитовой фации Восточных Альп; получен возраст в интервале 347–314 млн. лет; изучен ториевый апатит, для которого получен возраст в 56–17 млн. лет. В публикации (Williams et al., 1999) проведено картирование и датирование монацитов из различных метаморфических пород архейского, протерозойского и палеозойского возрастов ряда районов США, Канады и Норвегии; для проб из Норвегии описаны включения монацитов в гранатах из метаморфитов высокого давления; их возраст – 405 млн. лет, в некоторых ядрах – до 1 млрд. лет. Для монацитов из тектонической зоны Сноубепд в Западной Канаде получены датировками в 700 млн. лет; для монацитов Нью-Мексико установлен возраст в 1.4 и в более древних породах – 1.7 млрд. лет.

В статье (Crowley, Ghent, 1999) представлена U-Th-Pb-систематика монацитов из разных метаморфических пород и пегматитов Канадских Кордильер; для центральных зон монацитов из пегматитов получены древние возраста в области 1.8 млрд. лет, а для краевых зон получены значения в области 85 млн. лет; для монацитов из пелитовых сланцев также отмечена полихронность – от 2060 в центре до 48 млн. лет на краях. В публикации (Paquette et al., 1999) выполнено датирование монацита из метагранитов массива Дора-Майра (Западные Альпы); получена датировка в 259±33 млн. лет; по данным изотопного датирования циркона и монацита получен более широкий интервал возрастов кристаллизации и преобразования пород – от 300 до 60 млн. лет. В статье (Zhu, O'Nions, 1999) приведены данные о химизме монацита из метаморфических, метасоматических и других типов пород Шотландии, Гренландии и Китая; предложено использовать монацит из древних пород для их датирования. В работе (Forster et al., 2000) представлены данные по составу и химическому датированию хаттонита и торита из морских россыпей Южного острова Новой

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Ерохиным Ю.В.

Зеландии; отмечено, что торит размывался из коренных пород и переотлагался в россыпи, где в современных условиях частично преобразован в хаттонит; возраст реликтовых зерен торита варьирует от 155 до 70 млн. лет, а замещающего хаттонита – от 13.2 до 2.3 млн. лет. В статье (Geisler, Schleicher, 2000) рассмотрены методические вопросы химического датирования акцессорных цирконов из разных гранитных массивов Норвегии, Швеции, Финляндии и Восточной пустыни Египта; проанализирован возрастной интервал от 1.8 млрд. лет до 500 млн. лет; в качестве сравнения приводятся ранее опубликованные данные изотопных исследований, которые согласуются с результатами химического датирования. В работе (Vlach, Gualda, 2000) проведено датирование монацита из некоторых гранитных и метаморфических пород юго-восточной Бразилии; для минерала из двух разных гранитных массивов и их контактовых ореолов получены близкие возраста – 625–600 млн. лет; другие метаморфические породы и граниты изученного района по данным монацита древнее – 690 млн. лет. В статье (Scherrer et al., 2000) рассмотрены проблемы датирования монацита в породах различного генезиса; приведен пример картирования молодого монацита с возрастом 26±2.5 млн. лет. В публикации (Terry et al., 2000) приведена монацитовая геохронология (изотопная и химическая) метаморфических комплексов Западного гнейсового региона (Норвегия); отмечено, что метаморфиты отличаются высокобарическим генезисом и содержат микроалмазы (для них изучены акцессорные монациты); получен возраст монацита в 408–398 млн. лет, что сопоставимо с изотопными результатами, хотя для последних выделен реликтовый монацит с возрастом 1100–950 млн. лет. В публикации (Foster et al., 2000) изучены включения монацита в гранате из метаморфических пород Гималайского орогена; проведено изотопное и химическое датирование минерала; получено две группы возрастов – 44–36 и 30–26 млн. лет.

В работе (Lee, 2001) выполнено химическое датирование акцессорных циркона и монацита из гранитов массива Бунчеон (Южная Корея); для обоих минералов получены значения возраста в интервале 1.87–1.92 млрд. лет. В работе (Okudaira et al., 2001) приведены данные по метаморфическому поясу Рюока (юго-западная часть Японии), включающему в себя массивы гранитоидов и обрамляющих пород; представлено значительное число Rb-Sr и U-Pb-изотопных данных по породам и минералам, в том числе и циркону; проанализированы результаты химического датирования монацита; для проб из гранитов и метаморфитов получен возраст в 95–100 млн. лет, что сопоставимо с изотопными данными. В публикации (Grew et al., 2001) представлены данные по химическому датированию ксенотима, монацита и циркона в бериллиевых пегматитах из высокотемпературного метаморфического комплекса Напьер (Восточная Антарктида); для всех минералов получены датировки в интервале от 2.5 до 0.55 млрд. лет; для ядер неметамиктного ксенотима – 2168±36 млн. лет, для кайм – от 1 до 0.6 млрд. лет; молодые значения возраста минералов интерпретированы как связанные с более поздними наложенными термальными процессами при орогенном поднятии. В публикации (Williams, Jercinovic, 2002) приведена возрастная эволюция монацитов при метаморфизме осадочных и вулканических пород в протерозойском орогеническом поясе на юго-западе США; рассмотрены метаморфические породы Аризоны, севера Нью-Мексико и юга Колорадо; при картировании монацитов установлено, что они характеризуются сложной зональностью в распределении элементов; зоны имеют разную датировку; по монацитам из разных мест орогенического пояса получены датировки с широким разбросом возрастов – от 1.4 до 2.45 млрд. лет; для центральной зоны зерна монацита из пород Великого Каньона получен возраст 1688, для краевых зон – 1659 млн. лет, что согласуется с изотопными возрастами. В работе (Asami et al., 2002) выполнено химическое датирование монацита, ксенотима, поликраза и циркона из гранулитов и пегматитов, локализованных в комплексе Напьер в восточной Антарктиде; для акцессорных минералов из гранулитов получены значения возраста в интервале 2410–2440 млн. лет; для отдельных ядер циркона получен возраст 3.6 млрд. лет; в пегматитах зафиксированы сильно омоложенные датировки в пределах 1000–1100 млн. лет. В публикации (Finger et al., 2002) проведено изучение монацитов из метаморфических пород кембрийской, карбоновой, пермской и альпийской эпох из восточной Греты (Греция); в метаморфитах проанализированы реликтовые мона-

циты, обогащенные Y; для них получены значения возраста в 530–515 (кембрий), 360–310 (карбон) и 270-–240 млн. лет (пермь); для «молодых» монацитов с низким содержанием Y получен возраст в 116–55 млн. лет. В работе (Dobmeier, Simmat, 2002) изучены монациты анортозитового комплекса и его метаморфического обрамления из восточного пояса Гхат (Индия); по данным химического датирования минерала анортозиты формировались в период 762–743 млн. лет с поздними наложенными деформациями в интервале 690–662 млн. лет; для монацитов из окружающих метаморфитов получены два значения возраста – древний реликтовый (964–921) и молодой (520–505 млн. лет); предположено, что позднетермальная проработка связана с Пан-Африканским орогенезом. В работе (French et al., 2002) проанализированы перспективы использования бадделеита как минерала-геохронометра в методике химического датирования; изучен акцессорный бадделеит из различных интрузий габбро (Канада, Австралия) и карбонатитов (Южная Африка); для проб из карбонатитов получен возраст в 2026 млн. лет, из габброидов Канады – от 1.3 до 0.9 млрд. лет; из дайки габброидов Австралии – 2.5 млрд. лет; все значения возраста сопоставлены с изотопными; установлено, что большая часть результатов согласуются удовлетворительно. Отмечено, что центральная проблема при химическом датировании бадделеита заключается в том, что минерал содержит очень низкое количество примесей, и даже в древних пробах количество радиогенного Pb находится практически на пределе чувствительности микрозондового анализа. В публикации (Kempe, 2003) изучен акцессорный уранинит из постколлизионной гранитной интрузии Кирчберг (Германия); возраст минерала варьирует в интервале от 327 до 333 млн. лет, при среднем значении 330±5 млн. лет; отмечено, что уранинит имеет каймы вторичных изменений с возрастом в 342–296 млн. лет, что, по-видимому, свидетельствует о нарушении замкнутости его U-Pb-системы. В работе (Santosh et al., 2003) рассмотрены гранулитовые комплексы южной Индии; выполнены датировки для циркона, монацита, уранинита и хаттонита; для цирконов в различных метаморфических блоках получены датировки в интервале 2.4–2.6 млрд. лет, в редких случаях – 1.7–0.6 млрд. лет; последние датировки подтверждены данными по монациту, хаттониту и уранините, возраст которых варьирует от 0.6 до 0.45 млрд. лет. В публикации (Biermeier et al., 2003) рассмотрена эволюция пород из тектонической зоны Редбанк в центральной Австралии; проведено химическое датирование монацита и ксенотима из метаморфических пород; для ксенотима получен возраст в 1100–1270 млн. лет, для ядер зерен монацита – 1790–1630, для краевых зон – датировки, подобные ксенотиму. Все химические датировки подтверждены изотопными данными. В работе (Boggs et al., 2003) проведено исследование молодых (с возрастом менее 100 млн. лет) монацитов из метаморфических пород Канадских Кордильер; получены значения возраста от 59 до 26 млн. лет, которые согласуются с изотопными данными. Заметим, что цитированная работа опровергает известный вывод (Williams et al., 1999) о том, что радиогенный Pb в монаците не успевает накапиться в количестве, достаточном для микрозондового метода, в течение 100 млн. лет. В работе (Kruza, 2003) проведено изучение акцессорного монацита из докембрийских гранулитов Карелии и Украины, а также раннепалеозойских анатектитов юго-запада Польши. В статье (Kelsey et al., 2003) выполнено химическое датирование монацита из глиноземисто-магнезиальных метапелитов (парагнейсов) Раньер Групп (восточная Антарктида); монацит обнаружен в ассоциации с кордиеритом, сапфирином и биотитом; его возраст составляет 511±4 млн. лет (среднее значение по большой выборке данных); он соотнесен с изотопными результатами по циркону. В работе (Tickyj et al., 2004) проведено химическое датирование и возрастное картирование монацита из гранитоидов и гранулитов южной части Бразильского щита; исследованы пробы из разных метаморфических комплексов и крупных кислых интрузий; наиболее древние значения возраста в 1.9–2.3 млрд. лет получены для монацитов гранулитовых комплексов, в остальных метаморфических породах и гранитоидах датировки варьируют в интервале от 510 до 640 млн. лет; значения возраста согласуются с U-Pb-изотопными датировками по циркону (метод SHRIMP). В работе (Kruza et al., 2004) изучен монацит из шести комплексов докембрийских гранитоидов Украинского щита; проведено его химическое датирование; получен возраст в 2048±21 млн. лет, который согласуется с изотопными данными по циркону

в 2020–2080 млн. лет. В работе (Barnes et al., 2004) приведены данные о монаците из хлоритовых сланцев разрывных нарушений в офиолитовых зонах восточных Альп; выполнено химическое датирование; получены значения возраста в интервале 29–20 млн. лет, что согласуется с основным термическим пиком Альпийского орогенеза (около 30 млн. лет); датировка монацита проведена при крайне низких значениях радиогенного Pb. В статье (Mikulski et al., 2004) приведены данные по химическому датированию ксенотима и монацита из аляскитов Западных Судет (Польша); для обоих минералов получены значения возраста в 390±25 и 271±20 млн. лет; первая датировка связана со становлением гранитного массива, а вторая – с его постмагматической гидротермальной проработкой; при этом более древние датировки получены по ксенотиму. В работе (Gibson et al., 2004) изучен акцессорный монацит из метаморфических пород Канадских Кордильер; проведено химическое картирование зерен минерала; продемонстрирована корреляция его химического и изотопного возраста с содержанием в минерале Y; показано, что это необходимо учитывать при датировании. В работе (Goncalves et al., 2004) представлены данные по химическому датированию монацита из магнезиальных гранулитов мафического комплекса Андриамена (северный-центральный Мадагаскар); получено два значения возраста – около 2 500 и 790–730 млн. лет; архейские датировки связаны со становлением кислых и основных интрузий региона, а более молодые – с формированием магнезиальных гранулитов (процессом метаморфизма). В работе (Janak et al., 2004) проведено химическое датирование монацита из метапелитов западной и высокогорной части Татр (Словакия); выделено два значения возраста – 415–395 (возраст мигматизации) и 380–335 млн. лет (возраст регионального метаморфизма); полученные датировки согласуются с изотопными результатами по циркону. В статье (Clark et al., 2005) приведены результаты изучения метаосадочных мезопротерозойских пород в тектонической зоне Олари Домайн (Южная Австралия); выполнено химическое датирование монацита, образующего включения в лейстах биотита; получен возраст в 1585±22 млн. лет, что согласуется с U-Pb-изотопными данными по титаниту из этих пород – 1588–1583 млн. лет (метод SHRIMP). В работе (Evins et al., 2005) представлены данные о рекристаллизации уранинита с потерей Pb в природном ядерном реакторе в Габоне (Африка) с возрастом порядка 2 млрд. лет; для уранинита получены значения возраста в 2.4–1.7 и 555–538 млн. лет; отмечено, что часть уранинита подверглась наложенной коффинитизации. В работе (Be Mezeme et al., 2005) приведены данные химического датирования монацита из мигматитов варисцийского Центрального массива (Франция); для монацита из включений в калиевом полевом шпате получен возраст в 331±4 млн. лет; для монацита из интерстиций этой породы – 320±5 млн. лет; сделан вывод, что процесс мигматитизации кислых пород происходил в течение 10 млн. лет. В работе (Feenstra et al., 2005) описаны высокобарические метаморфические породы с острова Самос (Греция, Эгейское море); в них установлены гранаты с включениями монацита; при химическом датировании последнего получены значения возраста в интервале от 320 до 220 млн. лет. В статье (Saka et al., 2005) проведено изучение акцессорного циркона из гранатовых гранулитов разрывной зоны Нагури (горы Канто, центральная Япония); получен возраст в 432±40 млн. лет, что соответствует изотопным датировкам гор Канто (447–378 млн. лет). В работе (Berry et al., 2005) выполнено химическое датирование монацита из протерозойских метаморфических сланцев острова Короля в Южной Австралии близ о. Тасмания; получен возраст в 1290 млн. лет, что согласуется с ранее проведенными изотопными датировками циркона и монацита. В работе (Gaweda, Burda, 2005) исследована геохронология гранитоидов из западной части Татр (Словакия); возрастные характеристики пород даны исключительно по данным химического датирования монацита; в лейкогранитах его возраст составляет 309±20, в окружающих мигматитах возраст монацита из включений в кварце – 398±20, из включений в биотите – 337±20, возраст интерстициального монацита – 297±16 млн. лет.

В работе (Santosh et al., 2005) приведено химическое датирование монацита и циркона из двух гранитных плутонов в южной части Индии; для ядер цирконов получены древние значения возраста в 1149–961, для краевых зон – 560–540 млн. лет; у монацитов также как и у цирконов более древние ядра – 550–560, их краевые зоны значительно омоложены – 515–505 млн. лет.

Все эти датировки соотносены с Пан-Африканским орогенезом. В статье (Swain et al., 2005) проведено химическое датирование монацита из разрывных зон в архейских и мезопротерозойских породах кратона Гаулер (Южная Австралия); для проб из архейских метаморфических пород получен возраст в 1.69–1.7 млрд. лет, для проб из протерозойских – от 1.52 до 1.45 млрд. лет; большая часть значений возраста монацита согласуется с изотопными результатами. В работе (Martignole, Martelat, 2005) изучены протерозойские метабазитовые дайки из тектонической зоны Гренвилль (Западный Квебек, Канада); проведено химическое датирование акцессорного монацита из различных базитов, метаморфизованных в гранулитовой фации; получен широкий спектр датировок – от древних в 2.8–2.9 до «молодых» в 0.9 млрд. лет; химические датировки подтверждены изотопными исследованиями акцессорного циркона. В работе (Ziemann et al., 2005) проведено исследование силлиманитовых пегматитов из Рейнболт Хиллс (Восточная Антарктида); среди акцессорных минералов установлены срастания апатита с монацитом, а также включения последнего в фосфате кальция; по данным химического датирования возраст монацита составляет 538–528 млн. лет, что подтверждено изотопными аргон-аргоновыми данными по слюдам; образование пегматита связывается с Пан-Африканским орогенезом. В работе (Bhowmik et al., 2005) выполнено химическое датирование монацита из фельзитовых гранулитов Центральной тектонической зоны Индии; минерал отмечен в виде включений в гранате; его возраст составляет 2090–2040 млн. лет; в рекристаллизованных метаморфитах и милонитах (тонкоперетертых породах) встречены более молодые монациты с датировками в 1525–1450 млн. лет. В работе (Alexander, Kyser, 2005) приведены сведения об урановой минерализации из гидротермальных месторождений в северной части Saskatchewan (Канада); рудники расположены в метаморфизованных палеопротерозойских осадочных породах; для уранинита получены химические датировки в 1600 млн. лет; изотопный возраст этого минерала оценивается в 1570±21 млн. лет; установлено замещение уранинита коффинитом; для последнего получены датировки в 700 млн. лет. В статье (Asami et al., 2005) приведено химическое датирование монацита и циркона из двенадцати комплексов парагнейсов Восточной Антарктиды; для центральной части зерен монацитов получены датировки в 760–620, для краевых зон – 553–514 млн. лет; для центральной части цирконов – 1100–730, для краевых зон – 530–485 млн. лет. В статье (Wang et al., 2005) приведены данные по химическому датированию минералов группы эпидота из эклогитов террейна Даби-Сулу (Африка); эпидот и алланит широко распространены в этих глубинных метаморфических породах; возраст эпидота определен в 485 млн. лет (ранняя генерация); возраст алланита в 236 млн. лет (поздняя генерация). В статье (Jercinovic, Williams, 2005) детально проанализирован монацит из пород Великого Каньона (США); приведены его химические датировки (1688 – для центральной зоны и 1659 млн. лет – для краевых зон), согласующиеся с изотопными данными; выполнен критический обзор ранее опубликованных результатов. В статье (Pyle et al., 2005a) рассмотрены литературные и оригинальные данные для монацитов из формации Кавендиш (Вермонт, США); для последних получен возраст в 420 млн. лет, что согласуется с изотопными SIMS-данными в 430 млн. лет. В работе (Pyle et al., 2005б) датированы монациты из пелитовых мигматитов юго-западного Нью-Гемпшира (США); приведены изотопные SIMS-данные и результаты химического датирования; выделено четыре возрастные популяции минерала – с возрастом 400±10, 381±8, 372±6 и 352±14 млн. лет; для каждой популяции рассмотрены возможные геодинамические и тектонические условия их формирования. В статье (Goncalves et al., 2005) выполнено возрастное картирование проб монацита из тектонической зоны Snowbird, Канада и из основных пород Мадагаскара с целью выявления метаморфических и тектонических событий в эволюции древних метаморфических пород гранулитовой фации; проведено картирование зерен, выявившее их сложную зональность, отражающую длительную эволюцию минерала; выполнены датировки проб: для канадского монацита получены значения в 2562±237, для мадагаскарского монацита – 2500–730 млн. лет. В статье (Cocherie et al., 2005) приведено химическое датирование акцессорных монацитов из мигматических ультраметаморфических комплексов Западной Франции и Южной французской Гвианы; изучены три разновозрастных мигматических ком-

плекса; полученные датировки удовлетворительно согласуются с изотопным возрастом цирконов; в одном из мигматических комплексов массива Арморикан (Западная Франция) исследован монацит и ксенотим; для монацита получена датировка в 387±6 млн. лет, для ксенотима – 546±63 млн. лет; предположено, что монацит образовался в процессе мигматитизации кислых пород, а ксенотим – реликт раннекембрийских пород. В статье (Dahl et al., 2005a) приведено сравнение изотопного и возраста монацита из докембрийских метаморфических пород восточного Вайоминга (США); обоими методами получены датировки в интервале 1790–1680 млн. лет; сделан вывод, что возраст монацита достаточно хорошо отражает этапы метаморфизма пелитовых осадков Вайомингского кратона. В публикации (Dahl et al., 2005b) проанализирована микрохрононология монацитов из метаморфизованных докембрийских пелитов Вайомингского кратона (Южная Дакота, США); в метапелитах установлены гетерогенные разновозрастные монациты: для центральной части зерен получены датировки в 1750 млн. лет, для краевой – 1692 млн. лет; химические датировки подтверждены изотопными исследованиями по монациту (U-Pb-возраст, SHRIMP-II) и по слюдам (Ar-Ar-возраст); возрастные данные по монациту использованы при анализе сложной эволюционной схемы тектонического преобразования метаморфических пород, происходивших в интервале 1850–1710 млн. лет. В статье (Kuiper, 2005) приведено сопоставление изотопных и химических датировок монацитов; однако геологических привязок проб не приводится; использован ряд стандартных образцов; показано, что при химическом датировании возраст, как правило, занижен. В статье (Mahan et al., 2006) изучен состав и возраст монацита из метаморфических пород гранулитовой и амфиболитовой фаций тектонической зоны Сноуберд (западная часть Канадского щита); монацит, в основном, слагает включения в гранате; при возрастном картировании для него прослежена длительная эволюция формирования: центральная часть, богатая Y, датирована в 2.5–2.55 млрд. лет, промежуточная зона, обедненная Y, – в 2.5–2.15 млрд. лет, а кайма – от 1.9 млрд. лет и моложе. Значения возраста от 1.3 до 0.5 млрд. лет подтверждены изотопными ID-TIMS исследованиями. В работе (Budzun et al., 2006) проанализированы низкотемпературные изменения в гнейсах и гранулитах Силезии (Польша); среди акцессорных минералов обнаружены монацит, ксенотим, уранинит и торианит; последний образует включения в монаците; для него получена датировка в 300–260 млн. лет; другие радиоактивные минералы не датировались. В работе (Tropper et al., 2006) рассмотрена циркониевая минерализация из контактовых метаморфитов в Восточных Альпах (Австрия); кварцевые жилы с бадделеитом, цирконолитом и цирконом, генетически связанные с близлежащим гранитным массивом, рвут метаморфиты; для цирконолита получен возраст в 263±16 млн. лет, что соответствует датировкам пермской гранитной интрузии. В статье (Kaur et al., 2006) выполнено химическое датирование цирконов из гранитных массивов Раджастана (Индия); акцессорный циркон выделен из двух внутриплитных массивов гранитов А-типа; получены близкие датировки в интервале от 1780 до 1710 млн. лет; которые согласуются с изотопным возрастом этих массивов. Для монацита из базитовых магматических пород одного из этих массивов получена датировка в 910±10 млн. лет; более молодая датировка интерпретирована, как связанная с наложенной неопротерозойской активизацией, перезапустившей радиоактивную систему монацита. В работе (Yang, Pattison, 2006) проанализированы монациты из метапелитов (сланцев различного состава с биотитом, гранатом, хлоритоидом и т.д.) в контакте гранитной интрузии из местечка Черные Холмы в Южной Дакоте (США); проведено картирование и химическое датирование минерала; получен возраст в 1713 млн. лет, который соотносится с датировками самой гранитной интрузии в 1715 млн. лет. В статье (Janots et al., 2006) приведены данные о редкоземельной минерализации в «молодых» метапелитах комплекса Себтида (Марокко); исследованы акцессорные монацит и торит; для монацита проведены изотопные исследования и получен возраст в 20 млн. лет; для торита получен возраст в 12 млн. лет. В работе (Pyle, 2006) приведены данные по температуре образования и возрасту монацита из докембрийских и палеозойских пород Юго-восточной Пенсильвании (США); для монацита из метавулканических фельзитовых гнейсов получены три значения – 1009±4, 965±6 и 876±10 млн. лет; для монацита из метабазитов – два значения возраста в 714±24 и 586±88 млн. лет; последняя датировка подтверж-

дена Rb-Sr-изотопными данными по породе; для монацита в метакварцитах получены значения возраста в 378±28 и 272±44 млн. лет. В работе (Baldwin et al., 2006) приведены данные по геохронологии и эволюции высокобарических гранулитов из тектонической зоны Snowbird (Северный Саскатчеван, Канада); выполнено химическое датирование монацита, получены значения возраста в интервале от 2.6 до 1.9 млрд. лет; близкие данные по U-Pb-возрасту получены для монацита, рутила и циркона изотопным методом ID-TIMS. В статье (Be Mezeme et al., 2006) приведены данные по химическому датированию монацита из варисцийских гранитов и мигматитов Центрального массива (Франция); для центральной части зерен монацита из мигматитов получен возраст в 550–543 млн. лет, для кайм – 323–329 млн. лет; для монацита из гранитов получена датировка в 318±3 млн. лет; для минерала из даек, секущих гранитоиды, – 341–311 млн. лет. В работе (Kelly et al., 2006) представлены данные по химическому датированию монацита из полиметаморфических высокоградных террейнов Центральной Австралии; получены несколько различающиеся значения возраста для лейкосомы (около 1.3 млрд. лет) и меланосомы мигматитов (около 1.2 млрд. лет); для отдельных зерен вторичного монацита, измененного процессами ретроградного метаморфизма, получены датировки в 1130-1150 млн. лет. В работе (Kusiak et al., 2006) выполнено химическое датирование детритового монацита в карбоновых осадках из угольного бассейна Верхней Силезии (Польша); для основной массы обломочного монацита получен возраст в 300–340 млн. лет; сделан вывод, что основным источником минерала послужили кислые породы орогенного Богемского массива.

В статье (Tropper et al., 2007) представлены данные о циркониевой минерализации из контактовых метаморфитов в Восточных Альпах (Австрия); кварцевые жилы с бадделеитом, цирконолитом и цирконом генетически связаны с близлежащим гранитным массивом и рвут метаморфиты; для цирконолита получен возраст в 263±16 млн. лет, что согласуется с датировками пермской гранитной интрузии. В публикации (Krenn, Finger, 2007) приведены данные о монаците и рабдофане из метапелитов амфиболитовой фации восточной части Греты (Греция); выполнено их химическое датирование; для монацитов получены как молодые метаморфические значения возраста (80 млн. лет), так и древние реликтовые (360–312 млн. лет). Аналогичные реликтовые значения получены и для алланита (906–340 млн. лет); для эпидота зафиксированы молодые значения возраста (от 240 до 10 млн. лет). Авторы считают, что метапелиты испытали ретроградный метаморфизм альпийского возраста, что подтверждают молодые датировки минералов. В статье (Guastoni, Mazzoli, 2007) для Ce-чералита из изумрудоносных альбититовых пегматитов (Западные Альпы, Италия) получено значение возраста в 32.7±3.2 млн. лет; результат датирования согласуется с возрастом гранитного плутона (32.9-28 млн. лет), который «породил» изученные жильные тела пегматитов. В работе (Williams et al., 2007) проанализированы перспективы микрозондового датирования монацитов; рассмотрены вопросы кристаллохимии минерала, а также родственного ему хаттонита; представлены результаты картирования монацита из различных геологических объектов США и Канады; рассмотрены методические аспекты проведения анализа и датирования на примере монацитов из различных типов пород – изверженных, метаморфических и других. Проанализирован обломочный монацит из метаморфизованных кварцитов гор Тусас (Нью-Мексико, США); получены датировки в широком интервале значений возраста от 1.7 до 0.5 млрд. лет. Рассмотрен гетерогенный монацит из высокоградных гранулитов тектонической зоны Сноуберд (Саскачеван, Канада). В публикации (Hokada, 2007) приведены данные по акцессорному перрьериту – сложному титаносиликату РЗЭ из группы чевкинита, выделенному из древних сапфирин-кварцевых гнейсов восточной части Антарктиды; возраст минерала определен как 2460±110 млн. лет, для сопутствующего ему монацита получен возраст в 2450±30 млн. лет. В работе (Cocherie, Legendre, 2007) рассмотрены перспективы использования различных минералов-геохронометров (монацита, ксенотима, торита, торианита, бадделеита и циркона). Для монацита из мигматических гранитных комплексов массива Арморикан (Западная Франция) при широком разбросе значений возраста получена изохронная датировка в 307±29 млн. лет. Для ксенотима из гранитов Аппалачей (Западный Коннектикут, США) получена изохрона с возрастом 409±17 млн. лет; из гранитов Швеции – 921±36 млн. лет; для цир-

кона из протерозойских гранодиоритов Котд`Ивуара (Западная Африка) – 2150±22 млн. лет; для торита из гранитов Корсики (Франция) – 290±2 млн. лет; для торианита из гранитного пегматита района Ферейрра Гомез (Бразилия) – 2038±19 млн. лет; для бадделеита из Южной Африки – 2114±67 млн. лет. Все результаты химического датирования минералов сопоставлены с изотопными данными; продемонстрировано их удовлетворительное согласие. В работе (Fujii et al., 2008) приведены данные по изотопному датированию циркона и химическому датированию монацита из гранитоидов террейна Маизуру (Юго-западная Япония); для монацита получено значение возраста в 475–460 млн. лет, для циркона – 424–405 и 249–243 млн. лет; предположено, что более древний возраст монацита обусловлен тем, что он образует включения в матрице циркона. В работе (Naemura et al., 2008) датирован акцессорный торианит из шпинель-гранатовых перидотитов Богемского массива (Чехия); торианит совместно с монацитом слагает вкрапленность в лейстах флогопита; для него получен возраст в 333.8±4.5 млн. лет; по цирконам из окружающих пород гранулитовой фации получены близкие изотопные датировки; сделан вывод, что гипербазиты были метаморфизованы в период орогенеза.

Только в последние годы работы по химическому датированию минералов начаты российскими исследователями. В статьях (Кориш, 2008; Савко и др., 2008; Кориш, Пилюгин, 2009) датированы монациты из углеродистых сланцев Курской магнитной аномалии; авторами выделены две «популяции» возрастов – 1629–2134 и 1041–1471 млн. лет; полученные значения удовлетворительно согласуются с геологическим строением Тим-Ястребовской структуры Воронежского кристаллического массива. В статье (Пилюгин, Муханова, 2008) для монацитов из метапелитовых гранулитов Воронежского кристаллического массива получены значения возраста в 3414±22, 3181±27 и 1339±35 млн. лет; первые два значения подтверждены изотопными данными. В работе (Савко и др., 2009) проведено химическое датирование монацитов из гранулитовых метаморфитов Курско-Бесединского блока. В работе (Романенко и др., 2008) исследованы метапелиты из двух комплексов гранито-гнейсового ядра Большого Кавказа; выполнено U-Pb-датирование этих объектов по цирконам на SHRIMP-II; рассчитанный возраст в пределах погрешности совпал с изотопным для новообразованных оболочек цирконов. В работах (Хиллер, Ерохин, 2009б; Иванов и др., 2010; Ерохин и др., 2010б; Иванов и др., 2010а; Ерохин, Хиллер, 2009а; Ерохин, Хиллер, 2009б; Прибавкин и др., 2009; Ерохин и др., 2010а) выполнены датировки монацитов, уранинитов, торитов, торианитов и коффинитов из ряда уральских геологических объектов.

Подводя итоги изложенному, можно констатировать, что основная масса публикаций по датированию монацита посвящена изучению этого минерала из метаморфитов, гнейсов и гранитоидов архейских и докембрийских щитов Африки, Мадагаскара, Индии. Именно в таких древних монацитах накапливается высокое количество радиогенного Pb, что позволяет выполнять достаточно корректные возрастные оценки в предположении пренебрежимо малого содержания нерадиогенного Pb. В серии статей представлены результаты по химическому датированию монацита из молодых пород альпийской складчатости (из Альп, Гималаев и других объектов с возрастом менее 100 млн. лет); при этом опровергнуто распространенное ранее мнение о том, что радиогенный Pb может накапливаться в достаточных для анализа количествах лишь за период 100–200 млн. лет и более. В подавляющем большинстве публикаций химическое датирование сопоставляется с изотопными исследованиями того же минерала или циркона и только в редких случаях с изотопным датированием по валовому составу породы, тем самым химическим датировкам придается геологическая интерпретация и значимость. Это удается при условии, что содержание нерадиогенного Pb в минерале-геохронометре незначительно, и его U-Th-Pb-система закрыта. Заметим, что многочисленными изотопными исследованиями монацитов показано, что содержание нерадиогенного Pb в них, как правило, достаточно низкое – менее 1 ppm (Parrish, 1990). Второе допущение о закрытости системы – традиционное для геохронологии монацита: его U-Th-Pb-система, как правило, закрытая, и на диаграмме соответствующие точки располагаются на конкордии. Подавляющее большинство авторов полагает, что частичная потеря Pb в монацита, в принципе, возможна, но она достаточно значима лишь в единичных пробах, в частности, из метаморфитов.

В части публикаций, в особенности, в прикладных геологических работах при датировках приводятся недопустимо высокие погрешности, что указывает на некорректность подобных оценок, обусловленных, по-видимому, «некондиционностью» выбранного геологического материала, его возрастной гетерогенностью или открытостью U-Th-Pb-системы минерала.

7.2. Химическое датирование минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири

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; Ильмено-Вишневогорский комплекс, проба К-193), из пегматитов Адуйского гранитного массива и его обрамления (Средний Урал, пробы Оз-2 и Оз-3), из гранитов Джабыкского массива (Урал, проба К-1061), из гнейсов и гранулитов Тараташского комплекса (Южный Урал, проба К-1366б и 1417), из кислых гнейсов Заангарья (Енисейский кряж). Также изучены акцессорные монацит и уранинит из гранитоидов Первомайского массива (Средний Урал); уранинит, торит и монацит из гранитоидов доюрского кристаллического фундамента Западной Сибири и Ямала (скв. 28р Восточно-Шебурской и скв. 10486 Окуневской площади; скв.1 Верхне-Реченской площади); торианит из карбонатитоподобных пород доломитового состава Карабашского гипербазитового массива (Южный Урал), уранинит и коффинит из гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал); уранинит из кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского медно-кобальт-золоторудного месторождения (Средний Урал) и монацит из метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива (пробы 700а и 8240).

Расчет возраста минералов после их детального элементного картирования и предварительного выделения монохронных областей кристалла проводился по данным микрозондовых анализов в N точках зерна с использованием оригинальной программы (Вотяков и др., 2010а, б; Хиллер, 2010), в основу которой положен алгоритм ортогональной регрессии (York, 1966), и модифицированной программы Isoplot 3.66 (Ludwig, 1999) в рамках четырех различных процедур.

• По точечным определениям содержания U, Th и Pb в зерне минерала с расчетом N значений точечного U-Th-Pb-возраста, а также среднего и средне-взвешенного значения по возрастным гистограммам (далее значения точечного возраста I-II, соответственно).

• По ThO_2^*-PbO- и UO_2^*-PbO-изохроне для высокоториевых и высокоурановых минералов (далее значения III изохронного Th^*/Pb- или U^*/Pb-возраста) с расчетом содержания нерадиогенного Pb при условии фиксированной величины последнего во всех точках кристалла. С целью снижения погрешности датировки, обусловленной малой дисперсией содержания Th, U, Pb в ряде зерен минералов, при построении ThO_2^*-PbO- и UO_2^*-PbO-изохрон нами был использован расчетный прием, предложенный в (Cocherie, et al., 1998; Cocherie, Albarede, 2001) и состоящий во введении дополнительной «виртуальной» точки с координатами, равными абсолютной погрешности определения Th, U и Pb (далее значения Th^*/Pb- или U^*/Pb-возраста IIIа).

• По Th/Pb-U/Pb-изохроне с расчетом Th/Pb- и U/Pb-возраста, а также средне-взвешенного значения, определенного по координатам средне-взвешенной точки на линии регрессии (изохроне) для выборки из N точек (далее значения возраста IV-VI).

• По ThO_2-PbO-UO_2-изохронной плоскости с расчетом значений U/Pb и Th/Pb-возраста (далее значения VII–VIII) и содержания нерадиогенного Pb при условии фиксированной величины последнего во всех точках кристалла.

В главе 6 на примере модельной Th-U-Pb-системы было показано, что для повышения корректности ее химического датирования целесообразно проводить анализ и разбраковку перечисленных выше восьми (I–VIII) значений возраста; этот же методологический подход применен нами и в настоящем разделе при датировании природных минералов: нами проводи-

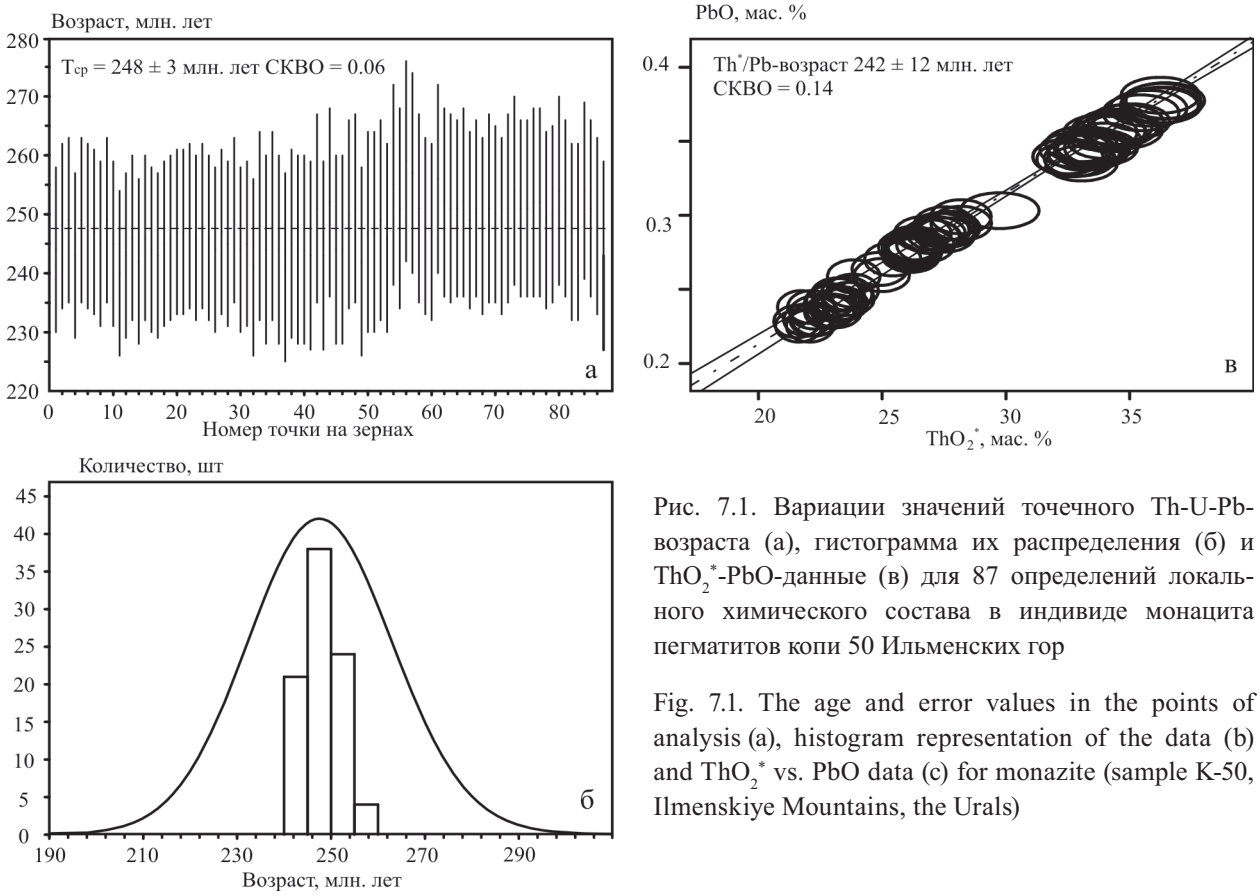


Рис. 7.1. Вариации значений точечного Th-U-Pb-возраста (а), гистограмма их распределения (б) и ThO_2^*-PbO-данные (в) для 87 определений локального химического состава в индивиде монацита пегматитов копи 50 Ильменских гор

Fig. 7.1. The age and error values in the points of analysis (a), histogram representation of the data (b) and ThO_2^* vs. PbO data (c) for monazite (sample K-50, Ilmenskiye Mountains, the Urals)

лось сопоставление и анализ с последующей разбраковкой и усреднением двух значений изохронного Th^*/Pb (U^*/Pb), Th/Pb и точечного средневзвешанного возраста минералов, рассчитанных регрессионным методом по всей совокупности из N аналитических данных, а также средней и средне-взвешенной величины для N значений его точечного Th-U-Pb-возраста.

Монацит пегматитов Блюмовской копи 50, Ильменские горы, Южный Урал. Исследован индивид монацита размером до 3 мм (илл. 13) из амазонитового пегматита, секущего гнейсовое обрамление Ильменогорского щелочного массива (Попова и др., 2010). В табл. I (прил. I) приведены вариации его состава по данным для 87 точечных анализов. Установлено, что образец представляет собой редко встречающийся высокоториевый монацит (илл. 14) с доминирующим хаттонитовым типом изоморфизма над чералитовым. Для монацита К-50, в котором S практически не фиксируется, значение введенного выше отношения β=(Si+Ca)/(Th+U+Pb) в подавляющем числе аналитических точек отклоняется от 1 менее чем на 5 %, что позволяет предполагать замкнутость Th-U-Pb-системы минерала (исключение составляют лишь единичные точки в краевых областях кристалла). Кристаллохимические данные (глава 2) позволяет предполагать монохронность минерала – близость условий и времени кристаллизации всех секторов кристалла.

По точечным определениям содержания U, Th, Pb проведены оценки значений возраста монацита К-50: они лежат в интервале 240–259 млн. лет при относительной погрешности измерения U, Th, Pb – 3, 1, 3 отн.% (рис. 7.1, а; табл. 7.1). На гистограмме распределения значений точечного возраста (рис. 7.1, б) выделяется один максимум, что согласуется с предположением о возрастной гомогенности минерала. Значительная дисперсия содержания Th по индивиду позволяет выполнить изохронные построения*) на ThO_2^*-PbO-диаграмме (рис. 7.1, в) и оценить его Th^*/Pb-возраст III в 242±12 млн. лет

*) Значения изохронного U/Pb-возраста V оцениваются лишь чисто качественно с достаточно высокой погрешностью ввиду малой дисперсии соотношений Th/Pb и U/Pb по индивиду, и нами не рассматриваются; при этом средне-взвешенное значение возраста VI оценивается в 248±3 млн. лет (см. табл. 7.1) и согласуется с приведенной выше Th^*/Pb-датировкой III.

Таблица 7.1. Рассчитанные значения возраста монацитов

Table 7.1. Chemical age of monazites

№	Геологический объект, проба, область образца	Значения возраста, млн. лет, и величина СКВО					
		II	III	IIIa	IV	VI	VII
1	Ильменские горы, Блюмовская копь 50	248 ± 3 (0.06)	242 ± 12 (0.14)	248 ± 8 (0.15)	249 ± 21 (0.16)	248 ± 3	242 ± 22 (0.15)
2	Ильменские горы, копь 244, центральная и периферийная область	272 ± 6 (0.05) и 266 ± 7 (0.08)	256 ± 19 (0.18)	263±14 (0.18)	-	269 ± 9	-
3	Ильмено-Вишнегорский комплекс	256 ± 12 (0.05)	255 ± 20 (0.42)	255±17 (0.41)	253 ± 12 (0.57)	256 ± 4	252 ± 22 (0.43)
4	Адуйский массив, проба Оз-2, центральная и периферийная область,	256 ± 5 (0.12) и 255 ± 7 (0.06)	254 ± 15 (0.27) и 239 ± 33 (0.22)	254 ± 14 (0.26) и 240 ± 24 (0.21)	262 ± 20 (0.37) и 249 ± 21 (0.20)	257 ± 6 и 242 ± 4	256 ± 23 (0.27) и 251 ± 52 (0.21)
	проба Оз-3, центральная и периферийная область	241 ± 11 (0.10) и 241 ± 10 (0.04)	256 ± 26 (0.13) и 237 ± 115 (0.08)	256 ± 20 (0.12) и 240 ± 42 (0.07)	254 ± 20 (0.16) и 249 ± 91 (0.10)	256 ± 4 и 242 ± 5	- -
5	Джабыкский массив, проба К-1061	284 ± 10 (0.08)	287 ± 31 (0.31)	288 ± 22 (0.36)	283 ± 12 (0.49)	-	284 ± 40 (0.38)
6	Тараташский массив, проба К-1366б,	1947 ± 24 (0.03)	1964 ± 212 (0.07)	1949 ± 89 (0.07)	1935 ± 96 (0.08)	1948 ± 15	1951 ± 281 (0.08)
	проба К-1417	1906 ± 24 (0.08)	1917 ± 76 (0.22)	1912 ± 59 (0.22)	1892 ± 41 (0.23)	1909 ± 14	1891 ± 98 (0.22)
7	Енисейский Кряж, Заангарье	785 ± 17 (0.08)	778 ± 89 (0.19)	783 ± 60 (0.18)	792 ± 92 (0.27)	786 ± 13	762 ± 168 (0.20)
8	Воронежский массив, проба 700а,	2043 ± 54 (0.07)	2044 ±151 (0.30)	2040 ± 180 (0.02)	2054 ± 90 (0.18)	2042 ± 27	-
	проба 8240	2045 ± 99 (0.01)	2059 ± 861 (0.02)	2040 ± 179 (0.02)	2022 ± 722 (0.04)	2047 ± 80	-

(последний близок средне-взвешенному точечному значению возраста II, см. табл. 7.1). Содержание нерадиогенного Pb в 66±140 ppm, рассчитанное по пересечению ThO_2^*-PbO-изохроны с вертикальной осью, сопоставимо с пределом его обнаружения в 75 ppm в данном кристалле, т.е. оно может быть оценено как пренебрежимо малое. При введении на ThO_2^*-PbO-диаграмме дополнительной «виртуальной» точки с координатами, равными абсолютной погрешности определения Th и Pb, для монацита К-50 получено значение Th^*/Pb-возраста IIIa в 248±8 млн. лет (СКВО=0.15) с несколько более низкой погрешностью, чем значение III без введения виртуальной точки. Таким образом, использованные подходы к датировке монохронного монацита, обладающего достаточно высокой дисперсией содержания Th и пренебрежимо малым содержанием нерадиогенного Pb, дают близкие значения возраста в 242–249 млн. лет. Полученные значения сопоставимы с изотопными данными в 240 млн. лет для минералов из амазонитовых пегматитов Ильменских гор (Попов, Попова, 2006).

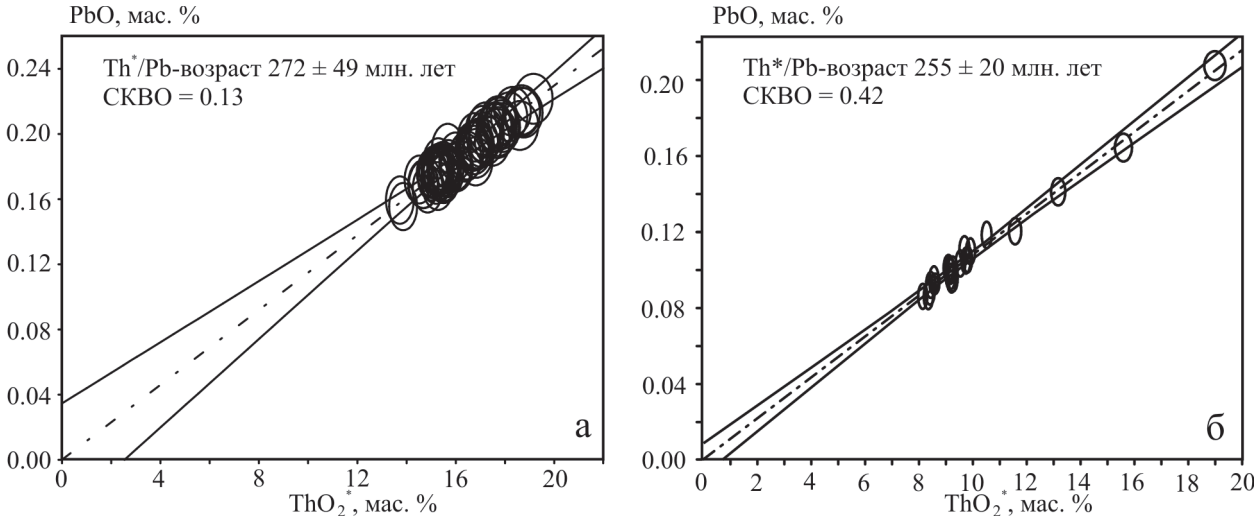


Рис. 7.2. ThO_2^*-PbO-данные для монацита пегматитов копи 244 Ильменских гор (а) и Ильмено-Вишневогорского комплекса (б)

Fig. 7.2. ThO_2^* vs. PbO data for monazite of pegmatites from mine 244, Ilmensky Mountains (a) and for monazite from Ilmeno-Vishnevogorskii complex (b)

Монацит пегматитов копи 244, Ильменские горы. 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. В табл. I (прил. I) представлены вариации состава зерна монацита по данным для 100 аналитических точек; доминирует хаттонитовый тип изоморфизма; в кристалле выделены две зоны – центральная и периферийная; на основании кристаллохимических данных (глава 2) нельзя исключить различие времени и условий кристаллизации этих зон. В связи с этим точечные возрастные определения для двух зон образца проводились независимо. 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.

Точечные значения возраста центральной и периферийной зоны монацита лежат в интервале от 258 до 289 и от 251 до 281 млн. лет, соответственно (относительная погрешность измерения U, Th, Pb – 3, 2, 5 отн.%); при этом средневзвешенные значения возраста II практически совпадают. Вследствие этого анализ данных на изохронной ThO_2^*-PbO-диаграмме*) выполнен нами для всей совокупности из 100 аналитических точек кристалла (рис. 7.2, а); полученная линия регрессии с использованием виртуальной точки соответствует изохроне с Th*/Pb-возрастом IIIа в 263±14 млн. лет, СКВО=0.18; содержание нерадиогенного Pb (100±150 ppm) сопоставимо с пределом его обнаружения (110 ppm) в данном кристалле. Полученные химические датировки (см. табл. 7.1) согласуются с представлениями о последовательности формирования пегматитов в Ильменских горах (Попов, Попова, 2006).

Монацит Ильмено-Вишневогорского комплекса, Южный Урал. Исследовано пять зерен монацита размером до 150 мкм (илл. 16); в табл. I (прил. I) приведены вариации состава монацита по данным для 51 точки на зернах; фиксируется значительная композиционная неоднородность; выделяется как минимум три различные области (см. главу 2). Для всех областей параметр β значимо отклоняется от 1: он составляет 1.06–1.19 в первой и второй областях и 1.34–1.66 – в третьей, что может быть отражением различий по степени замкнутости Th-U-Pb-системы кристалла. Нами предпринята попытка оценки возраста для ограниченной выборки из 25 точек, представляющих первую и вторую области, в которых параметр β не превышает 1.1; для них точечные значения возраста лежат в интервале от 244 до 271 млн. лет при относительной погрешности измерения U, Th, Pb – 3, 2, 8 отн.%; гистограмма распределения значений точечного возраста имеет один максимум (средне-взве-

*) Линию (плоскость) регрессии на Th/Pb-U/Pb (ThO_2-PbO-UO_2) диаграмме построить не удается вследствие малой дисперсии соотношений Th/Pb и U/Pb.

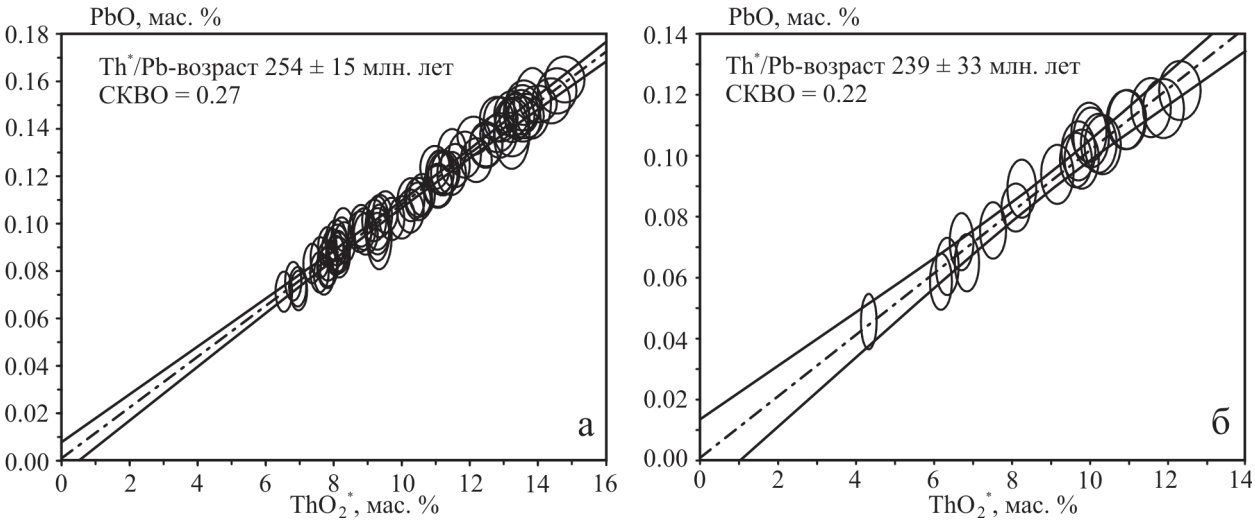


Рис. 7.3. ThO_2^*-PbO-данные для центральной (а) и периферийной (б) зоны кристалла монацита Оз-2 пегматитов Адуйского массива

Fig. 7.3. ThO_2^* vs. PbO data for the central (a) and peripheral areas (б) of monazite (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals)

шенное значение II составляет 256±12 млн. лет, СКВО=0.05). ThO_2^*-PbO-изохрона, построенная с использованием виртуальной точки, представлена на рис. 7.2, б, значение Th^*/Pb-возраста составляет 255±17 млн. лет, СКВО=0.41. Несмотря на близость всех полученных оценок возраста (см. табл. 7.1), вопрос об их корректности требует дополнительных исследований из-за существенной композиционной гетерогенности зерен монацита и возможной незамкнутости их Th-U-Pb-системы.

Монацит гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал. Исследованы крупные индивиды монацита из двух проб: Оз-2 (илл. 17, 18) – из жилы 1 Костоустовского участка в 4 км к юго-западу от пос. Озерное и Оз-3 (илл. 2, к–м) – из жилы гранитного пегматита «Ильменорутиловая» в 1 км к западно-северо-западнее жилы 1. В первой пробе кристаллы монацита размером до 1 см отмечаются совместно с ксенотимом, апатитом, аннитом и ильменитом, во второй – размером до 4 мм с ксенотимом, ильменорутилом и ильменитом. В табл. I (прил. I) приведены вариации состава монацитов, определенного для 93 точек кристалла Оз-2 и 80 точек Оз-3. Кристаллы зональны, выделяется центральная зона и периферия кристалла (см. главу 2). Параметр β для подавляющего большинства точек в обоих кристаллах не отклоняется от 1 более чем на 5 %, что указывает на замкнутость их Th-U-Pb-систем (при датировании единичные точки с $\beta<0.95$ и >1.05 были нами отбракованы).

Датирование проведено как для неизмененной центральной, так и для преобразованной периферийной области кристаллов; при этом относительная погрешность измерения Th, U, Pb составляла в них 3, 2, 8 отн.%. Средне-взвешенные значения возраста II составляют 256±5 (СКВО=0.12), 255±7 (СКВО=0.06) и 241±11 (СКВО=0.10) и 241±10 млн. лет (СКВО=0.04) для центральной и периферийной областей проб Оз-2 и 3, соответственно. ThO_2^*-PbO-изохроны для двух зон монацита Оз-2 представлены на рис. 7.3; установлено, что содержание нерадиогенного Pb ниже предела его обнаружения в минерале. Для центральной и периферийной областей монацитов Оз-2 и 3 значение Th^*/Pb-возраста III составляет 254±15 (СКВО=0.27) и 239±33 (СКВО=0.22) 256±26 (СКВО=0.13) и 240±35 (СКВО=0.07), соответственно (табл. 7.1). Видно, что датировки зон в обоих кристаллах не совпадают; представляется, что с учетом кристаллохимических данных о гетерогенности образцов (см. главу 2) возрастные данные, полученные для преобразованных периферийных зон, следует отбраковать. Химические датировки центральных зон монацитов в 250–260 млн. лет удовлетворительно соотносятся с изотопными данными для минералов из пегматитов Адуйского массива: время их образования оценивается от 291±8 млн. лет по акцессорному циркону (Краснобаев и др., 2006) до 256±0.6 млн. лет по монациту (Ферштатер и др., 2003) и 241–255 млн. лет по слюдам (Смирнов и др., 2006).

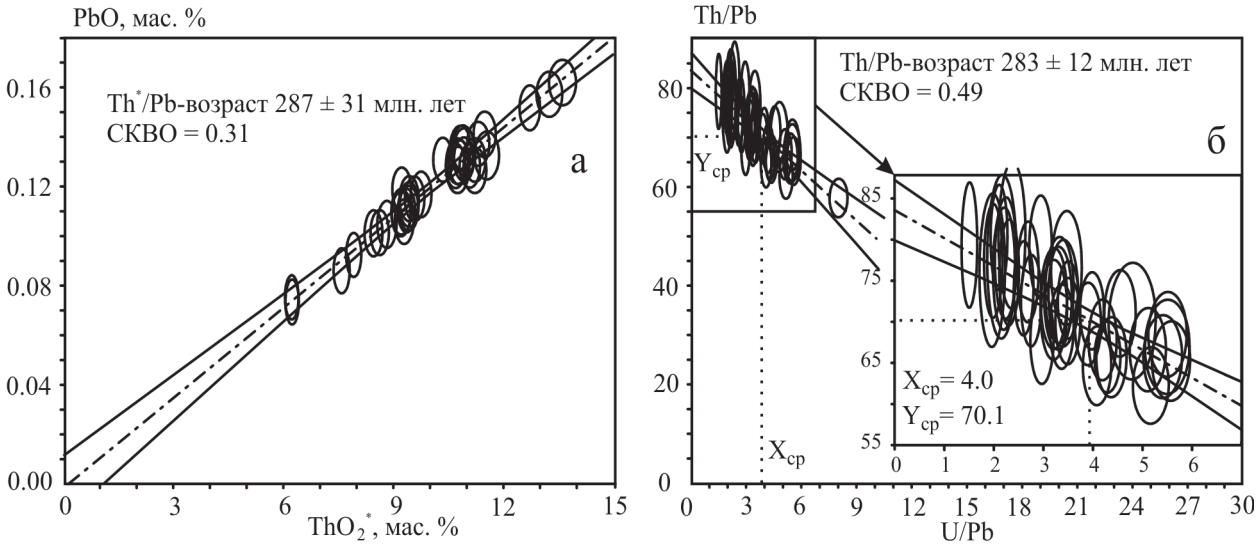


Рис. 7.4. ThO_2^*-PbO- и Th/Pb-U/Pb-данные (а, б) для монацита К-1061 из гранитоидов Джабыкского массива

Fig. 7.4. ThO_2^* vs. PbO data (a) and the Th/Pb vs. U/Pb data (b) for monazite K-1061 from Dzhabyksky massif

Монацит гранитоидов Джабыкского массива, Южный Урал. Изучены монациты размером 200–300 мкм (илл. 21) из биотитового гранита пробы К-1061. В табл. 1 (прил. I) приведены вариации их состава по данным для 54 точек; кристаллы зональны (см. илл. 21); параметр β варьирует от 1.00 до 1.17 (при последующей датировке точки с β>1.05 были отбракованы).

Точечные значения возраста монацита лежат в интервале от 267 до 305 млн. лет при относительной погрешности измерения Th, U, Pb в 3, 3, 9 отн. %; средне-взвешенное значение возраста II составляет 284±10 млн. лет (СКВО=0.08); изохронные построения представлены на рис. 7.4; получены значения Th*/Pb- и Th/Pb-возраста IIIа (с использованием виртуальной точки) и IV в 288±22 и 283±12 млн. лет. В целом, все химические датировки удовлетворительно согласуются как между собой (см. табл. 7.1), так и с изотопными определениями для минералов и пород Джабыкского массива, интервал формирования которого составляет 263–281 млн. лет.

Монацит Тараташского массива, Южный Урал. Изучены зерна монацитов размером от 200–300 до 400–500 мкм из биотит-амфибол-плагиоклазового пегматита, залегающего среди гранитизированных метаморфических пород (проба К-1366б, илл. 22, 23), и из очковых гнейсов (К-1417, илл. 24) Тараташского массива. В табл. I (прил. I) приведены вариации состава монацитов, определенные по 62 и 95 точечным анализам зерен монацитов К-1366б и К-1417, соответственно. Для монацита К-1366б параметр β не отклоняется от 1 более чем на 2 %, т.е. условие зарядовой компенсации примесей выполняется в нем достаточно строго, что позволяет предполагать замкнутость его Th-U-Pb-системы. Напротив, для монацита К-1417 параметр β=1.04–1.16 и существенно варьирует по зернам, что указывает на возможные потери радиогенного Pb в отдельных зонах кристалла.

Для монацитов К-1366б и 1417 точечные значения возраста лежат в интервалах 1922–1986 и 1795–1969 млн. лет при относительной погрешности измерения Th, U, Pb в 3, 3, 1 и 3, 7, 2 отн. %, соответственно; средне-взвешенные значения возраста II составляют 1947±24 (СКВО=0.03) и 1906±24 млн. лет (СКВО=0.08). На рис. 7.5 представлена ThO_2^*-PbO-изохрона*) с введенной виртуальной точкой для монацита К-1417, значение Th*/Pb-возраста IIIа составляет 1912±59 млн. лет (для К-1366б – 1949±89 млн. лет). Из табл. 7.1 видно, что введение на диаграммах виртуальной точки в 1.5–2 раза снижает погрешность датирования. Представляется, что заниженное значение возраста монацита К-1417 связано с потерями радиогенного Pb, о чем свидетельствует значимое отличие от 1 параметра β в этой пробе. Полученные химические датировки монацитов не противоречат имеющимся изотопным данным: основ-

*) Вследствие малой дисперсии соотношений U/Pb и Th/Pb изохронные Th/Pb-U/Pb- и ThO_2-PbO-UO_2-датировки можно рассматривать лишь как качественные оценки.

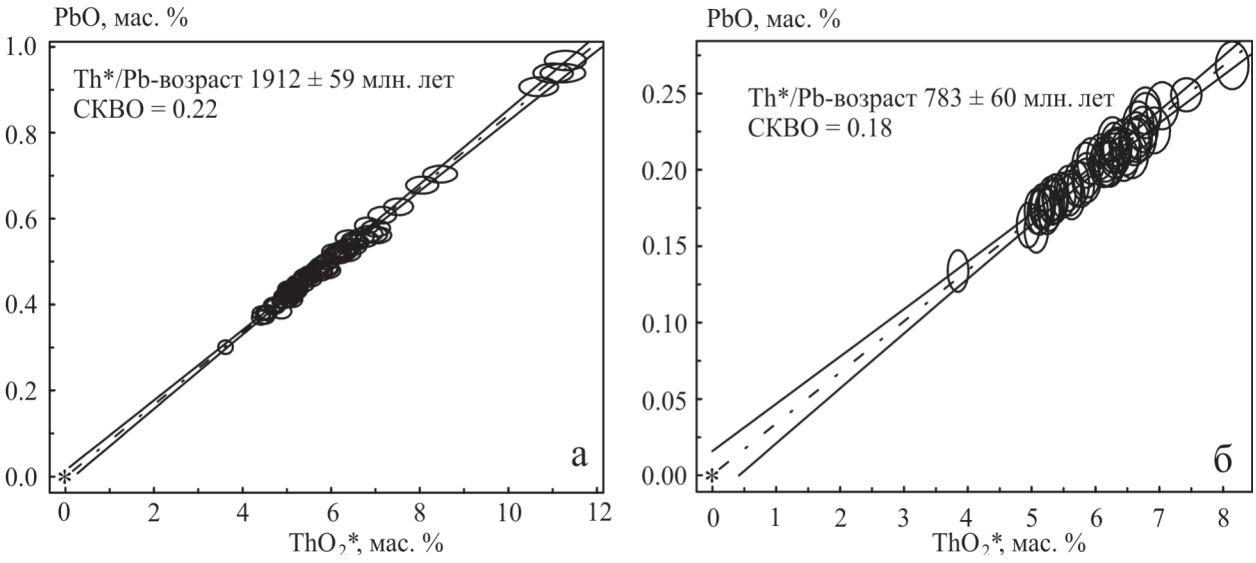


Рис. 7.5. ThO_2^*-PbO-данные для монацитов Тараташского массива (а, проба К-1417) и гнейсов Енисейского кряжа (б). Звездой здесь и далее обозначено положение виртуальной точки

Fig. 7.5. ThO_2^* vs. PbO data for monazite K-1417 (Taratashsky massif, the Urals) (a) and for monazite 9-05 (Yeniseiskii Kryazj, Siberia) (б)

ная часть метаморфических пород Тараташского комплекса образовалась при метаморфизме гранулитовой фации около 2.6 млрд. лет (Краснобаев, 1986); диафторез амфиболитовой фации и гранитизация пород проявились в интервале 2.1–1.7 млрд. лет (Ленных, 1980).

Монацит кислых гнейсов Заангарья Енисейского кряжа. В кислых гнейсах из района среднего-нижнего течения р. Гаревки, правого притока р. Енисей, монацит слагает акцессорную вкрапленность и образует короткопризматические индивиды (до 50 мкм) с коронарными структурами (илл. 25), сложенными апатитом, обогащенным РЗЭ. В табл. I (прил. I) представлены вариации состава монацита по данным для 53 точек в зернах. Зональности в распределении элементов в зернах не выявлено; фиксируется значительный избыток суммарного содержания (Si+Ca) над (Th+U+Pb), вследствие чего параметр β=1.13–1.63 существенно отличен от 1. Можно предполагать, что избыточное содержание Si обусловлено наличием в образцах фтора, присутствие которого связано с замещением монацита апатитом, что согласуется с наличием коронарных апатитовых структур. Вопрос о замкнутости Th-U-Pb системы минерала остается открытым, и нельзя исключить факт его вторичных преобразований.

Точечные датировки заангарского монацита дают значения в интервале от 742 до 823 млн. лет при относительной погрешности измерения Th, U, Pb в 5, 1 и 3 отн. %; гетерогенности по возрасту у зерен монацита не выявлено. Дисперсия содержаний U, Th, Pb по зернам незначительна, вследствие чего изохронные датировки удается выполнить лишь со значительной (на уровне 60–100 млн. лет) погрешностью; значения изохронного возраста лежат в интервале 762–792 млн. лет (рис. 7.5); при этом минимальная погрешность характерна для средне-взвешенного значения VI, оцененного на Th/Pb-U/Pb-диаграмме (см. табл. 7.1).

Изотопные данные по возрасту заангарских гнейсов нам неизвестны. Цирконы из гранитоидов Тейского комплекса указывают на возраст метаморфических событий в интервале 880–864 млн. лет (Vernikovsky et al., 2007); данные Ar-Ar-возраста биотитов из изученных метапелитов свидетельствуют о том, что главная стадия метаморфизма пород происходила не ранее 848–851 млн. лет (Лиханов и др., 2007). Меньшие значения возраста монацитов кислых гнейсов Заангарья и особенности их кристаллохимии могут быть связаны с вторичными преобразованиями минерала под влиянием более поздних термальных процессов на заключительной стадии становления гранитоидов Тейского комплекса.

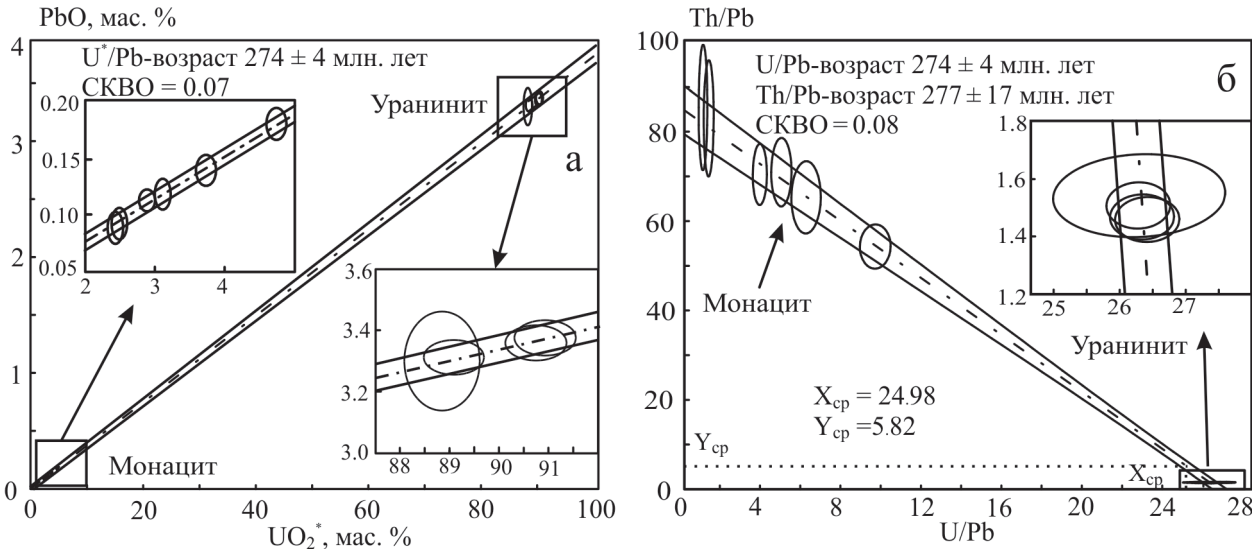


Рис. 7.6. Биминеральные UO_2^*-PbO- (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для уранинита и монацита из гранитоидов Первомайского массива

Fig. 7.6. UO_2^* vs. PbO data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for the bimineral system of uraninite and monazite (sample Ml-6, Pervomaisky massif, the Urals)

Монацит и уранинит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал. Сосуществующие монацит и уранинит (илл. 26) размером до 100 и 20 мкм, соответственно, слагают акцессорную вкрапленность в лейкогранитах массива; последние по своей петролого-геохимической характеристике приближаются к редкометальным гранитоидам. Оба минерала встречаются по всей матрице гранитоида, совместных срастаний не образуют. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава монацита и уранинита по данным для 6 и 4 точечных анализов, соответственно. С учетом кристаллохимических данных, изложенных в главе 2–3, можно предполагать высокую степень замкнутости Th-U-Pb системы минералов и корректность выполнения их химических датировок.

Точечные датировки зерен монацита дают значения от 266 до 284 млн. лет, а уранинита – от 273 до 275 млн. лет; гистограммы распределения возраста свидетельствуют о возрастной гомогенности минералов со средне-взвешенными значениями возраста II в 275±23 (СКВО=0.04) и 274±6 млн. лет (СКВО=0.03), соответственно. Использование изохронных подходов для их датировки некорректно вследствие малой дисперсии содержаний U и Th по зернам минералов. Учитывая синхронность формирования радиоактивных акцессорных минералов (уранинита и монацита) в первомайских гранитах, а также близость их средне-взвешенных значений точечного возраста II, представляется возможным использовать данную биминеральную систему для построения единых изохрон. Результаты, представленные на UO_2^*-PbO- и Th/Pb-U/Pb-диаграммах (рис. 7.6), свидетельствуют о корректности предложенного подхода: линии регрессии, полученные по всей совокупности точек для монацита и уранинита, близки к изохронам. U^*/Pb-возраст III составляет 274±4 (СКВО=0.07), Th/Pb-возраст IV – 277±17, а U/Pb-возраст V – 274±4 млн. лет (СКВО=0.08). Заметим, что при расчете возраста по биминеральным изохронам погрешности их определения существенно ниже по сравнению с таковыми для мономинеральных. Изотопные датировки минералов гранитоидов Первомайского массива нам не известны.

Монацит и уранинит из гранитов фундамента Ямала (скв. 1 Верхне-Реченской площади). Монацит из гранитов (скв. 1, гл. 1748–2034 м) обычно тяготеет к скоплениям биотита и слагает хорошо образованные короткопризматические индивиды размером до 100 мкм по удлинению (илл. 4, 27). В табл. II (прил. I) приведены вариации состава монацита по данным для 30 микрозондовых анализов; зерна гетерогенны и имеют отчетливую зональность по Th.

Значение параметра β составляет 0.97–1.03, что свидетельствует о замкнутости Th-U-Pb-системы минерала.

Точечные датировки монацита В.-Реч. дают значения в достаточно широком интервале – от 237 до 286 млн. лет; но их статистическая обработка свидетельствует о возрастной гомогенности минерала со средне-взвешенным значением возраста II в 258±11 млн. лет, СКВО=0.13. Значительная дисперсия содержания Th по зернам монацита позволяет выполнить изохронные построения. На ThO_2^*-PbO и Th/Pb-U/Pb-диаграммах точки удовлетворительно ложатся на линии регрессии, близкие к изохронам; значения Th^*/Pb- и Th/Pb-возраста III и IV составляют 249±28 (СКВО=0.24) и 270±20 млн. лет (СКВО=0.28), соответственно; при этом U/Pb-возраст V оценивается лишь качественно с погрешностью ±118 млн. лет, что вполне закономерно для высокоториевого минерала. Th^*-Pb-изохрона проходит практически через начало координат, т.е. содержание нерадиогенного Pb оценивается как пренебрежимо малое (менее 0.0009 мас. %), что ниже предела его обнаружения в данном монаците.

В верхне-речинских гранитах в лейстах биотита установлены отдельные индивиды уранинита, размером до 30 мкм, обычно кубического облика (илл. 31). Кроме того, он встречается в виде мелких включений в зернах монацита и сопутствующего ему ксенотима. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава

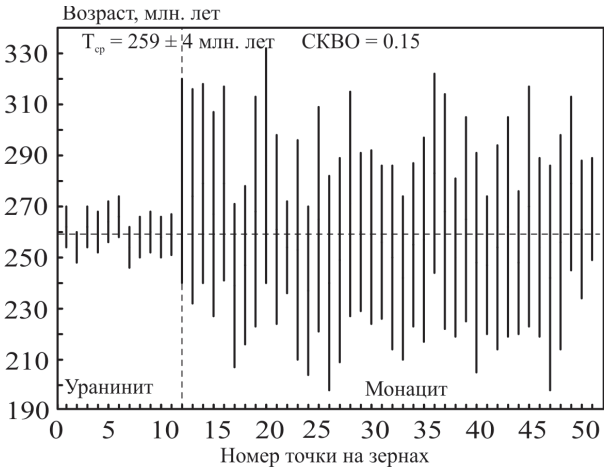


Рис. 7.7. Вариации значений точечного Th-U-Pb-возраста и их средне-взвешенная величина для 11 определений локального состава в уранините и 40 в монаците из гранитов фундамента Ямала

Fig. 7.7. The age and error values, the weighted mean value for 11 points of analysis in uraninite and 40 points of analysis in monazite of granites from Yamal basement

уранинита по данным для 11 точечных анализов. Согласно кристаллохимическим данным (глава 3) значительных вторичных преобразований уранинита не установлено. Его точечные датировки дают значения в интервале от 254 до 266 млн. лет со средне-взвешенной величиной возраста II в 259±5 млн. лет (СКВО=0.26). Использование изохронных подходов для датировки уранинита некорректно вследствие малой дисперсии содержаний U и Th по зернам. Учи-

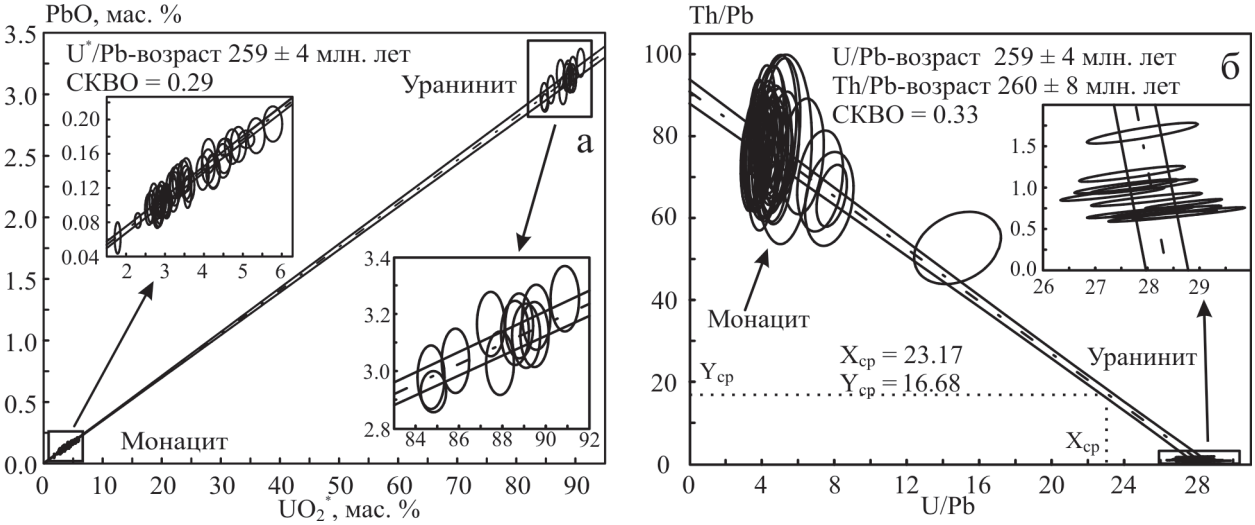


Рис. 7.8. Биминеральные UO_2^*-PbO- (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для уранинита и монацита из гранитов фундамента Ямала

Fig. 7.8. PbO vs. UO_2^* data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for the bimineral system of uraninite and monazite from Yamal basement

тывая близость формирования уранинита и монацита в верхнеречинских гранитах (их ассоциированность исключительно с лейстами биотита), а также близость средне-взвешенных значений возраста II, вычисленных по точечным анализам (см. рис. 7.7), нами выполнены биминеральные изохронные построения для системы уранинит-монацит. Результаты представлены на рис. 7.8; видно, что все точки по двум минералам ложатся на линии регрессии, близкие к изохронам; при этом U*/Pb-возраст III составляет 259±4 млн. лет (СКВО=0.29), а значения Th/Pb- и U/Pb-возраста IV и V – 260±8 и 259±4 млн. лет (СКВО=0.33). Полученные возрастные данные согласуются между собой и не противоречат имеющимся геологическим представлениям.

Монацит, уранинит, торит гранитоидов фундамента Западной Сибири (скв. 28р Восточно-Шебурской и скв. 10486 Окуневской площади). В гранитоидах скважины В-Шеб 28р (гл. 2528 м) обнаружены достаточно крупные акцессорные монациты (илл. 28) короткопризматического габитуса, размером около 100 мкм; в табл. II (прил. I) приведены вариации состава монацита по данным для 11 точечных анализов. Минерал обладает сложной зональностью. Кристаллохимические данные (глава 2) указывают на различие условий кристаллизации центральной части кристалла и его каймы и позволяют предполагать факт вторичных преобразований краевой части кристалла. Отметим, что параметр β для образца составляет 0.99–1.27; при датировании кристалла аналитические точки краевых областей со значениями β>1.05 были отбракованы.

Точечные датировки В.-Шеб. монацита лежат в интервале от 242 до 274 млн. лет (средне-взвешенное значение возраста II – 255±16 млн. лет, СКВО=0.30). Несмотря на то, что дисперсия содержаний U и Th по зерну монацита значительна, изохронные датировки удается выполнить лишь со значительными погрешностями, что связано с повышенной погрешностью определения содержания элементов вследствие относительно низкого времени накопления сигналов от них при микрозондовом анализе минерала (повышение последнего недопустимо из-за существенного выгорания поверхности зерна под пучком электронов). Th*-Pb-возраст III составляет 275±21 млн. лет (СКВО=0.52); средне-взвешенное значение VI по Th/Pb-U/Pb-регрессии – 257±10 млн. лет (Th/Pb- и U/Pb-возраст оцениваются лишь качественно). Полученные химические датировки монацита не противоречат изотопным данным по ассоциирующим цирконам, для которых по точечным анализам с использованием ионного зонда SHRIMP-II получен конкордантный U-Pb-возраст 277.5±2.0 млн. лет (Иванов и др., 2010б).

В граносиенитах (скв. Оку 10486; гл. 1734 и 1744 м) обнаружены акцессорные уранинит (Хиллер, Ерохин, 2009) и торит; в табл. II прил. I приведены вариации их состава. Уранинит образует округлые зерна (илл. 2, 11, 32) до 40 мкм в диаметре в лейстах биотита. Они имеют отчетливые плеохроичные дворики, которые хорошо выделяются в слюдистой матрице. В крупных зернах фиксируется зональность; кристаллохимические данные (глава 3) свидетельствуют о высокой сохранности U-Th-Pb-системы уранинита и возможности проведения корректных возрастных определений на его основе. Точечные датировки минерала лежат в интервале от 298 до 310 млн. лет (средне-взвешенное значение возраста II составляет 303±6 млн. лет); значения U*/Pb и U/Pb-возраста III и VI – 303±6 и 303±24 млн. лет (СКВО=0.53 и 0.63); при этом содержание нерадиогенного Pb пренебрежимо мало.

Торит образует мелкие (до 10 мкм) хорошо окристаллизованные зерна (илл. 33) изометричного габитуса в кварцевой матрице. Как отмечалось выше, торит, в отличие от монацита, сильно подвержен радиационной деструкции (метамиктизации) и гидратации (илл. 9, 12), что может сильно нарушать замкнутость его Th-U-Pb-системы. Однако для торита Окуневской площади можно предполагать высокую степень сохранности структуры (глава 3). Точечные значения возраста торита лежат в интервале от 296 до 303 млн. лет (средне-взвешенное значение возраста II составляет 301±11 млн. лет, СКВО=0.01); значения изохронного Th*/Pb- и Th/Pb-возраста III и IV – 307 и 303 млн. лет (СКВО=0.02 и 0.03); содержание нерадиогенного Pb – на грани погрешности определения данного элемента. Видно, что химические датировки, выполненные для уранинита и торита, удовлетворительно согласуются как между собой, так и с изотопными U-Pb-данными в 301.6±3.6 млн. лет для цирконов из граносиенитов скв. 10486 (Иванов и др., 2010а).

Торианит золотоносных пород Карабашского гипербазитового массива. Минерал обнаружен в виде рассеянных мелких включений (илл. 34) размером до 10–15 мкм в золотоносных карбонатитоподобных породах в юго-западной части Карабашского гипербазитового массива. Торианит слагает изометричные округлые индивиды среди доломитовой матрицы; в табл. II (прил. I) приведены вариации состава минерала по данным для 9 точечных анализов.

Точечные датировки торианита лежат в интервале от 305 до 332 млн. лет со средне-взвешенным значением возраста II в 317±8 млн. лет (СКВО=0.29). Наличие некоторой дисперсии содержания Th и U по зернам минерала позволяет использовать аналитические данные для изохронных построений. Установлено, что на ThO_2^*-PbO-диаграмме экспериментальные точки ложатся на линию регрессию, проходящую практически через начало координат; содержание нерадиогенного Pb, рассчитанное по пересечению линии регрессии с PbO-осью, сопоставимо с пределом его обнаружения в минерале. Однако Th^*/Pb-возраст III оценивается из угла наклона линии регрессии с недопустимо высокой погрешностью (321±70 млн. лет, СКВО=0.88). Расчеты изохронного возраста IIIa с виртуальной точкой дают значение 316±6 млн. лет (СКВО=0.77).

На Th/Pb-U/Pb-диаграмме все аналитические точки группируются в ограниченной области около оси ординат, вследствие чего построение соответствующей изохроны и датировки минерала достаточно спорны. Оценка средне-взвешенного значения возраста VI по средним величинам $X_{ср}$ и $Y_{ср}$ дает 317±7 млн. лет и удовлетворительно согласуется со средне-взвешенным значением возраста II, определенного по точечным содержаниям U, Th, Pb. По-видимому, приведенную величину можно принять за достаточно корректную оценку возраста торианита. Изотопные данные по возрасту золотоносных карбонатных пород Карабашского массива нам неизвестны. Можно предполагать, что формирование торианита в карбонатных породах связано с коллизионной стадией развития Сысертско-Ильменогорского блока в интервале 320–360 млн. лет, во время которой проходили процессы метаморфизма с основным этапом около 350 млн. лет (Echtler et al., 2007 и др.).

Уранинит и коффинит гранитных пегматитов Липовского жильного поля. Изучены акцессорные зерна уранинита (илл. 33, а) размером до 20–25 мкм и мелкие индивиды коффинита (илл. 33, б) размером до 5–10 мкм в закономерных сростках циркона с ксенотимом из матрицы редкометального гранитного пегматита Липовского никелевого месторождения (Ерохин и др., 2010). В табл. II (прил. I) приведены вариации состава уранинита и коффинита по данным для 6 и 4 точечных анализов, соответственно. Полученные кристаллохимические данные (глава 3) указывают на возможность корректных датировок с использованием данного уранинита.

Точечные датировки уранинита лежат в интервале от 263 до 267 со средне-взвешенным значением возраста II в 269±7 млн. лет. Для коффинита получен более широкий интервал датировок – от 265 до 271 со средне-взвешенным значением II в 269±7 млн. лет, что в целом, удовлетворительно согласуется с датировками уранинита и допускает использование изохронного подхода для всей совокупности данных по двум минералам. Значения биминерального изохронного U^*/Pb- и U/Pb-возраста III и V, полученные для системы из двух минералов уранинита и коффинита, составляют 269±5 и 296±24 млн. лет. Изотопные данные по возрасту пегматитов Липовского никелевого месторождения малочисленны; известны лишь K-Ar-датировки слюд, которые охватывают достаточно широкий интервал времени от 300 до 250 млн. лет (данные В.Н. Смирнова).

Уранинит кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского месторождения. Уранинит слагает мелкую вкрапленность в кварц-сульфидных жилах и вмещающих метасоматитах Cu-Co-Au месторождения, залегающего среди девонских вулканогенно-осадочных пород. Обычно встречается в виде включений до 5–10 мкм (илл. 36) в матрице магнетита, реже ассоциирует с пиритом и халькопиритом. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава уранинита по данным для 20 точечных анализов. Анализ кристаллохимических данных (глава 3) указывает на высокую степень преобразованности исследуемых зерен.

Точечные датировки уранинита дают значения в интервале от 350 до 382 млн. лет со

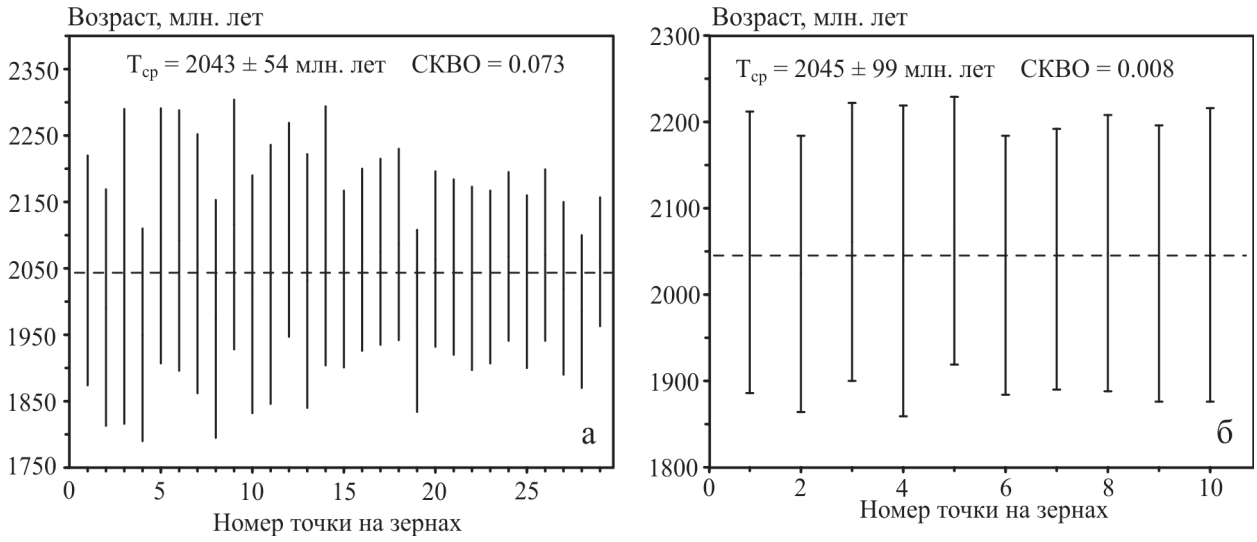


Рис. 7.9. Вариации значений точечного возраста для 29 определений локального состава монацита 700а (а) и 10 монацита 8240 (б)

Fig. 7.9. The age and error values in 29 points of analysis for monazite 700a (a) and in 10 points of analysis for monazite 8240 (b)

средне-взвешенной величиной возраста II в 371±9 млн. лет (СКВО=0.14). Проведение корректных изохронных построений невозможно вследствие малой дисперсии содержаний Th и U в зернах. Полученные возрастные данные носят предварительный характер и требуют дополнительных исследований. Отметим, что имеющиеся в литературе K-Ar и U-Pb-изотопные данные по Пышминско-Ключевскому месторождению достаточно противоречивы и охватывают интервал от 382 до 223 млн. лет.

Монацит метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива. Исследованы монациты, представляющие две пробы 700а и 8240 – кордиерит-силлиманит-гранатовый гнейс и гранат-мусковит-силлиманитовый сланец, удаленные друг от друга на расстояние в 300 км. Зерно монацита 700а – крупное, удлиненное с размером 50×50 мкм; зерно монацита 8240 – также удлинённое с размером 50×10 мкм. Элементное картирование зерен в рентгеновских лучах Y, U, Pb, Th и во вторичных электронах представлено на илл. 29, 30. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава зерен монацита 700а и 8240 по данным для 29 и 12 точечных анализов, соответственно. Для монацита 700а отмечено выраженное зональное строение, выделяются высоко- и низкоиттриевые зоны (илл. 29). Анализ кристаллохимических данных (глава 3) указывает на достаточно высокую степень сохранности исследуемых зерен.

Точечные датировки монацита 700а дают значения в интервале от 1950 до 2116 млн. лет со средне-взвешенной величиной возраста II в 2043±54 млн. лет (СКВО=0.07) (см. табл. 7.1 и рис. 7.9), причем полихронности для высоко- и низкоиттриевых зон не выявлено: значения точечного возраста лежат в пределах погрешности измерений. Наличие для зерна монацита 700а значимой дисперсии содержаний Th и U позволяет выполнить изохронные построения. На Th^*-Pb-диаграмме экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на изохрону (рис. 7.10, а), проходящую практически через начало координат; содержание нерадиогенного Pb (0.002 %) близко к пределу его обнаружения в минерале; Th^*/Pb-возраст II оценивается в 2044±151 млн. лет (СКВО=0.30). На Th/Pb-U/Pb-диаграмме (рис. 7.10, б) аналитические точки группируются в двух областях – около оси ординат и в центральной части диаграммы, вследствие чего построение изохроны и оценка значений возраста представляются вполне корректными; значения Th/Pb- и U/Pb-возраста IV и V составляют 2054±90 и 2023±143 млн. лет (СКВО=0.18), а средне-взвешенное значение возраста VI – 2042±27 млн. лет.

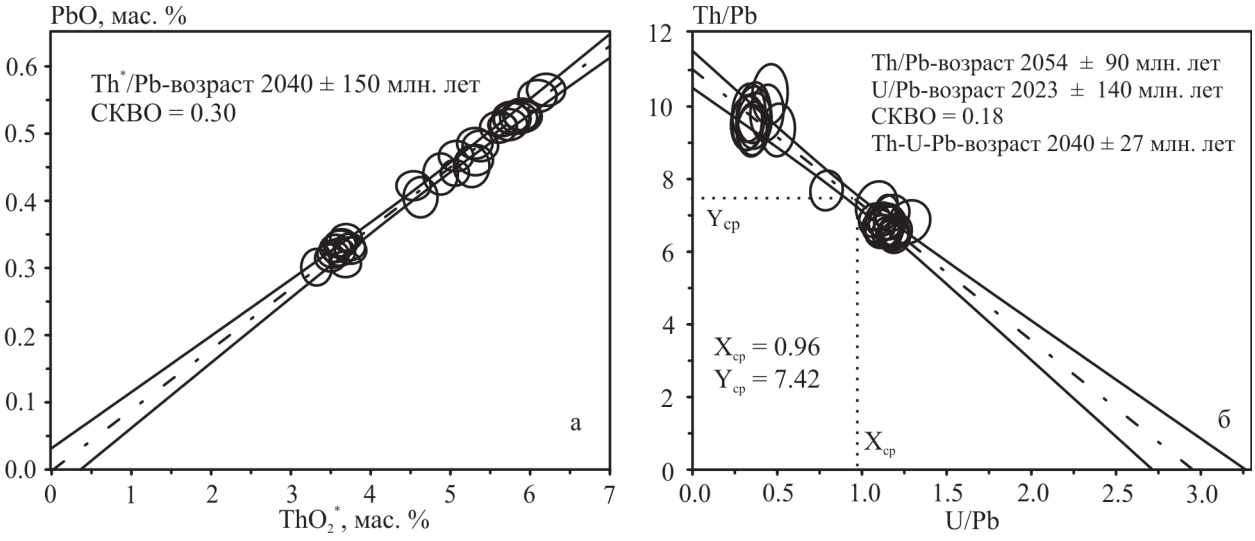


Рис. 7.10. ThO_2^*-PbO – (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для монацита 700а

Fig. 7.10. ThO_2^* vs. PbO data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for monazite 700a

По-видимому, величину в 2020–2050 млн. лет можно принять за достаточно корректную оценку возраста монацита 700а.

Точечные датировки монацита 8240 дают значения в интервале от 2024 до 2074 млн. лет со средневзвешенной величиной возраста II в 2045±99 млн. лет (СКВО=0.01) (см. табл. 7.1 и рис. 7.11). Дисперсия содержаний Th и U в зерне незначительна*) (рис. 7.11); введение на Th*-Pb-диаграмме виртуальной точки с координатами, равными абсолютной погрешности определения элементов, позволяет оценить Th*/Pb-возраст IIIа в 2040±180 млн. лет (СКВО=0.02). Представляется, что величину в 2030–2050 млн. лет можно принять за достаточно корректную оценку возраста зерна монацита 8240.

Полученные данные позволяют высказать некоторые предположения о возрасте метаморфизма пород воронцовской серии. Акцессорный монацит формировался во время метаморфического события 2042–2046 млн. лет, что согласуется с геологической историей в палеопротерозое на границе Сарматии и Волгоуралии. Факт близких значений возраста для монацитов 700а и 8240 из пород, достаточно удаленных друг от друга, свидетельствует об их надежности. Накопление мощных толщ терригенных осадков воронцовской серии происходило в интервале 2100–2150 млн. лет (Савко и др., 2011 в печати; Бибикова и др., 2009); после формирования этих пород в период 2060–2100 млн. лет происходило внедрение магматических масс ультраосновного и основного состава (Чернышов и др., 1990).

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. На основе усовершенствованной методики микрозондового анализа выполнены исследования локального состава и проведено химическое датирование U-Th-содержащих минералов – уранинита, торита, торианита, коффинита и монацита из ряда уральских и сибирских геологических объектов. Для повышения корректности возрастных определений выполнен сопоставительный анализ значений точечного возраста, полученных по локальному содержанию Th, U и Pb, с данными трех изохронных Th*/Pb-, Th/Pb- и U/Pb-методов расчета, основанных на определении возраста регрессионным методом по всей совокупности аналитических точек. На ряде примеров продемонстрировано, что детальное исследование текстуры микрокристаллов, их состава, композиционной гетерогенности, особенностей изоморфизма ионов U и Th является необходимым этапом, предваряющим химическое датирование и позволяющим сделать заключение о моно- или полихронности зерен минералов (сходстве или различии условий и времени кристаллизации

) Значения изохронного Th/Pb и U/Pb-возраста IV и V оцениваются лишь чисто качественно с достаточно высокой погрешностью и нами не рассматриваются; при этом средне-взвешенное значение возраста VI оценивается в 2047±80 млн. лет (см. табл. 7.1) и согласуется с приведенной выше Th/Pb-датировкой III.

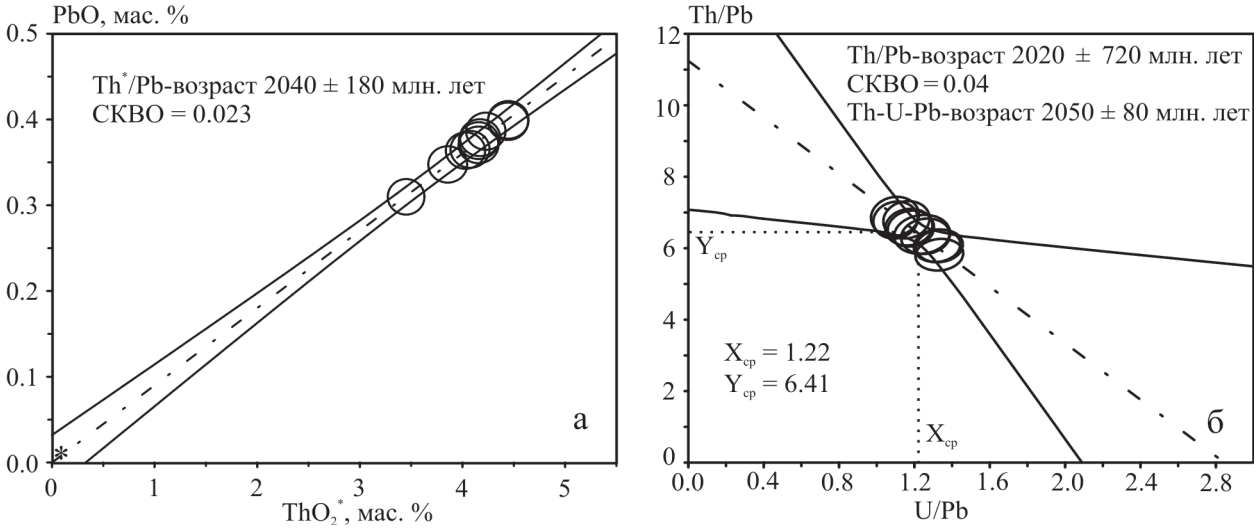


Рис. 7.11. ThO_2^*-PbO- (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для монацита 8240

Fig. 7.11. ThO_2^* vs. PbO data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for monazite 8240

их различных зон, о возможных искажениях и переустановке U-Th-Pb-системы) с отбраковкой части аналитических данных. Полученные химические датировки минералов, в том числе и биминеральные сопоставлены с известными изотопными данными, отмечено удовлетворительное согласие результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
CONCLUSION

Материалы, изложенные в настоящей работе, расширяют круг сведений о физико-химических свойствах U-Th-содержащих минералов - монацитов, уранинитов, торианитов, коффинитов, цирконов из ряда геологических объектов Урала и Сибири – магматических, метаморфических и других типов пород. Основу исследованной коллекции составили кристаллы монацитов из пегматитов Ильменских гор (Южный Урал) и Адуйского гранитного массива (Средний Урал), из гнейсов и гранулитов Тараташского комплекса (Урал), из гнейсов Заангарья Енисейского кряжа, из гранитоидов Первомайского, Джабыкского массива (Урал) и фундамента Западной Сибири и Ямала, из карбонатитоподобных пород Карабашского гипербазитового массива (Южный Урал), из пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал), из кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского медно-кобальт-золоторудного месторождения (Средний Урал) и из метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива.

В основе исследования – микрозондовый метод анализ локального элементного состава минералов-геохронометров с углубленным вниманием к оценкам содержания U, Th и Pb. Кроме того в работе использовался ряд методов спектроскопии твердого тела – рамановская микроспектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная и эмиссионная спектроскопия и рентгенография; кратко освещены вопросы, связанные с приложением этих методик к исследованию разупорядочения минералов-геохронометров. Сущность и возможности использования этих достаточно специализированных методов и подходов еще малоизвестны среди специалистов по материаловедению минералов-геохронометров. Вследствие этого авторы ставили перед собой задачу по отработке приемов работы с минералами и ознакомлению широких кругов специалистов-геохронологов с возможностями применения данных методик к изучению процессов авторадиационной деструкции минералов-геохронометров на примере проб из ряда эталонных геологических объектов Урала.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

1. На основе анализа публикаций в области химического датирования U-Th-содержащих минералов сформулированы три основные группы проблем в этой области: первая связана с развитием методов микрозондового анализа (его аппаратурной реализацией, выбором стандартов и др.) и совершенствованием процедуры химического датирования минералов; вторая – с анализом фундаментальных вопросов материаловедения природных оксидных, силикатных и фосфатных минералов-геохронометров, включающих экспериментальное и теоретическое исследование на микро- и наноуровне их кристаллохимии и физики радиационно-термических эффектов как основы для обоснования и геологической интерпретации датировок; третья – с выполнением систематических прикладных работ по химическому микрозондовому датированию U-Th-содержащих минералов из различных геологических объектов Урала и Сибири.

2. Рассмотрены вопросы геохронологической изученности геологических объектов Урала; обоснован вывод об актуальности проведения работ в новом для уральских объектов направлении – химической геохронологии; кратко рассмотрены вопросы геологии этих объектов, прведен анализ петрологических, геохимических и изотопных геохронологических данных по пегматитам Ильменских гор и «самоцветной полосе» восточного склона Среднего Урала, верхнепалеозойским гранитоидам, Ильмено-

Вишневогорскому метаморфическому комплексу, интрузивным комплексам кристаллического фундамента Западной Сибири, метасоматическим породам и рудам Пышминско-Ключевского, Шабровского тальк-магнезитового месторождения и др.

3. Рассмотрена методика микрозондового анализа U-Th-содержащих минералов, включающая получение и анализ энергодисперсионных спектров, BSE-изображений минералов, а также карт распределения элементов; качественный и количественный анализ состава минералов с выбором аналитических линий, СО, условий измерения, учетом фона, коррекцией содержания и наложения пиков, с выбором времени измерения элементов и оценкой погрешности их определения. Аналитическая методика опробована на минералах – монаците, уранините, торите, торианите и коффините; показано, что использование методики позволяет снизить погрешности определения содержания элементов U, Th, Pb и повысить воспроизводимость данных при их микрозондовом анализе.

4. Выполнено исследование кристаллохимии, радиационного разупорядочения и проблемы замкнутости U-Th-Pb-системы монацитов, уранинита, торита, торианита, коффинита и циркона на примере проб из ряда геологических объектов Урала и Сибири. Показано, что изучение состава, зональности, изоморфизма и спектроскопических свойств минералов – необходимые этапы, предшествующие химическому датирования минерала и создающие некую эмпирическую основу для выявления возрастной гетерогенности (полихронности) зерен; в ряде случаев они позволяют также констатировать факт его вторичных преобразований.

5. Проведено компьютерное моделирование атомной и электронной структуры U-Th-содержащих минералов, выполнены расчеты степени их радиационного повреждения неэмпирическим спин-поляризованным нерелятивистским методом Хα-дискретного варьирования и методами полуэмпирического структурного моделирования.

6. Проведено обоснование новых подходов и совершенствование обсчета аналитических геохронологических данных на основе исследования временной эволюции модельной U-Th-Pb-системы: разработана методология и созданы программные продукты для выполнения вычислительного эксперимента по моделированию системы и расчета значений ее Th-Pb- и U-Pb-возраста; выполнен большой объем расчетных экспериментов, моделирующих датирование минералов; изучено влияние на датировку различных параметров конкордантной системы (U-Th-состава, соотношения содержаний U и Th, возраста, дисперсии содержаний U и Th, статистики выборки данных, погрешности определения элементов), а также наличия нерадиогенного Pb и потерь радиогенного, суперпозиции нескольких разновозрастных данных; предложены рекомендации для повышения объективности анализа с возможностью отбраковки недостоверных результатов, сформулированы условия, при которых могут быть получены корректные возрастные определения.

7. На основе усовершенствованной методики микрозондового анализа выполнены исследования локального состава и проведены химические датировки U-Th-содержащих минералов сосуществующих уранинита, торита, торианита, коффинита и монацита из ряда уральских и сибирских геологических объектов. Для повышения корректности возрастных определений проведено сопоставление значений точечного возраста, полученных по локальному содержанию Th, U и Pb, с данными трех изохронных Th^{*}/Pb-, Th/Pb- и U/Pb-методов расчета, основанных на определении возраста регрессионным методом по всей совокупности аналитических точек. Показано, что детальное исследование текстуры микрокристаллов, их состава, химической гетерогенности, особенностей изоморфизма ионов U и Th является необходимым этапом химического датирования, позволяющим делать предварительные заключения о сходстве или различии условий и времени кристаллизации различных зон минерала, о возможных искажениях (переустановке) его U-Th-Pb-системы под действием внешних воздействий с возможной отбраковкой части аналитических данных для повышения корректности определения возраста. Полученные химические датировки минералов, в том числе и биминеральные сопоставлены с известными изотопными данными, отмечено удовлетворительное согласие результатов двух методик.

8. Метод химического датирования, ставший в настоящее время уже классическим, и сегодня не утратил своей привлекательности на фоне

широко используемых изотопных подходов. Это связано как с использованием современных микрозондов высокой чувствительности для анализа минералов, так и сопоставительных схем расчета химического возраста, в том числе и изохронного для нескольких минералов с существенно различным U-Th-составом на основе использования современных программных продуктов, а также детального анализа кристаллохимических особенностей зерен и степени сохранности их U-Th-Pb-системы. Основные достоинства метода – экспрессность, высокая локальность, низкая стоимость единичного анализа минерала очевидны. Достаточно перспективным представляется его использование для датирования монацитов и ряда других минералов из молодых (с возрастом 100 млн. лет и ниже) пород альпийской складчатости. Актуальны работы по корректному датированию древних минералов с низким содержанием U и Th, таких как ксенотим, циркон и др., при этом важным представляется прогнозирование процесса их авторадиационной деструкции и возможных U-Th-Pb-потерь на основе экспериментальных и теоретических исследований их кристаллохимии и спектроскопических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА
LITERATURE

Азовскова О.Б., Зинькова Е.А., Левин В.Я. Монацитовая минерализация юго-западной части Сысертского блока (Средний Урал). Минералогия Урала-2007 // Материалы V Всероссиского совещания. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 99–102.

Андреичев В.Л., Ронкин Ю.Л., Серов П.А., Лепихина О.П., Литвиненко А.Ф. Новые данные о докембрийском возрасте эклогитов Марункеу (Полярный Урал) // Доклады АН, 2007. Т. 413. № 4. С. 503–506.

Андросенко П.А., Белоусов В.И., Коньков А.В., Царина А.Г. Современный статус комплекса программ BRAND // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов, 2006. Вып. 1. С. 74–84.

Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. М.: Мир, 1981. 574 с.

Белов В.В. Монацит из района Вишневых гор // Записки ВМО, 1937. Ч. 66. № 4. С. 648–650.

Бибикова Е.В., Богданова С.В., Постников А.В., Попова Л.П. и др. Зона сочленения Сарматии и Волго-Уралии: изотопно-геохронологическая характеристика супракрустальных пород и гранитоидов // Стратиграфия и геологическая корреляция, 2009. № 6. С. 3–16.

Богомолова Л.К. Жильное поле Ильменских гор // Путеводитель геологической экскурсии Вишневые горы – Карабаш – Ильменские горы, 1961. С. 42–54.

Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.

Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.

Вахрушева Н.В., Шагалов Е.С, Ерохин Ю.В., Суставов С.Г. Монацит-(Ce) из гранитных пегматитов жилы Южная (Адуйское пегматитовое поле) // Вестник УрО РМО, Екатеринбург: УГГГА, 2004. № 3. С. 5–9.

Вертушков Г.Н. Мурзинско-Адуйские пегматитовые копи // Минералогия Урала, 1954. Т. 1. С. 116–135.

Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1. М.: Мир, 1988. 558 с.

Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические применения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.

Виноградов В.И., Щербаков С.А., Горожанин В.М., Гольцман Ю.В., Буякайте М.И. Возраст метаморфитов Восточно-уральского поднятия: Sm-Nd и Rb-Sr-изотопное датирование // Доклады АН, 2000. Т. 371. № 6. С. 784–787.

Владимирова М.Е. Возраст минералов Ильменских гор по радиоактивным данным // Труды Радиевого ин-та АН СССР, 1957. Вып. 5. С. 139–166.

Вотяков С.Л., Адамович Н.Н., Главатских С.П. Особенности лазерной абляции минералов как основа для разработки методики их локального химического анализа // Ежегодник-2009. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2010. Вып 157. С. 310–316.

Вотяков С.Л., Быков В.Н., Борисов Д.Р., Кориневская Г.Г., Краснобаев А.А. О влиянии метамиктного состояния цирконов на их колебательные спектры, лазеро- и ренгенолюминесценцию // Уральский минералогический сборник. Миасс, 2000. № 10. С. 201–212.

Вотяков С.Л., Быков В.Н., Борисов Д.Р., Уйманова Е.Ю., Краснобаев А.А. О влиянии метамиктного состояния цирконов на их колебательные спектры лазеро- и рентгенолюминесценции // Уральский минералогический сборник. Миасс, 1995. № 4. С. 65–72.

Вотяков С.Л., Иванов И.П., Краснобаев А.А., Крохалев В.Ю., Коржинская В.С. Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. Матер., 1986. Т. 22. С. 281–286.

Вотяков С.Л., Иванов К.С., Хиллер В.В., Бочкарев В.С., Ерохин Ю.В. Химическое микрозондовое Th-U-Pb датирование монацита и уранинита из гранитов фундамента Ямала // Доклады АН, 2011б. Т. 439. № 2. С. 244–247.

Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Поротников А.В., Щапова Ю.В. О погрешности определения возраста и воспроизводимости данных при химическом датировании минералов-концентраторов радиоактивных элементов // Ежегодник-2009. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2010б. Вып. 157. С. 300–320.

Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В. Особенности состава и химическое микрозондовое датирование U-Th-содержащих минералов. Часть 1. Монациты ряда геологических объектов Урала и Сибири // Записки РМО, 2012. Принято в печать.

Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В. Моделирование временной эволюции U-Th-Pb-системы как основа для химического микрозондового датирования минералов-концентраторов урана и тория // Доклады АН, 2011а. Т. 437. № 4. С. 526–529.

Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В. Химическое электронно-зондовое датирование минералов-концентраторов радиоактивных элементов: методические аспекты // Литосфера, 2010а. № 4. С. 94–115.

Гафт М.Л., Рогожин А.А., Рассулов В.А., Жукова В.А. Многоцентровый характер желтой фотолюминесценции циркона // Минералогический журнал, 1987. Т. 9. № 6. С. 63–67.

Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е., Кондратьева В.В., Косой А.Л., Лесюк Г.И., Рождественская И.В., Строганов Е.В., Филатов С.К., Франк-Каменецкая О.В. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 399 с.

Герасимов В.Ю., Савко К.А. Геоспидометрия и температурная эволюция гранат-кордиеритовых метапелитов Воронежского кристаллического массива // Петрология, 1995. Т. 3. № 6. С. 563–577.

Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. М.: РИЦ ВИМС «Минеральное сырье». 2001. 316 с.

Грабежев А.И., Краснобаев А.А. U-Pb возраст и изотопно-геохимическая характеристика Томинско-Березняковского рудного поля (Южный Урал) // Литосфера, 2009. № 2. С. 14–27.

Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.

Дунаев В.А., Краснобаев А.А. Об абсолютном возрасте пород Ильменских гор // Ильменогорский комплекс магматических и метаморфических пород, 1971. С. 148–157.

Емлин Э.Ф., Вахрушева Н.В., Кайнов В.И. Самоцветная полоса Урала. Режевской природно-минералогический заказник. Путеводитель. Екатеринбург–Реж, 2002. 160 с.

Еремин Н.Н., Урусов В.С. Разработка и усовершенствование методов атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения // Сборник «Проблемы кристаллологии». М.: ГЕОС, 2009. Вып. 6. С. 29–83.

Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. Выбор сверхячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла, 2008. Т. 34. № 1. С. 9–18.

Еремин Н.Н., Урусов В.С. Разработка и усовершенствование методов атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения // Проблемы кристаллологии. Вып. 6. М.: ГЕОС, 2009. С. 29–83.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В. Торианит из золотоносных карбонатных пород Карабашского гипербазитового массива // Уральская минералогическая школа – 2009. Материалы Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2009а. С. 98–100.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В. Монацит из слюдитов Шабровского рудного поля // Онтогения минералов и её значение для решения геологических прикладных и научных задач. Годичное собрание РМО. СПб: СПбГГИ, 2009б. С. 213–215.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Захаров А.В. Уранинит и коффинит из гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал) // Вестник УрО РМО. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010а. № 7. С. 58–64.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Иванов К.С. Торит из гранитоидов фундамента Западной Сибири // Тезисы докладов XI Съезда РМО. СПб: СПбГГИ, 2010б. С. 105–107.

Еськова Е.М. К геохимии Nb и Ta в массивах нефелиновых сиенитов Вишневых гор // Геохимия, 1959. № 2. С. 130–139.

Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л., Матуков Д.И. Новые U–Pb (SHRIMP-II) – данные по циркону из щелочных тылаитов Косьвинского камня: изотопный возраст горячего меланжа Платиноносного пояса Урала // Доклады АН, 2008. Т. 423. № 2. С. 243–247.

Заварицкий А.Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. М.: Изд. Главн. Управл. по заповедникам. 1939. 318 с.

Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Еремин Н.Н, Урусов В.С. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон – коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // Ежегодник-2008. Труды ИГГ УрО РАН, 2009. Вып. 156. С. 303–311.

Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Щапова Ю.В. Электронная структура стеклообразных фосфатов со сложным строением кислородной подрешетки // ФТТ, 1997. № 8. С. 1366–1372.

Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Литндгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 494 с.

Иванов В.Ю., Шлыгин Е.С., Пустоваров В.А., Мазуренко В.В., Чепкасова А.В., Шульгин Б.В. Собственная люминесценция редкоземельных силикатов // ФТТ, 2008. № 9. С. 1628–1684.

Иванов К.С. Основные черты геологической истории (1.6–0.2 млрд. лет) и строения Урала. Диссертация доктора геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1998. 252 с.

Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Федоров Ю.Н., Хиллер В.В., Пономарев В.С. Изотопное и химическое U-Pb-датирование гранитоидов Западно-Сибирского мегабассейна // Доклады АН, 2010а. Т. 433. № 5. С. 671–674.

Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В. Возраст гранитоидов фундамента Восточно-Шебурской площади (Западная Сибирь) // Уральская минералогическая школа – 2010. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010б. С. 76–79.

Ивановский А.Л., Швейкин Г.П. Квантовая химия в материаловедении. Неметаллические тугоплавкие соединения и неметаллическая керамика. Екатеринбург: Изд-во Екатеринбург, 2000. 179 с.

Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел. М.: Атомиздат, 1970. 240 с.

Клява Я.Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зинатне, 1988. 320 с.

Конилов А.Н., Романенко И.М., Филиппов М.Н., Петров Д.Б. Возможности геохронологии монацитов Th-U-Pb методом по данным рентгеноспектрального микроанализа // Тезисы докладов Всероссийской конференции Аналитика России-2004. Москва, 2004. С. 265–266.

Кориш Е.Х. U-Th-Pb датирование монацитов из чёрных сланцев КМА (Курская магнитная аномалия) по результатам рентгеноспектрального микроанализа // Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар: КГУ, 2008. С. 156.

Кориш Е.Х., Пилюгин С.М. Редкоземельные фосфаты, силикаты, карбонаты в высокоуглеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) и датирование возраста метаморфизма по монацитам «In situ» // Материалы XIII международного научного симпозиума «Проблемы геологии и освоения недр». Томск, 2009. С. 73–75.

Коровко А.В., Калеганов Б.А. Новые данные по абсолютному возрасту интрузивных пород Мурзинской и Режевской зон (Средний Урал) // Ежегодник-1988. Свердловск: ИГГ УрО АН СССР, 1989. С. 112–113.

Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.

Краснобаев А.А., Беа Ф., Ферштатер Г.Б., Монтеро П. Полихронность цирконов габброидов Платиноносного пояса Урала и проблема докембрия Тагильского мегасинклинория // Доклады АН, 2007. Т. 413. № 6. С. 785–790.

Краснобаев А.А., Беа Ф., Ферштатер Г.Б., Монтеро П. Цирконовая геохронология Мурзинского метаморфического комплекса (Средний Урал) // Доклады АН, 2005. Т. 404. № 3. С. 407–410.

Краснобаев А.А., Беа Ф., Ферштатер Г.Б., Монтеро П. Цирконы и проблема докембрия в Главном гранитном поясе Урала (Кожубаевский метаморфический комплекс) // Доклады АН, 2006. Т. 408. № 3. С. 370–374.

Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.

Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Ларионов А.Н., Нехорошева А.Г., Бережная Н.Г. Полигенно-полихронная цирконология и проблема возраста Барангуловского габброгранитного комплекса // Доклады АН, 2007. Т. 416. № 2. С. 241–246.

Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Родионов Н.В., Нехорошева А.Г., Кисеева К.Н. Ахмеровский гранитный массив – представитель мезопротерозойского интрузивного магматизма на Южном Урале // Доклады АН, 2008. Т. 418. № 2. С. 241–246.

Краснобаев А.А., Кузнецов Г.П., Давыдов В.А. Возраст и происхождение гнейсов Челябинского комплекса // Доклады АН, 1998. Т. 360. № 3. С. 386–389.

Краснобаев А.А., Русин А.И., Русин И.А. Цирконология лерцолитов (массив Узянский Крака, Южный Урал) // Доклады АН, 2009. Т. 425. № 5. С. 656–659.

Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Беа Ф., Монтеро П. Полигенные цирконы Адуйского батолита (Средний Урал) // Доклады АН, 2006. Т. 410. № 2. С. 244–250.

Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Бушарина С.В. Цирконология дунитов Южного Урала (Сахаринский, Восточно-Хабарнинский массивы) // Доклады АН, 2009. Т. 426. № 4. С. 523–527.

Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Степанов А.И., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П. Петрология и рубидий-стронциевая геохронология Бердяушского массива рапакиви (южный Урал) // Известия АН СССР. Серия геологическая, 1981. № 1. С. 21–37.

Краснобаев А.А., Чередниченко Н.В. Цирконовая геохронология метаморфических пород Марииновского комплекса (Южный Урал) // Доклады АН, 2005. Т. 404. № 4. С. 532–536.

Краснобаев А.А., Чувашов Б.И., Бушарина С.В. Цирконология гранит-порфиров восточного склона Среднего Урала // Доклады АН, 2008. Т. 422. № 3. С. 354–358.

Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 408 с.

Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Маслов А.В. Sr-изотопная характеристика и Pb-Pb-возраст известняков бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал) // Доклады АН, 2003. Т. 391. № 6. С. 794–798.

Куклин Н.В., Бондарева Т.И., Мусатова Э.И. Результаты обобщения геологических материалов по месторождениям цветных и редких металлов Урала. Ч. VIII. Редкие металлы (Be, Li, Rb, Cs, Nb, Ta, Zr, TR). Свердловск: УГУ, 1956.

Куклин Н.В., Бондарева Т.К, Олерская Р.С, Сазонов В.Н. Карта пегматитовых полей (гранитного типа) Урала в масштабе 1:1000000 (на территории деятельности Уральского геологического управления). Свердловск: УГУ, 1960.

Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. М.: Наука, 1988. 175 с.

Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979. 296 с.

Ленных В.И. Метаморфические комплексы западного склона Урала // Доордовикская история Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 3–40.

Лиханов И.И., Козлов П.С., Полянский О.П., Попов Н.В., Ревердатто В.В., Травин А.В., Вершинин А.Е. Неопротерозойский возраст коллизионного метаморфизма в Заангарье Енисейского кряжа (по ^{40}Ar-^{39}Ar данным) // Доклады АН, 2007. Т. 412. № 6. С. 799–803.

Лиханов И.И., Ревердатто В.В., Козлов П.С., Попов Н.П. Кианит-силлиманитовый метаморфизм докембрийских комплексов Заангарья Енисейского кряжа // Геология и геофизика, 2009. Т. 50. № 12. С. 1335–1356.

Львов Б.К. Петрология, минералогия и геохимия гранитоидов Кочкарского района (Ю. Урал). Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. 164 с.

Ляхович В.В. Акцессорные минералы горных пород. М.: Недра, 1979. 296 с.

Малич К.Н., Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л. Архейский U–Pb-изотопный возраст циркона дунитов Нижне-Тагильского массива (Платиноносный пояс Урала) // Доклады АН, 2009. Т. 427. № 1. С. 101–105.

Мурзин В.В. Типы золотого оруденения в альпинотипных гипербазитах Урала и проблемы их генезиса // Металлогения древних и современных океанов – 2009. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 119–123.

Мурзин В.В., Варламов Д.А., Попов В.А., Ерохин Ю.В., Рахов Е.В. Минералого-геохимические особенности золото-редкометально-редкоземельной минерализации хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал) // Уральский минералогический сборник. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. № 13. С. 123–145.

Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. 347 с.

Осипова Т.А., Горожанин В.М., Гольцман Ю.В., Виноградов В.И., Буякайте М.И. Sm–Nd- и Rb–Sr-датирование высокобарических метагранитов в Восточно-Уральском поднятии (Южный Урал) // Доклады АН, 2006. Т. 406. № 4. С. 528–532.

Осипова Т.А., Каллистов Г.А., Травин А.В., Дриль С.И. Первые данные о мезозойских гранитоидах в составе Челябинского плутонга (Южный Урал) // Литосфера, 2010. № 4. С. 163–169.

Осипова Т.А., Тевелев Ал.В., Попов В.С., Беляцкий Б.В. Sm-Nd и Rb-Sr возраст габброидных пород в Джабыкском батолите (Южный Урал) // Доклады АН, 2008. Т. 418. № 5. С. 670–675.

Петров Г.А., Ронкин Ю.Л., Маегов В.И., Тристан Н.И., Маслов А.В., Пушкарев Е.В., Лепихина О.П. Новые данные о составе и возрасте комплексов основания Тагильской островодужной системы // Доклады АН, 2010. Т. 432. № 4. С. 499–505.

Петров Д.Б. Рентгеноспектральное определение тория, урана и свинца в акцессорных минералах // Автореф. дисс. канд. техн. наук. М.: ГТУ МИСИ, 2007. 22 с.

Пилюгин С.М., Муханова А.А. U-Th-Pb датирование монацитов из метапелитовых гранулитов Воронежского кристаллического массива по результатам рентгеноспектрального микроанализа // Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар: КГУ, 2008. С. 171.

Поляков В.О., Баженова Л.Ф. К минералогии акцессорных редкоземельных фосфатов Ильменских гор // Минералогические исследования эндогенных месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. С. 37–43.

Попов В.А., Попова В.И. Минералогия пегматитов Ильменских гор. Минералогический аьманах. Вып. 9. М.: Экост, 2006. 151 с.

Попов В.С., Беляцкий Б.В. Sm-Nd-возраст дунит-клинопироксенит-тылаитовой ассоциации Кытлымского массива, Платиноносный пояс Урала // Доклады АН, 2006. Т. 409. № 1. С. 104–109.

Попов В.С., Богатов В.И., Журавлев Д.З. Источники гранитных магм и формирование земной коры Среднего и Южного Урала: Sm–Nd и Rb–Sr изотопные данные // Петрология, 2002. Т. 10. № 4. С. 389–410.

Попов В.С., Богатов В.И., Петрова А.Ю., Беляцкий Б.В. Возраст и возможные источники гранитов Мурзинско-Адуйского блока, Средний Урал: Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные // Литосфера, 2003. № 4. С. 3–18.

Попов В.С., Тевелев Ал.В., Беляцкий Б.В., Богатов В.И., Осипова Т.А. Изотопный Rb-Sr возраст Неплюевского плутона и близлежащих интрузивных тел (Южный Урал) // Доклады АН, 2003. Т. 391. № 1. С. 89–94.

Попова В.И., Губин В.А., Муфтахов В.А., Чурин Е.И. Морфология, состав и парагенезисы монацита в пегматитах адуйского массива // Материалы V Всероссийского совещания. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 250–252.

Попова В.И., Губин В.А., Попов В.А., Баженова Л.Ф. К характеристике некоторых акцессорных минералов пегматитов Зенковского и Адуйского гранитных массивов // Материалы к минералогии рудных районов Урала. Свердловск: УрО РАН, 1988. С. 67–73.

Попова В.И., Попов В.А., Канонеров А.А. Мурзинка: Алабашское пегматитовое поле. Минералогический альманах. Т. 5. М.: Экост, 2002. 128 с.

Попова В.И., Попов В.А., Поляков В.О., Щербакова Е.П. Пегматиты Ильменских гор. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. 48 с.

Попова В.И., Хиллер В.В., Ерохин Ю.В., Попов В.А. Монациты поздних гранитных пегматитов Ильменских гор: химическое датирование возраста зонально-секториальных кристаллов // Новые данные о минералах. М., 2010. № 45. С. 72–78.

Попова В.И., Чурин Е.И. Зональность и секториальность состава монацита-(Ce) гранитных пегматитов Среднего и Южного Урала // Записки РМО, 2009. Ч. 138. Вып. 5. С. 77–90.

Прибавкин С.В., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Пушкарев Е.В. Возрастные отношения Шабровского гранитного массива и одноименного месторождения тальк-магнезитового камня: данные U-Pb и K-Ar-датирования // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Пермь: ПермГУ, 2010. Вып. 13. С. 149–154.

Прибавкин С.В., Ронкин Ю.Л., Травин А.В., Пономарчук В.А. Новые данные о возрасте лампроит-лампрофирового магматизма Урала // Доклады АН, 2007. Т. 412. № 5. С. 682–684.

Пучков В.Н., Розен О.М., Журавлев Д.З., Бибикова Е.В. Контаминация вулканитов силура Тагильской синформы докембрийскими цирконами // Доклады АН, 2006. Т. 411. № 6. С. 794–797.

Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.:Мир, 1970. 558 с.

Рассказов С.В., Брандт С.Б., Брантд Н.С., Иванов А.В. Радиоизотопная геология в задачах и примерах. Новосибирск: Гео, 2005. 268 с.

Романенко И.М., Муханова А.А., Петров Д.Б, Конилов А.Н. Методика датирования минералов горных пород и руд с помощью рентгеноспектрального микроанализа // Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар: КГУ, 2008. С. 175.

Ронкин Ю.Л., Гражданкин Д.В., Маслов А.В., Мизнес Г.А., Матуков Д.И., Крупенин М.Т., Петров Г.А., Лепихина О.П., Корнилова А.Ю. U-Pb (SHRIMP-II)-возраст цирконов из пепловых туфов чернокаменской свиты сылвицкой серии венда (Средний Урал) // Доклады АН, 2006. Т. 411. № 3. С. 354–359.

Ронкин Ю.Л., Маслов А.В., Казак А.П., Матуков Д.И., Лепихина О.П. Граница нижнего и среднего рифея на Южном Урале: новые изотопные U–Pb SHRIMP-II ограничения // Доклады АН, 2007. Т. 415. № 3. С. 370–376.

Ронкин Ю.Л., Маслов А.В., Петров Г.А., Матуков Д.И., Суслов С.Б., Синдерн С., Крамм У., Лепихина О.П. In situ U–Pb (Shrimp)-датирование цирконов граносиенитов Троицкого массива (Кваркушско-Каменногорский мегантиклинорий, Средний Урал) // Доклады АН, 2007. Т. 412. № 1. С. 87–92.

Рыжков М.В., Доценко В.П., Батезат О.Ю., Ефрюшина Н.П., Губанов В.А. Электронное строение фтороборатов, активированных редкоземельными элементами // ЖСХ, 1991. Т. 32. № 5. С. 9–16.

Рыжков М.В., Доценко В.П., Ефрюшина Н.П., Губанов В.А. Оптические свойства и электронное строение европия и самария в флюоборите // Оптика и спектроскопия, 1991. Т. 70. Вып. 2. С. 466–468.

Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // ЖСХ, 1998. Т. 39. № 6. С. 1134–1139.

Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Поротников А.В., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Электронное строение примесного центра урана в цирконе // ЖСХ, 2008. Т. 49. № 2. С. 215–220.

Савко К.А. Зональность минералов и прогрессивные метаморфические реакции в среднетемпературных метапелитах воронцовской серии (Воронежский кристаллический массив) // Известия АН СССР, сер. геол., 1990. № 11. С. 79–87.

Савко К.А. Низкотемпературные породы в метаморфической зональности воронцовской серии ВКМ // Геология и геофизика, 1994. № 3. С. 50–59.

Савко К.А., Бочаров В.Л. Петрохимия габбродолеритов восточной части Воронежского кристаллического массива // Известия вузов, геология и разведка, 1988. № 7. С. 42–51.

Савко К.А., Герасимов Ю.В. Петрология и геоспидометрия метаморфических пород востока Воронежского кристаллического массива // Труды НИИГ ВГУ, Воронеж, 2002. Вып. 8. 131 с.

Савко К.А, Кориш Е.Х., Пилюгин С.М. Редкоземельная минерализация в чёрных сланцах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) и датирование возраста метаморфизма по монацитам «In situ» // Вестник ВГУ, серия «Геология», 2008. № 1. С. 47–64.

Савко К.А., Самсонов А.В., Базиков Н.С. Метатерригенные породы воронцовской серии воронежского кристаллического массива: геохимия, особенности формирования и источники сноса // Вестник ВГУ, серия «Геология», 2011. № 1. С. 70–94.

Савко К.А., Самсонов А.В., Пилюгин С.М., Сальникова Е.Б., Артеменко Г.В. Новые данные о возрасте гранулитового метаморфизма Курско-Бесединского блока Воронежского кристаллического массива // Вестник ВГУ, серия «Геология», 2009. № 1. С. 84–93.

Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.

Смирнов В.Н., Иванов К.С., Краснобаев А.А., Бушляков И.Н., Калеганов Б.А. Результаты K-Ar датирования Адуйского гранитного массива (восточный склон Среднего Урала) // Литосфера, 2006. № 2. С. 148–156.

Смирнов В.Н., Иванов К.С., Ронкин Ю.Л. Результаты K-Ar и Rb-Sr датирования Малышевского лейкогранитного массива (восточный склон Среднего Урала) // Доклады АН, 2005. Т. 405. № 1. С. 108–112.

Соболь И.М. Метод Монте-Карло. М.: Наука, 1985. 76 с.

Соболев А.С. Развитие магниторезонансных методов исследования и контроля парамагнитных гетерогенных объектов // Тезисы Международной научной конференции по спектроскопии и кристаллохимии минералов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 100–103.

Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В. Радикалы SiO_2^-, SiO_3^- и SiO_4^{5-} в структуре $ZrSiO_4$ по данным ЭПР // ЖСХ, 1974. Т. 15. № 2. С. 217–221.

Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин В.И. Профили распределения атомов переходных металлов, имплантированных в матрицу диоксида титана при средних энергиях // Ж. технической физики, 2008. Т. 78. № 8. С. 112–115.

Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б. Особенности профилей распределения по глубине ионов металлов, имплантированных в диэлектрик при низких энергиях // ФТТ, 2001. Т. 43. № 4. С. 733–738.

Таран М.Н. Исследование природы окраски ювелирных цирконов // Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев: Наукова Думка, 1979. С. 50–56.

Таращан А. Люминесценция минералов. Киев: Наукова Думка, 1978. 296 с.

Тевелев А.В., Кошелева И.А., Попов В.С., Кузнецов И.Е., Осипова Т.А., Правикова Н.В., Вострецова Е.С., Густова А.С. Палеозоиды зоны сочленения Восточного Урала и Зауралья. Труды лаб. Геологии складчатых поясов МГУ (вып. 4). М.: Геологический ф-т МГУ, 2006. 300 с.

Тихомирова Н.Н., Воеводский В.В. Метод анализа формы линий электронного парамагнитного резонанса // Оптика и спектроскопия, 1959. Т. 7. № 6. С. 829–832.

Уилкинсон Г.Р. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов. В кн.: Применение спектров комбинационного рассеяния. Пер. с англ. / Под ред. А. Андерсона. М.: Мир, 1977. С. 408–578.

Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

Урусов В.С., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов – современные достижения и возможности // Сборник «Проблемы кристаллологии». М.: ГЕОС, 1999. Вып. 5. С. 228–266.

Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: МГУ, 1987. 275 с.

Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.

Ферштатер Г.Б. Структурно-формационная зональность Урала и магматизм // Геотектоника, 1992. № 6. С. 3–17.

Ферштатер Г.Б., Гердес А., Смирнов В.Н. Возраст и история формирования Адуйского гранитного массива // Ежегодник-2002. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 146–150.

Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Беа Ф., Монтеро П., Левин В.Я., Холоднов В.В. Изотопно-геохимические особенности и возраст цирконов из дунитов уральских массивов Платиноносного типа, петрогенетические следствия // Петрология, 2009. Т. 17. № 5. С. 539–558.

Фишер И.З. Применение метода Монте-Карло в статистической физике // Успехи физических наук, 1959. Т. 69. № 3. С. 349–369.

Фор Г. Основы изотопной геологии / Пер. с англ. И.М. Горохова, Ю.А. Шуколюкова. М.: Мир, 1989. 589 с.

Хиллер. В.В. Количественный химический анализ монацитов на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 // Ежегодник-2008 г. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2008. Вып. 156. С. 344–349.

Хиллер В.В. Состав, кристаллохимия, эволюция U-Th-Pb-системы ряда минералов-геохронометров по данным экспериментального исследования и компьютерного моделирования. Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. 23 с.

Хиллер В.В., Ерохин Ю.В. Разработка методики анализа монацитов на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 (Cameca) // Материалы Всероссийской научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс: ИМин УрО РАН, 2009а. С. 288–290.

Хиллер В.В., Ерохин Ю.В. Химическое датирование уранинита из гранитоидов фундамента Шаимского района (Западная Сибирь) // XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел. Тезисы докладов. Черноголовка: ИПТМ РАН, 2009б. С. 74.

Чернышов Н.М., Баянова Т.Б., Альбеков А.Ю., Левкович Н.В. Новые данные о возрасте габбро-долеритовых интрузивов трапповой формации Хоперского мегаблока ВКМ // Доклады АН, 2001. Т. 380. № 5. С. 661–663.

Чернышов Н.М., Пономаренко А.Н., Бартницкий Е.Н. Новые данные о возрасте никеленосных дифференцированных плутонов Воронежского кристаллического массива // Доклады АН УССР, 1990. Сер. Б. № 6. С. 11–19.

Шацкий В.С., Смирнов В.А., Ягоутц Э., Козьменко О.А., Куренков С.А. Новые данные о возрасте эклогитов Полярного Урала // Доклады АН, 2000. Т. 371. № 4. С. 519–523.

Шацкий В.С., Ягоутц Э., Козьменко О.А. Sm-Nd-датирование высокобарического метаморфизма Максютовского комплекса (Южный Урал) // Доклады АН, 1997. Т. 352. № 6. С. 812–815.

Шеин И.Р., Банников В.В., Ивановский А.Л. Влияние примесей замещения (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni) на электронные и магнитные свойства циркона по данным первопринципных расчетов // ФТТ. 2011 – в печати.

Шеин И.Р., Ивановский А.Л. Зонная структура и параметры упругости циркона по данным ab initio расчетов // ЖСХ. 2011 – в печати.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Спектроскопические исследования и компьютерное моделирование радиационного разупорядочения и рекристаллизации циркона // Геология Урала и сопредельных территорий. Сборник научных трудов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. 482 с.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Вотяков К.С., Ивановский А.Л. Электронная структура и природа собственной окраски кристаллического и слабометамиктизированного циркона (по данным квантовохимических расчетов) // Ежегодник-2004. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2005. Вып. 152. С. 433–443.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Ивановский А.Л. Методические аспекты квантовохимического моделирования электронного строения циркона и кварца как продукта его радиационной метамиктизации // Ежегодник-2003. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2004. Вып 151. С. 296–306.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Кузнецов М.В., Ивановский А.Л. Влияние радиационных дефектов на электронную структуру циркона по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Ж. структурной химии, 2010. Т. 51. № 4. С. 687–682.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Поротников А.В. Локальная структура примесных центров редкоземельных и радиоактивных элементов в цирконе по данным компьютерного моделирования // Ежегодник-2005. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2006. Вып 153. С. 287–296.

Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л. Моделирование атомной и электронной структуры радиационных повреждений в цирконе // Материалы международного семинара «Структура и разнообразие минерального мира». Сыктывкар, 2008. С. 51–53.

Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Быков Н.В., Вотяков С.Л. Квантово-химические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров. Миасс: Изд-во Института минералогии УрО РАН. 2000. 100 с.

Шардакова Г.Ю., Шагалов Е.С., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Попова О.Ю. Rb-Sr-возраст и геохимия интрузивных гранитоидов Уфалейской зоны (Южный Урал) // Доклады АН, 2005. Т. 405. № 6. С. 799–803.

Щипанский А.А., Самсонов А.В., Петрова А.Ю., Ларионова Ю.О. Геодинамика восточной окраины Сарматии в палеопротерозое // Геотектоника, 2007. № 1. С. 43–70.

Adachi H. Relativistic molecular orbital theory in the Dirac-Slater model // Technol. Reports Osaka Univ., 1977. V. 27 (1364-1393). P. 569–576.

Adelstein N., Mun B.S., Ray H.L., Ross P.N., Neaton J.B., De Jonghe L.C. Structure and electronic properties of cerium orthophosphate: Theory and experiment // Phys. Rev. B., 2011. V. 83. P. 205–214.

Akhtar M.J., Waseem S. Atomistic simulation study of zircon // Chem. Phys. 2001. V. 274. P. 109–120.

Alexandre P., Kyser T.K. Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits // Canad. Miner., 2005. V. 43. P. 1005–1017.

Allegre C.J. Isotope Geology. UK: Cambridge University Press, 2008. 512 p.

Anderson E.B., Burakov B.E., Pazukhin E.M. High-uranium zircon from «Chernobyl Lavas» // Radiochim. Acta., 1993. V. 60. P. 149–151.

Asami M., Suzuki K., Grew E.S. Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, E. Antarctica: evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma // Precam. Res., 2002. V. 114. P. 249–275.

Asami M., Suzuki K., Grew E.S. Monazite and zircon dating by the chemical Th-U-total Pb isochron method (CHIME) from Alasheyev Bight to the Sшr Rondane Mountains, Antarctica: a reconnaissance study of the Mozambique Suture in eastern Queen Maud Land // J. Geol., 2005. V. 113. P. 59–82.

Averill F.V., Ellis D.E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to $FeCl_4J$ // Chem. Phys., 1977. V. 59. P. 6412–6418.

Balan E., Mauri F., Muller J.-P., Calas G. First principles study of water adsorption on the (100) surface of zircon: Implications for zircon dissolution // Amer. Miner., 2001. V. 86. P. 910–914.

Balan E., Mauri F., Pickard C.J., Farnan I., Calas G. The aperiodic states of zircon: an ab initio molecular dynamics study // Amer. Miner., 2003. V. 88. P. 1769–1777.

Baldwin J.A., Bowring S.A., Williams M.L., Mahan K.H. Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study // Lithos, 2006. V. 88. P. 173–200.

Barnes J.D., Selverstone J., Sharp Z.D. Interactions between serpentinite devolatilization, metasomatism and strike-slip strain localization during deep-crustal shearing in the Eastern Alps // J. Metamorphic Geol., 2004. V. 22. P. 283–300.

Barr T.L. Recent advances in X-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides // J. Vac. Sci. Technol. A., 1991. V. 9. P. 1793–1805.

Bayer G. Thermal expansion of ABO_4 compounds with zircon and scheelite structures // J. Less. Common Metals, 1972. V. 26. P. 255–262.

Be Mezeme E., Faure M., Cocherie A., Chen Y. In situ chemical dating of tectonothermal events in the French Variscan Belt // Terra Nova, 2005. V. 17. P. 420–426.

Be Mezeme E., Cocherie A., Faure M., Legendre O., Rossi Ph. Electron microprobe monazite geochronology of magmatic events: Examples from Variscan migmatites and granitoids, Massif Central, France // Lithos, 2006. V. 88. P. 276–288.

Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts // J. Petrol., 1996. V. 37. P. 21–552.

Bea F., Fershtater G.B., Montero P., Smirnov V.N., Molina J.F. Deformation-driven differentiation of granitic magma: The Stepninsk pluton of the Uralides, Russia // Lithos, 2005. V. 81. P. 209–233.

Beall G.W., Boatner L.A., Mullica D.F., Milligan W.O. The Structure of Cerium Orthophosphate, a Synthetic Analogue of Monazite // +Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1981.V. 43. P. 101–105.

Begun G.M., Beall G.W., Boatner L.A., Gregor W.J. Raman // J. Spectrosc., 1981. V. 11. 273 p.

Berman R.M. The role of lead and excess oxygen in uraninite // Amer. Miner., 1957. V. 42. P. 705–731.

Berry R.F., Holm O.H., Steele D.A. Chemical U–Th–Pb monazite dating and the Proterozoic history of King Island, southeast Australia // Austral. J. Earth Sci., 2005. V. 52. P. 461–471.

Bhowmik S.K., Sarbadhikari A.B., Spiering B., Raith M.M. Mesoproterozoic Reworking of Palaeoproterozoic Ultrahigh-temperature Granulites in the Central Indian Tectonic Zone and its Implications // J. Petrol., 2005. V. 46. № 6. P. 1085–1119.

Biermeier C., Stuwe K., Foster D.A., Finger F. Thermal evolution of the Redbank thrust system, Australia: geochronological and phase-equilibrium constraints // Tectonics, 2003. V. 22. N. 1. P. 1–23.

Biersack J.P., Eckstein W. Sputtering Studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP // J. Phys. D: Appl. Phys., 1984. V. A34. P. 73–94.

Blumenthal W.B. The Chemical Behavior of Zirconium Van Nostrand, Princeton. 1958. P. 201–219.

Boatner L.A. Sinthesis, structure and properties of monazite, pretulite and xenotime // In: Phosphates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002. V. 48. P. 87–122.

Boggs K., Kamo S., Moore J., Simony P. A monazite-forming reaction, CHIME U-Pb ages and the choice of background for analyzing Pb // J. Czech Geol. Soc., 2003. V. 48. P. 1–2.

Borisov O.V., Mao X.L., Russo R.E. Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochimica Acta, 2000. Part B. P. 1693–1704.

Bowles J.F.W. Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses // Chem. Geol., 1990. V. 83. P. 47–53.

Braun I., Montel J.M., Nicollet C. Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India // Chem. Geol., 1998. V. 146. P. 65–85.

Bregiroux D., Terra O., Audubert F., Dacheux N., Serin V., Podor R., Bernache-Assollant D. Solid state synthesis of monazite-type compounds containing tetravalent elements // Inorg. Chem., 2007. V. 46. № 24. P. 10372–10382.

Breiter K., Forster H.-J, Skoda R. Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: the Podlesi granite system, Czech Republic // Lithos, 2006. V. 88. P. 15–34.

Budzyn B., Michalik M., Malata T., Poprawa P. Low temperature metamorphic event recorded in the gneiss and granulite pebbles from the Silesian Unit (Western Outer Carpathians, S. Poland) // Geoph. Res. Abst., 2006. V. 8. 150 p.

Burakov B.E. A study of high-uranium technogeneous zircon (Zr,U)SiO_4 from Chernobyl "lavas" in connection with the problem of creating a crystalline matrix for high-level waste disposal // Proc. Safe Waste, 1993. V. 2. P. 19–33.

Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996. V. 412. P. 33–39.

Burakov B.E., Yagovkina M.A., Zamoryanskaya M.V., Petrova M.A., Domracheva Y.V., Kolesnikova E.V., Nikolaeva L.D., Garbuzov V.M., Kitsay A.A., Zirlin V.A. Behavior of actinide host-phases under self-irradiation: zircon, pyrochlore, monazite and cubic zirconia doped with Pu-238 // Miner. Advanced Mater. I, 2008. P. 209–217.

Burns P.C. The crystal chemistry of uranium. In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, 1999. V. 38. P. 23–90.

Cameron-Shiman M. Electron microprobe study of uranium minerals and its application to some Canadian deposits // Unpublished Ph.D. Thesis, Edmonton University, Ont., Dissertation, 1978.

Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Phys. Rev. Lett., 1985. V. 55. P. 2471–2474.

Caruba R., Iacconi P. Les zircons des pegmatites de Narssвrssuk (Groлnland) – L'eau et les groupements OH dans les zircons mйtamictes // Chem. Geol., 1983. V. 38. P. 75–92.

Casillas R., Nagy G., Panto G., Brandle J., Forizs I. Occurrence of Th, U, Y, Zr, and REE-bearing accessory minerals in late-Variscan granitic rocks from the Sierra de Guadarrama (Spain) // Eur. J. Miner., 1995. V. 7. P. 989–1006.

Castaing, R. Application des sondes electroniques Ii une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Paris University, Paris, France, 1951.

Catlow C.R.A. library: http://www.ri.ac.uk/DFRL/research_pages/resources/Potential_database/O/index.html.

Charoy B., Pollard P.J. Albite-rich, silica-depleted metasomatic rocks at Emuford, northeast Queensland: mineralogical, geochemical, and fluid inclusion constraints on hydrothermal evolution and tin mineralization // Econ. Geol., 1989. V. 84. P. 1850–1874.

Cherniak D.J., Pyle J., Rakovan J. Synthesis of REE and Y phosphates by Pb-free flux methods and their utilization as standards for electron microprobe analysis and in design of monazite chemical U-Th-Pb dating protocol // Amer. Miner., 2004. V. 89. P. 1533–1539.

Cherniak D.J., Watson E.B. Diffusion in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington: The Mineralogical Society of America, 2003. V.53, P.113–143.

Cherniak D.J., Pyle J.M. The diffusion in monazite // Chem. Geol., 2008. V. 256. Iss. 1–2. P. 52–61.

Cherniak D.J., Watson E.B., Harrison T.M., Grove M. Pb diffusion in monazite: a progress report on a combined RBS/SIMS study // EOS Transc. Amer. Geophys. Union., 2000. V. 81. 525 p.

Cherniak D.J., Watson E.B., Grove M., Harrison T.M. Pb diffusion in monazite: a combined RBS/SIMS study // Geoch. Cosmoch. Acta, 2004. V. 68. P. 829–840.

Claridge R.F.C., Lees N.S., Tennant W.C., Walsby C.J. Oxigening-hole centers in X-irradiated zircon: 10 K EPR studies // J. Phys.: Condens. Matter., 2000. V. 12. P. 1431–1440.

Clark C., Mumm A.S. Timing and nature of fluid flow and alteration during Mesoproterozoic shear zone formation, Olary Domain, S. Australia // J. Metam. Geol., 2005. V. 23. P. 147–164.

Cocherie A., Albarede F. An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite // Geochim. Cosmoch. Acta, 2001. V. 65. № 24. P. 4509–4522.

Cocherie A., Legendre O. Potential minerals for determining U–Th–Pb chemical age using electron microprobe // Lithos, 2007. V. 93. P. 288–309.

Cocherie A., Legendre O., Peucat L.L., Kouamelan A.N. Geochronology of polygenetic monazites constrained by in situ electron microprobe Th–U–total lead determination: Implications for lead behavior in monazite // Geochim. Cosmoch. Acta, 1998. V. 62. P. 2475–2497.

Cocherie A., Mezeme E., Legendre O., Fanning C.M., Faure M., Rossi P. Electron-microprobe dating as a tool for determining the closure of Th-U-Pb systems in migmatitic monazites // Amer. Miner., 2005. V. 90. P. 607–618.

Copeland P., Parrish R.R., Harrison T.M. Identification of inherited radiogenic Pb in monazite and its implication for U-Pb systematics // Nature, 1988. V. 333. P. 760–763.

Correcher V., Garcia-Guinea J., Robredo L.M., Sanchez-Mucoz L. Spectra luminescence characterization of metamictization in a Brazilian zircon megacryst // Radiation Measurements. 2007. doi:10.1016/j.radmeas.2007.10.041

Cressey G., Wall F., Cressey B.A. Differential REE uptake by sector growth of monazite // Miner. Mag., 1999. V. 63. P. 813–828.

Crocombette J.-P. Theoretical study of point defects in crystalline zircon // Phys. Chem. Miner., 1999. V. 27. P. 138–-143.

Crocombette J.-P., Ghaleb D. Modeling the structure of zircon ($ZrSiO_4$): empirical potentials, ab initio electronic structure // J. Nucl. Mater., 1998. V. 3. P. 282–286.

Crocombette J.-P., Ghaleb D. Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium-doped zircon // J. Nucl. Mater., 2001. V. 295. P. 167–178.

Cromwell E.F., Arrowsmith P. Fractionation effects in laser ablation inductively couples plasma mass spectrometry // Appl. Spectrosc., 1995. V. 49. P. 1652–1660.

Crowley J.L., Ghent E.D. An electron microprobe study of the U–Th–Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization // Chem. Geol., 1999. V. 157. P. 85–302.

Cuney M., Friedrich M. Physicochemical and crystal-chemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids: implications for uranium metallogenesis // Bull. Min., 1987. V. 110. P. 235–247.

Da Silva L.F., Ganduglia M.V., Sauer J., Bayer V., Kresse G. Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria // Phys. Rev. B., 2007. V. 75 (4). P. 045121 (10).

Dahl P.S., Hamilton M.A., Jercinovic M.J., Terry M.P., Williams M.L., Frei R. Comparative isotopic and chemical geochronometry of monazite, with implications for U-Th-Pb dating by electron microprobe: An example from metamorphic rocks of the eastern Wyoming Craton (U.S.A.) // Amer. Miner., 2005. V. 90. P. 619–638.

Dahl P.S., Terry M.P., Jercinovic M.J., Williams M.L., Hamilton M.A., Foland K.A., Clement S.M., Dawson P., Hargreave M.M., Wilkinson G.R. The vibrational spectrum of zircon ($ZrSiO_4$) // J. Phys. C: Solid State Phys., 1971. V. 4. P. 240–256.

Deditius A.P., Utsunomiya S., Ewing R.C. Alteration of coffinite ($USiO_4$) under reducing and oxidizing conditions // Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2007. V. 985. 0985-NN01-08.

Demiray T., Nath D.K., Hammel F. Zircon-vanadium blue pigment // J. Amer. Ceram. Soc., 1970. V. 53. P. 1–4.

Devanathan R., Weber W.J., Boatner L.A. Response of zircon to electron and Ne+ irradiation // Phase Transformations and Systems Driven Far from Equilibrium. Eds.: Atzmon M., Bellon P., Trivedi R., 1998. V. 481. P. 419–424.

Dick B.G., Overhauser A.W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // Phys. Rev., 1958. V. 112. P. 90–103.

Dickin A.P. Radiogenic Isotope Geology. UK: Cambridge University Press, 2005. 492 p.

Dobmeier C., Simmat R. Post-Grenvillean transpression in the Chilka Lake area, E. Ghats Belt implications for the geological evolution of peninsular India // Precam. Res., 2002. V. 113. P. 243–268.

Dodson M.H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems // Contrib. Miner. Petrol., 1973. V. 40. P. 259–274.

Dollase W.A. Optimum distance model of relaxation around substitutional defects // Phys. Chem. Miner., 1980. V. 6. P. 295–304.

Du J., Davanathan R., Renй C.L., Weber W.J. First-principles calculations of the electronic structure, phase transition and properties of $ZrSiO_4$ polymorphs // Comput. Theor. Chem., 2011. in press.

Echtler H.P., Ivanov K.S., Ronkin Y.L., Karsten L.A., Hetzel R., Noskov A.G. The tectono-metamorphic evolution of gneiss complexes in the Middle Urals, Russia: a reapprisal // Tectonophysics, 1997. V. 276. P. 229–251.

Eckstein W. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 42 p.

Ellis D.E., Painter G.S. Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials // Phys. Rev. B 2., 1970. Iss. 8–15. P. 2887–2898.

Enami M., Suzuki K., Zhai M. The chemical Th-U-total Pb isochron ages of Jiaodong and Jiaonan metamorphic rocks in the Shandong Peninsula, E. China // Island Arc., 1993. V. 2. P. 104–113.

Evins L.Z., Jensen K.A., Ewing R.C. Uraninite recrystallization and Pb loss in the Oklo and Bangombe natural fission reactors, Gabon // Geoch. Cosmoch. Acta, 2005. V. 69. N. 6. P. 1589–1606.

Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin, 2003. V. 53. P. 387–425.

Fabris S., Gironcoli S., Baroni S., Vicario G., Balducci G. Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria // Phys. Rev., 2005. B 71 (4). P. 041102 (4).

Farges F. The structure of metamict zircon: A temperature-dependent EXAFS study // Phys. Chem. Minerals, 1994. V. 20. P. 504–514.

Farges F., Calas G. Structural analyses of radiation damage in zircon and thorite: an X-ray absorption spectroscopic study // Amer. Miner., 1991. V. 76. P. 60–73.

Farnan I. Si-29 NNR characterization of the crystalline-amorphous transition in $ZrSiO_4$ // Phase Transitions, 1999. V. 69. P. 47–60.

Farnan I., Balan E., Pickard C.J., Mauri F. The effect of radiation damage on local structure in crystalline $ZrSiO_4$: Investigating the 29Si NMR response to pressure in zircon and reidite // Amer. Miner., 2003. V. 88. P. 1663–1667.

Farnan I., Salje E.K.H. The degree and nature if radiation damage in zircon observed by ^{29}Si nuclear magnetic resonance // J. Phys. D: Appl. Phys., 2001. V. 89. P. 2084–2090.

Fayek M., Janeczek J., Ewing R.C. Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada // Appl. Geochem., 1997. V. 12. P. 549–565.

Feely M., McCabe E., Williams C.T. U-, Th- and REE bearing accessory minerals in a high heat production leucogranite within the Galway Granite, western Ireland // Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, 1989. V. 98. P. B27–B32.

Feenstra A., Petrakakis K., Rhede D. Multi-stage carboniferous-alpine high-P metamorphism in northern Samos (Greece): evidence from garnet zoning and inclusions // Mitt. Österr. Miner. Ges., 2005. V. 150. P. 142–149.

Ferriss E.D.A., Ewing R.C., Becker U. Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // Amer. Miner., 2010. V. 95. P. 229–241.

Fielding P.E. Colour centers in zircon containing both Eu^{3+} and U^{4+} ions // Austral. J. Chem., 1970. V. 23. P. 1513–1521.

Finch R.J., Ewing R.C. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions // J. Nucl. Mater., 1992. V. 190. P. 133–156.

Finch C.B., Harris L.A., Clark G.W. The thorite-huttonite phase transformation as determined by growth of synthetic thorite and huttonite single crystals // Amer. Miner., 1964. V. 49. P. 782–785.

Finch R.J., Hanchar J.M. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // In: Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003. V. 53. P. 1–25.

Finch R.J., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Burns P.C. Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution // Amer. Miner., 2001. V. 86. P. 681–689.

Finch R.J., Kropf J., Hanchar J.M. EXAFS investigation of rare earth elements in synthetic zircon // Proc. Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, 2001. P. 3791.

Finch R.J., Murakami T. Systematics and paragenesis of uranium minerals // In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Uranium, 1999. V. 38. P. 91–179.

Finger F., Broska I., Roberts M.P., Schermaier A. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps // Amer. Miner., 1998. V. 83. P. 248–258.

Finger F., Krenn E., Riegler G., Romano S., Zulauf G. Resolving Cambrian, Carboniferous, Permian and Alpine monazite generations in the polymetamorphic basement of eastern Crete (Greece) by means of the electron microprobe // Terra Nova, 2002. V. 14. P. 233–240.

Firestone, R.B., Shirley, V.S., Baglin, C.M., Chu, S.Y.F., and Zipkin, J. Table of isotopes, 8-th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 3168 p.

Fitzsimons I.C.W., Kinny P.D., Harley S.L. Two stages of zircon and monazite growth in anatectic leucogneiss: SHRIMP constraints on the duration and intensity of Pan-African metamorphism in Prydz Bay, East Antarctica // Terra Nova, 1997. V. 9. P. 47–51.

Foord E.E., Cobban R.R., Brownfield I.K. Uranoan thorite in lithophysal rhyolite // Miner. Mag., 1985. V. 49. P. 729–731.

Forster H.J. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals from the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part I: the monazite-(Ce)-brabantite solid solution series // Amer. Miner., 1998. V. 83. P. 259–272.

Forster H.J. The chemical composition of uraninite in Variscan granites of the Erzgebirge, Germany // Miner. Mag., 1999. V. 63(2). P. 239–252.

Forster H.J. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite // Lithos, 2006. V. 88. P. 35–55.

Forster H.J., Harlov D.E. Monazite-(Ce)-huttonite solid solutions in granulite-facies metabasites from the Ivrea-Verbano Zone, Italy // Miner. Mag., 1999. V. 63. P. 587–594.

Forster H.J., Harlov D.E., Milke R. Composition and Th-U-totalPb ages of huttonite and thorite from Gillespies beach, South Island, New Zealand // Canad. Miner., 2000. V. 38. P. 675–684.

Foster G., Kinny P., Vance D., Prince C., Harris N. The significance of monazite U-Th-Pb age data in metamorphic assemblages; a combined study of monazite and garnet chronometry // Earth and Planetary Science Letters, 2000. V. 181. P. 327–340.

French J.E., Heaman L.M., Chacko T. Feasibility of chemical U-Th-total Pb baddeleyite dating by electron microprobe // Chem. Geol., 2002. V. 188. P. 85–104.

Friberg L.M. Electron probe (Ultrachron) microchronometry of metamorphic monazite: Unraveling the timing of polyphase thermotectonism in the eastern Wyoming Craton (Black Hills, South Dakota) // Amer. Miner., 2005. V. 90. P. 1712–1728.

Frondel C. Systematic mineralogy of uranium and thorium // U.S. Geol. Surv. Bull., 1958. V. 1064. 400 p.

Frondel C. Hydroxyl substitution in thorite and zircon // Amer. Miner., 1953. V. 38. P. 1007–1018.

Fuchs L.H., Gebert E. X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorite // Amer. Miner., 1958. V. 78. P. 1262–1274.

Fujii M., Hayasaka Y., Terada K. SHRIMP zircon and EPMA monazite dating of granitic rocks from the Maizuru terrane, South-West Japan: Correlation with East Asian Paleozoic terranes and geological implications // Island. Arc, 2008. V. 17. P. 322–341.

Gaft M. Application of thermal treatment of zircon for the interpretation of luminescence centers // J. Thermal Anal., 1992. V. 38. P. 2281–2290.

Gaft M., Shinno, Panczer G., Reisfeld R. Laser-induced time-resolved spectroscopy of visible broad luminescence bands in zircon // Miner. Petrology, 2002. V. 76. P. 235–246.

Gale J.D. GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997. V. 93 (4). P. 629–37.

Gale J.D. GULP: Capabilities and prospects // Z. Kristallogr., 2005. V. 220. P. 552–554.

Gay D.H., Rohl A.L. MARVIN: a new computer code for studying surfaces and interfaces and its application to calculating the crystal morphologies of corundum and zircon // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995. V. 91. P. 925–936.

Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program // Mol. Simul., 2003. V. 29. 291 p.

Gardes E., Jaoul O., Montel J., Seydoux-Guillaume A.M. Pb diffusion in monazite: an experimental study of $Pb^{2+}+Th^{4+}\leftrightarrow 2Nd^{3+}$ interdiffusion // Geoch. Cosm. Acta, 2006. V. 70. P. 2325–2336.

Gaweda A., Burda J. Partial melting processes in the western Tatra Mts.: geochronological and geochemical study // Prace Specjalne Mineralogical Society of Poland, 2005. V. 26. P. 162–166.

Geisler T. Isothermal annealing of partially metamict zircon: evidence for a three-stage recovery process // Phys. Chem. Miner., 2002. V. 29. P. 420–429.

Geisler T., Burakov B.E., Zirlin V., Nikolaeva L., Pöml P. A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl "lava" // Eur. J. Miner., 2005. V. 17. P. 883–894.

Geisler T., Pidgeon R.T. Raman scattering from metamict zircon: Comments on ''Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealingof radioactivity-induced damage'' by Nasdala et al., 2001 (Contrib Mineral Petrol. 141:125–144) // Contrib. Miner. Petrol., 2002. V. 143. N. 6. P. 750–755.

Geisler T., Pidgeon R.T., van Bronswijk W., Kurtz R. Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions // Chem. Geol., 2002. V. 191. P. 141–154.

Geisler T., Pidgeon R.T., van Bronswijk W., Pleysier R. Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: a Raman spectroscopic study // Eur. J. Miner., 2001. V. 13. P. 1163–1176.

Geisler T., Rashwan A.E.A., Rahn M.K.W., Poller U., Zwingmann H., Pidgeon R.T., Schleicher H., Tomaschek F. Low-temperature hydrothermal alteration of natural metamict zircons from the Eastern Desert, Egypt // Miner. Mag., 2003. V. 67. Is. 3. P. 485–508.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements, 2007. V. 3. P. 43–50.

Geisler T., Schleicher H. Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon // Chem. Geol., 2000. V. 163. P. 269–285.

Geisler T, Ulonska M, Schleicher H, Pidgeon RT, van Bronswijk W. Leaching and differential recrystallization of metamict zircon under experimental hydrothermal conditions // Contrib. Miner. Petrol., 2001. V. 141. P. 53–65.

Gerdes A., Montero P., Bea F., Fershtater G., Borodina N., Osipova T., Shardakova G. Peraluminous granites frequently with mantle-like isotope compositions: the continental-type Murzinka and Dzhabyk batholith of the Eastern Urals // Internat. J. Earth Sci., 2002. V. 91. P. 3–19.

Gervais F., Piriou B., Cabannes F. Anharmonicity in silicate crystals: Temperature dependence of Au type vibrational modes in $ZrSiO_4$ and $LiAlSi_2O_6$ // J. Phys. Chem. Solids, 1973. V. 34 (11). P. 1785–1796.

Gibbs G.V., Cox D.F., Crawford T.D., et. al. A mapping of the electron localization function for the silica polymorphs: evidence for domains of electron pairs and sites of potential electrophilic attack // Phys. Chem. Miner., 2002. V. 29. P. 307–318.

Gibson H.D., Carr S.D., Brown R.L. Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y-Th-U X-ray mapping // Chem. Geol., 2004. V. 211. P. 237–260.

Goncalves P., Nicollet C., Montel J.M. Petrology and in situ U-Th-Pb monazite geochronology of ultrahigh-temperature metamorphism from the Andriamena Mafic Unit, North-Central Madagascar. significance of a petrographical P-T path in a polymetamorphic context // J. Petrol., 2004. V. 45. № 10. P. 1923–1957.

Goncalves P., Williams M.L., Jercinovic M.J. Electron-microprobe age mapping of monazite // Amer. Miner., 2005. V. 90. P. 578–585.

Gordon R.A., Seidler G.T., Fister T.T., Haverkort M.W., Sawatzky G.A., Tanaka A., Shamhigh T.K. Multipole transitions in NIXS: Valence and hybridization in 4f systems // Letters J. Exploring the Frontiers of Physics. EPL., 2008. V. 81 (2). P. 26004 (6).

Gottfried D., Senftle F.E., Waring C.L. Age determination of zircon crystals from Ceylon // Amer. Miner., 1956. V. 41. P. 157–161.

Gotze J., Kempe U., Habermann D., Nasdala L., Neuser R.D., Richter D.K. Hight-resolution cathodoluminiscence combined with SHRIMP ion probe measurments of detrial zircons // Miner. Mag., 1999. V. 63. P. 179–187.

Grandstaff D.E. A kinetic study of the dissolution of uraninite // Econ. Geol., 1976. V. 71. P. 1493–1506.

Gray A.L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry // Analyst., 1985. V. 110. P. 551–556.

Grew E.S., Suzuki K., Asami M. CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica // Polar Geosci., 2001. V. 14. P. 99–118.

Griscom D.L. The electronic structure of SiO_2: a review of recent spectroscopic and theoretical advances// Journ. Non-Cryst. Solids, 1977. V. 24. P. 155–234.

Guastoni A., Mazzoli C. Age determination by м-pixe analysis of cheralite-(Ce) from emerald-bearing pegmatites of Vigezzo Valley (Italy) // Mitt. Österr. Miner. Ges., 2007. V. 153. P. 279–282.

Guillong M., Horn I., Gunther D. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd: YAG laser for laser ablation ICP MS // J. Analyt. Atom. Spectrom., 2003. V. 18. P. 1224–1230.

Guittet M.J., Crocombette J.P., Gautier-Soyer M. Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2: Charge transfer and electrostatic effects // Phys. Rev. B., 2001. V. 63. P. 125111–125117.

Gunn J.S., Harrowfield I.R., Proctor C.H., Thresher R.E. Electron probe microanalysis of fish otolithsyevaluation of techniques for studying age and stock discrimination // J. Experimental Marine Biology Ecology, 1992. V. 158. P. 1–36.

Gunnarsson O., Lundqvist B.I. Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism // Phys. Rev. B., 1976. V. 13. № 10. P. 4274–4298.

Hager J.W. Laser Sampling ICP-MS: Quantization without matrix matched standards // PE SCIEX, 1990. 9 p.

Halden N.M., Hawthorne F.C., Campbell J.L., Teesdale W.J., Maxwell J.A., Higuchi D. Chemical characterization of oscillatory zoning and overgrowths in zircon using 3 MeV μ-PIXEn // Canad. Miner., 1993. V. 31. P. 637–647.

Hanchar J.M., Finch R.J., Hoskin P.W.O., Watson E.B. Rare earth elements in synthetic zircons: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping // Amer. Miner., 2001. V. 86. P. 667–680.

Hanchar J.M., Rudnic R.L. Revealing hidden structures: the application of cathodoluminescence and backscattered electron imaging to datting zircons from lower crustal xenoliths // Lithos, 1995. V. 36. P. 289–303.

Hansley P., Frtzpatrick J. Compositional and crystallographic data on REE-bearing coffinite from the Grants utanium region, nothwestern New Mexico // Amer. Miner., 1989. V. 74. P. 263–270.

Harlov D.E., Wirth R., Forster H.J. An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite // Contrib. Miner. Petrol., 2005. V. 150. Is. 3. P. 268–286.

Hawkins D.P., Bowring. S.A. U-Pb systematics of monazite and xenotime: case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona // Contrib. Miner. Petrol., 1997. V. 127. P. 87–103.

Hawkins D.P., Bowring S.A. U-Pb monazite, xenotime and titanite geochronological constraints on the prograde to post-peak metamorphic thermal history of Paleoproterozoic migmatites from the Grand Canyon, Arizona // Contrib. Miner. Petrol., 1999. V. 134. P. 150–169.

Hazen R.M., Finger L.W. Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure // Amer. Miner., 1979. V. 64. P. 196–201.

Heinrich W., Andrehs G., Franz G. Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. 1. An empirical calibration // J. Metamor. Geol., 1997. V. 15. P. 3–16.

Hess N.J., Weber W.J., Conradson S.D. U and Pu L XAFS of Pu-doped glass and ceramic waste forms // J. Alloys and Compounds, 1998. V. 271. P. 240–243.

Hokada T. Perrierite in sapphirine-quartz gneiss: geochemical and geochronological features and implications for accessory-phase paragenesis of UHT metamorphism // J. Miner. Petrol. Sci., 2007. V. 102. P. 44–49.

Holmes A. The association of lead with uranium in rock-minerals, and its application to the measurement of geological time // Proceed Rev. Soc., 1911. Ser. A. V. 85. P. 248–256.

Horn I., Gunther D., Guillong M. Evaluation and design of a solid state 193 nm OPO Nd:YAG laser ablation system // Spectrochim. Acta B., 2003. V. 58. P. 1837–1846.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metemorphic petrogenesis // In: Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003. V. 53. P. 27–62.

Hoskin P.W.O., Black L.P. Metamorphic zircon formation by solid-state recrystallization of protolith igneous zircon // J. Metamor. Geol., 2000. V. 18. P. 423–439.

Hoskin P.W.O., Kinny P.D., Wyborn D., Chappell B.W. Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas: an integrated approach // J. Petrol., 2000. V. 41. P. 1365–1396.

Hoskin P.W.O., Rodgers K.A. Raman spectral shift in the isomorphous series $(Zr_{1-x}Hf_x)SiO_4$ // Eur. J. Solid. State Inorg. Chem., 1996. V. 33. P. 1111–1121.

Howard C.J., Sabine T.M. X-rzy diffraction profiles from - (1940b) Dichte und Struldur des Zirkons IV. Zeitschrift fiir Krisneutron-irradiated magnesium oxide // J. Physical Chemistry: tallographie, 102, 207-208. Solid State Physics, 1974. V. 7. P. 3453–3466.

Howard W.J., Howard T.E., Chapman J.W., Chapman R.W. Occurrence and age of chevkinite from the Devil`s slide fayalite-quartz syenite near Stark, New Hampshire // Amer. Miner., 1956. V. 41. P. 474–487.

Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of the phosphate minerals // In: Reviews in mineralogy and geochemistry, 2002. V. 48. P. 123–253.

Iacconi P., Deville A., Gaillard B. Trapping and emission centers in X-irradiated zircon (II. Contribution of the SiO_4^+ groups) // Phys. Stat. solidi (a), 1980. V. 59. P. 639–646.

Irmer G. Zum EinfluB der Apparatefunktion auf die Bes-timmung von Streuquerschnitten und Lebensdauern aus optis-chen Phononenspektren // Exp. Tech. Phys., 1985. V. 33. P. 501–506.

Isobe H., Murakami T., Ewing R.C. Alteration of uranium minerals in the Koongara deposit, Australia: unweathered zone // J. Nucl. Mater., 1992. V. 190. P. 174–187.

Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A., Shirinskyi K.I., Shlygin E.S., Kruzhalov A.V. Intrinsic electronic excitation A_2SiO_5 (A = Y, Lu, Gd) and Sc_2SiO_5 scintillators // In: Proceedings of the International conference on inorganic scintillators and their industrial applications. Ukraine. Kharkov: Institute for scintillation materials, 2005. P. 33–35.

Ivanov V.Yu., Shirinskii K.I., Shlygin E.S., Pustovarov V.A. VUV spectroscopy of intrinsic electronic excitations in Gd_2SiO_5 and Gd_2SiO_5–Ce crystals // Известия вузов. Физика, 2006. № 4. С. 53–56.

Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chem. Geol., 2004. V. 211. P. 47–69.

Janak M., Konecny P., Siman P., Holicky I. A metamorphic history from electron microprobe dating of monazite: variscan evolution of the Tatra mountains // GeoLines, 2004. V. 17. P. 47–48.

Janeczek J., Ewing R.C. Coffinitization – a mechanism for the alteration of UO_2 under reducing conditions // Mater. Res. Soc. Symp., 1992b. V. 257. P. 497–504.

Janeczek J., Ewing R.C. Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions // J. Nucl. Mater., 1992c. V. 190. P. 157–173.

Janeczek J., Ewing R.C. Mechanisms of lead release from uraninite in natural fission reactors in Gabon // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995. V. 59. P. 1917–1931.

Janeczek J., Ewing R.C. Phosphatian coffinite with rare earth elements and Ce-rich franzoisite-(Nd) from sandstone a natural fission reactor at Bangombe, Gabon // Miner. Mag., 1996. V. 60. P. 665–669.

Janeczek J., Ewing R.C. Structural formula of uraninite // J. Nucl. Mater., 1992a. V. 190. P. 128–132.

Janeczek J., Ewing R.C., Thomas L.E. Oxidation of uraninite: does tetragonal U_3O_7 occur in nature // J. Nucl. Mater., 1993. V. 207. P. 177–191.

Janots E., Negro F., Brunet F., Goffe B., Engi M., Bouybaoue M.L. Evolution of the REE mineralogy in HP–LT metapelites of the Sebtide complex, Rif, Morocco: monazite stability and geochronology // Lithos, 2006. V. 88. P. 214–234.

Jeffries T.E., Jeckson S.E., Longerich H.P. Application of a frequency quintupled Nd:YAG source (л=213 nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals // J. Analyt. Atom. Spectrom., 1998. V. 13. P. 935–940.

Jercinovic M.J., Gillerman V.S., Stein H.J. Application of microprobe geochronology to hydrothermal monazite and thorite, Lemhi Pass District, Idaho // Geol. Soc. America, Abstracts, 2002. V. 34. 172 p.

Jercinovic M.J., Williams M.L. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects // Amer. Miner., 2005. V. 90. P. 526–546.

Johan Z., Johan V. Accessory minerals of the Cinovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution // Miner. Petrol., 2004. V. 83. P. 113–150.

Kamineni D.C., Lemire R.J. Thorite in fault zones of a granitic pluton, Atikokan, Canada: implications for nuclear fuel waste disposal // Chem. Geol., 1991. V. 90. P. 133–143.

Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // J. Phys. D: Appl. Phys., 1972. V. 5. P. 43–58.

Kato T., Suzuki K., Adachi M. Computer program for the CHIME age calculation // J. Earth Planet, 1999. V. 46. P. 49–56.

Kaur P., Chaudhri N., Biju-Sekhar S., Yokoyama K. Electron probe microanalyser chemical zircon ages of the Khetri granitoids, Rajasthan, India: Records of widespread late Paleoproterozoic extension-related magmatism // Current Science, 2006. V. 90. № 1. P. 65–73.

Kawamoto A., Cho K., Griffin P., Dutton R. First Principles Investigation of Scaling Trends of Zirconium Silicate Interface Band Offsets // J. Appl. Phys., 2001. V. 90. P. 1333-1341.

Keevil N.B. The calculation of geological age // Amer. J. Sci., 1939. V. 237. P. 195–214.

Kelly N.M., Clarke G.L., Harley S.L. Monazite behaviour and age significance in poly-metamorphic high-grade terrains: a case study from the western Musgrave Block, central Australia // Lithos, 2006. V. 88. P. 100–134.

Kelsey D.E., Powell R., Wilson C.J.L., Steele D.A. (Th+U)-Pb monazite ages from Al-Mg-rich metapelites, Rauer Group, East Antarctica // Contrib. Miner. Petrol., 2003. V. 146. P. 326–340.

Kempe U. Precise electron microprobe age determination in altered uraninite: consequences on the intrusion age and the metallogenic significance of the Kirchberg granite (Erzgebirge, Germany) // Contrib. Miner. Petrol., 2003. V. 145. P. 107–118.

Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonians Granulite Complex, Germany // Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 415–455.

Kirsh Y., Townsend P.D. Electron and hole centers produced in zircon by X-irradiation at room temperature // J. Phys. C: Solid State Phys., 1987. V. 20. P. 967–980.

Kosler J. Laser ablation sampling strategies for concentration and isotope ratio analyses by ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues (P. Sylveter, ed.) // Miner. Asoc. Can. Short Course Series, 2008. V. 40. P. 79–92.

Kosler J., Wiedenbeck M., Wirth R., Horvorka J., Sylvester P., Mikova J. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon implications for elemental fractionation during ICP MS analysis // J. Analyt. Atom. Spectrom., 2005. V. 20. P. 402–409.

Kotzer T.G., Kyser T.K. O, U, and Pb isotopic and chemical variations in uraninite: implications for determining the temporal and fluid history of ancient terrains // Amer. Miner., 1993. V. 78. P. 1262–1274.

Krenn E., Finger F. Formation of monazite and rhabdophane at the expense of allanite during Alpine low temperature retrogression of metapelitic basement rocks from Crete, Greece: Microprobe data and geochronological implications // Lithos, 2007. V. 95. P. 130–147.

Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids // Solid State Physics, 1956. V. 3. P. 307–435.

Kruza R. Monazite as a geochronometer: useful, inexpensive – but not simple // Prace Specjalne Miner. Soc. Poland, 2003. V. 23. P. 15–17.

Kruza R., Sveshnikov K.I., Charnley N., Montel J.M. Monazite in Precambrian granites of the Ukrainian shield: selected aspects of geochemistry and chemical age dating // Prace Specjalne Miner. Soc. Poland, 2004. V. 24. P. 255–258.

Kucha H. Continuity in the monazite-huttonite series // Miner. Mag., 1980. P. 1031–1034.

Kuhn H.R., Gunther D. Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser induced brass aerosols // Anal. Chem., 2003. V. 75. P. 747–753.

Kuhn H.R., Gunther D. The agglomeration state of nanosecond laser generated aerosol particles entering the ICP // Anal. Bioanal. Chem., 2005. V. 383. P. 434–441.

Kuiper J.D. Isotopic age constraints from electron microprobe U-Th-Pb dates, using a three-dimensional concordia diagram // Amer. Miner., 2005. V. 90. P. 586–591.

Kullgren J., Castleton C.W.M., Muller C., Ramo D.M., Hermansson K. B3LYP calculations of cerium oxides// J. Chem. Phys., 2010. V. 132 (5). P. 054110 (12).

Kusiak M.A., Kedzior A., Paszkowski M., Suzuki K., Gonzalez-Alvarez I., Wajsprych B., Doktor M. Provenance implications of Th-U-Pb electron microprobe ages from detrital monazite in the Carboniferous Upper Silesia Coal Basin, Poland // Lithos, 2006. V. 88. P. 56–71.

Lanzirotti A., Hanson G.N. Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks // Contrib. Miner. Petrol., 1996. V. 125. № 4. P. 332–340.

Larsson C.U.S., Beutler A., Bjцrneholm O., Federmann F., Hahn U., Rieck A., Verbin S., Mцller T. First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A., 1994. V. 337. P. 603–608.

Laruhin M.A., van Es H.J., Bulka G.R., Turkin A.A., Vanshtein D.I., den Hartog H.W. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon ($ZrSiO_4$) // J. Phys.: Condens. Matter, 2002. V. 14. P. 3813–3831.

Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues. Eds.: P. Sylveter // Vancover: Miner. Asoc. Can. Short Course Series, 2008. V. 40. 356 p.

Law M.E., Gilmer G.H., Jaraiz M. Simulation of defects and diffusion phenomena in silicon // MRS Bulletin, 2000. P. 45–50.

Lee S.H. Chemical age dating of zircon and monazite by electron microprobe // J. Petrol. Soc. Korea, 2001. V. 10. № 3. P. 179–189.

Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // J. Phys. C: Solid State Phys., 1985. V. 18. P. 1149–1161.

Lian J., Rios S., Boatner L.A., Wang L.M., Ewing R.C. Microstructural evolution and nanocrystal formation in Pb^+-implanted $ZrSiO_4$ single crystals // J. Phys. D: Appl. Phys., 2003. V. 94. № 9. P. 5695–5703.

Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press / Taylor and Francis., 2004. 2475 p.

Linkang S., Chun C., Liwen L. The discovery of Y-high thorite in the Guposhan granite (China) // Acta Miner. Sinica, 1992. V. 12. P. 87–90.

Lisowiec N. Precision estimation in electron microprobe monazite dating: Repeated measurements versus statistical (Poisson) based calculations // Chem. Geol., 2006. V. 234. P. 223–235.

Liu C.Y., Mao X.L., Mao S.S., Greif R., Russo R.E. Particle size dependent chemistry from laser ablation of brass // Anal. Chem., 2005. V. 77. P. 6687–6691.

Liu H.C., Borisov O.V., Mao X.L., Shuttleworth S., Russo R.E. Pb/U fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry // Appl. Spectrosc., 2000. V. 54. P. 1435–1442.

Lucovsky G., Rayner G. B., Kang Jr. D., Appel G., Johnson R.S., Zhang Y., Sayers D.E., Ade H., Whitten J.L. Electronic structure of noncrystalline transition metal silicate and aluminate alloys // Appl. Phys. Lett., 2001. V. 79. № 12. P. 1775–1777.

Ludwig K.R. Users manual for ISOPLOT/EX, version 2. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center: Spec. Pub. № 1a, 1999. 120 p.

Ludwig K.R., Simmons K.R., Webster J.D. U-Pb isotope systematics and apparent ages of uranium ores, Ambrosia Lake and Smith Lake districts, Grant mineral belt, New Mexico // Econ. Geol., 1984. V. 79. 322 p.

Lumpkin G.R., Chakoumakos B.C. Chemistry and radiation effects of thotite-group minerals from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico // Amer. Miner., 1988. V. 73. P. 1405–1419.

Mahan K.H., Goncalves P., Williams M.L., Jercinovic M.J. Dating metamorphic reactions and fluid flow: application to exhumation of high-P granulites in a crustal-scale shear zone, Western Canadian Shield // J. Metam. Geol., 2006. V. 24. P. 193–217.

Mank A.J.G., Mason P.R.D. A critical assessment of laser ablation ICP MS as an analytical tool for depth analysis in silica based glass samples // J. Analyt. Atom. Spectrom., 1999. V. 14. P. 1143–1153.

Mao J., Du A., Seltmann R., Yu J. Re-Os ages for the Shameika porfyry Mo deposit and the Lipovy Log rare metall pegmatite, Central Urals, Russia // Miner. Deposita, 2003. V. 38. P. 251–257.

Martignole J., Martelat J.E. Proterozoic mafic dykes as monitors of HP granulite facies metamorphism in the Grenville Tectonic Zone (W. Quebec) // Precam. Res., 2005. V. 138. P. 183–207.

Mattinson J.M. Analysis of zircon by multi-step partial dissolutions: the good, the bad and the ugly // GAC/MAC Ottawa '97 Abst., 1997. V. A98.

Mattinson, J.M. Low-temperature U–Pb discordance mechanisms in zircons: the role of radiation damage and fluids // Fall Meeting Suppl. Abstract V21D-35, Eos Trans, AGU. 2000. V. 81 (48).

Mattinson, J.M. U–Pb zircon analysis by chemical abrasion: combined high-temperature annealing and partial dissolution analysis // Suppl. Eos, Trans.-Am. Geophys. 2000. Union 8 (19), S27 (GS32A-02).

Mattinson J.M. Zircon U–Pb chemical abrasion («CA-TIMS») method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages // Chem. Geol., 2005. № 220. P. 47–66.

Mazeina L., Ushakov S.V., Navrotsky A. Formation enthalpy of $ThSiO_4$ and enthalpy of the thorite → huttonite phase transition // Geochim. Cosmoch. Acta, 2005. V. 69. № 19. P. 4675–4683.

McFarlane C.R.M., Harrison T.M. Pb-diffusion in monazite: constraints from a high-T contact aureole setting // Earth Plan. Sci. Lett., 2006. V. 250. Is. 1–2. P. 376–384.

Meis C., Gale J.D. Computational study of tetravalent uraniun and plutonium lattice diffusion in zircon // Mat. Sci. Eng. B., 1998. V. 57. P. 52–61.

Meldrum A., Boatner L.A., Ewing. R.C. A comparison of radiation effects in crystalline ABO_4-type phosphates and silicates // Miner. Mag., 2000. V. 64. P. 185–194.

Meldrum A., Boatner L.A., Wang L.M., Ewing R.C. Ion-beam-induced amorphization of $LaPO_4$ and $ScPO_4$ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. V. 127/128. P. 160–165.

Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J., Ewing R.C. Radiation damage in zircon and monazite // Geochim. Cosmoch. Acta, 1998. V. 62. Is. 14. P. 2509–2520.

Meldrum A., Wang L. M., Ewing R. C. Ion beam induced amorphization of monazite // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996. V. 116. Is. 1-4. P. 220–224.

Mikulski S.Z., Baginski B., Dzierzanowski P. The CHIME age calculation on monazite and xenotime in aplogranite from the Szklarska Poreba Huta quarry // Prace Specjalne Mineralogical Society of Poland, 2004. V. 24. P. 287–290.

Montel J.-M., Devidal J.L., Avignant D. X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions // Chem. Geol., 2002. V. 191. 89 p.

Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol., 1996. V. 131. P. 37–53.

Montel J.-M., Kornprobst J., Vielzeuf D. Preservation of old U-Th-Pb ages in shielded monazite: example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Morocco) // J. Metam. Geol., 2000. V. 18. P. 335–342.

Montero P., Bea F., Gerdes A., Fershtater G., Zin'kova E., Borodina N., Osipova T., Smirnov V. Single-zircon evaporation ages and Rb-Sr dating of four major Variscan batholiths of the Urals A perspective on the timing of deformation and granite generation // Tectonophysics, 2000. V. 317. P. 93–108.

Montero P., Floor P., Corretge G. The accumulation of rare earth and high-field strength elements in peralkaline granitic rocks: the Galineiro orthogneiss complex, northwestern Spain // Canad. Miner., 1998. V. 36. P. 683–700.

Moser F., Urbach F. Optical absorption of pure silver halides // Phys. rev., 1956. V. 102. № 6. P. 1519–1523.

Mott N.F., Littleton M.J. Conduction in polar crystals electrolytic conduction in solid salts // Trans. Faraday Soc., 1938. V. 34. P. 485.

Mullica D.F., Milligan W.O., Grossie D.A., Beall G.W. Ninefold coordination in $LaPO_4$: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron // Inorgan. Chimica Acta, 1984. V. 95. P. 231–236.

Mullica D.F., Grossie D.A, Boatner L.A. Structural refinements of praseodymium and neodymium orthophosphate // J. Solid State Chem., 1985. V. 58. P. 71–77.

Mumpton F.A., Roy R. Hydrothermal stability studies of the zircon–thorite group // Geochim. Cosmochim. Acta, 1961. V. 21. P. 217–238.

Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. Alpha-decay event damage in zircon // Amer. Miner., 1991. V. 76. № 9/10. P. 1510–1532.

Mursic Z., Vogt T., Boysen H., Frey F. Single-crystal neutron diffraction study of metamict zircon up to 2000 K // J. Appl. Crystallogr., 1992. V. 25. P. 519–523.

Naemura K., Yokoyama K., Hirajima T., Svojtka M. Age determination of thorianite in phlogopite-bearing spinel-garnet peridotite in the Gfцhl Unit, Moldanubian Zone of the Bohemian Massif // J. Miner. Petrol. Sciences, 2008. V. 103. P. 285–290.

Nasdala L., Finger F., Kinny P. Can monazite become metamict? // Eur. J. Miner., 1999. № 11. V. 1. 164 p.

Nasdala L., Hanchar J.M., Kronz A., Whitehouse M.J. Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon // Chem. Geol., 2005. V. 220. P. 83–103.

Nasdala L., Irmer G., Jonckheere R. Radiation damage ages: Practical concept or impracticalvision? – Reply to two comments on ‘‘Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage’’, and further discussion // Contrib. Miner. Petrol., 2002. V. 143. P. 758–765.

Nasdala L., Lengauer C. L., Hanchar J.M., Kronz A., Wirth R., Blanc P., Kennedy A.K., Seydoux-Guillaume A.-M. Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence // Chem. Geol., 2002. V. 191. P. 121–140.

Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B. Metamictisation of natural zircon accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contrib. Miner. Petrol., 2001. V. 141. P. 125–144.

Nasdala L., Wolf D., Irmer G. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscorpic study // Eur. J. Miner, 1995. V. 7. P. 471–478.

Zhang M., Salje E.K.H. Infrared spectroscopic analysis of zircon: radiation damage and the metamict state // J. Phys.: Condens. Matter., 2001. V. 13. P. 3057–3071.

Nasdala L., Zhang M., Panczer G., Gaft M., Andrut M. Plotze Spectroscopic methods applied to zircon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003. V. 53. № 1. P. 427–467.

Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // Amer. Miner., 1995. V. 80. P. 21–26.

Okudaira T., Hayasaka Y., Himeno O., Watanabe K., Sakurai Y., Ohtomo Y. Cooling and inferred exhumation history of the Ryoke metamorphic belt in the Yanai district, South-West Japan: Constraints from Rb–Sr and fission-track ages of gneissose granitoid and numerical modeling // Island Arc., 2001. V. 10. P. 98–115.

Outridge P.M., Doherty W., Gregroire D.C. Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper // Spectrochim. Acta, 1997. Part B. V. 52. P. 2093–2102.

Outridge P.M., Doherty W., Gregroire D.C. The formation of trace element enriched particulates during laser ablation of refractory materials // Spectrochim. Acta, 1996. Part B. V. 51. P. 1451–1462.

Ouyang L., Ching W. Y. Electronic structure and dielectric properties of dielectric gate material $(ZrO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ // J. Appl. Phys., 2004. V. 95. № 12. P. 7918–7924.

Ozkan H., Crtz L., Jamieson J.C. Elastic constants of nonmetamict zirconium silicate // J. Appl. Phys., 1974. V. 45. P. 556–568.

Pacchioni G.J. Modeling doped and defective oxides in catalysis with density functional theory methods: Room for improvements // Chem. Phys., 2008. V 128 (18). 182505 (10).

Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C. Radiation damage in zircon // Amer. Miner., 2003. V. 88. P. 770–781.

Pagel M. The mineralogy and geochemistry of uranium, thorium, and rare-earth elements in two radioactive granites from the Vosges // Miner. Mag., 1982. V. 46. P. 149–161.

Park B., Weber W.J., Corrales L.R. Molecular dynamics simulation study of threshold displacements and defect formation in zircon // Phys. Rev. B., 2001. V. 64. P. 174108–174108.

Parslow G.R., Brandstaetter F., Kurat G., Thomas D.J. Chemical ages and mobility of U and Th in anatectites of the Cree Lake zone, Saskatchewan // Canad. Miner., 1985. V. 23. P. 543–551.

Paquette J.L., Montel J.M., Chopin C. U-Th-Pb dating of the Brossasco ultrahigh-pressure metagranite, Dora-Maira massif, western Alps // Eur. J. Miner., 1999. V. 11. P. 69–77.

Parrish R.R. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems // Canad. J. Earth Sci., 1990. V. 27. P. 1431–1450.

Pearcy E.C., Ptikryl J.D., Murphy W.M., Leslie B.W. Altaration of uraninite from Nopal I deposit compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed U.S. high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada // Appl. Geochem., 1994. V. 9. P. 713–732.

Picot V., Deschanels X., Peuget S., Glorieux B., Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R. Ion beam radiation effects in monazite // J. Nucl. Mater., 2008. V. 381. P. 290–296.

Poller U., Huth J., Hoppe P., Williams I.S. REE, U, Th, and Hf distribution in zircon from Western Carpathian Variscan granitoids: a combined cathodoluminescence and ion microprobe study // Amer. J. Sci., 2001. V. 301. P. 858–876.

Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Cryst., 1969. V. 2. P. 65–71.

Plant J.A., Simpson P.R., Smith B., Windley B.F. Uranium ore deposits: products of the radioactive Earth // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Uranium, 1999. V. 38. P. 255–319.

Robinson M.T. Basic physics of radiation damage production // J. Nucl. Mater., 1994. V. 216. P. 1–28.

Podor R., Cuney M. Experimental study of Th-bearing $LaPO_4$ (780 8C, 200 MPa): Implications for monazite and actinide orthophosphate stability // Amer. Miner., 1997. V. 82. P. 765–771.

Podor R., Raman spectra of the actinide-bearing monazites // Eur. J. Miner., 1995. V. 7. P. 1353–1360.

Poitrasson F., Freydier R., Mao X., Mao S.S., Russo R.E. Femtosecond laser ablation ICP MS analysis of trace elements in solids // Geochim. Cosmochim. Acta, 2005. V. 69 (10). P. A54

Poitrasson F., Mao X.L., Mao S.S. Freydier R., Russo R.E. Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon // Anal. Chem., 2003. V. 75. P. 6184–6190.

Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria. Geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite // Mineral. Petrol., 1988a. V. 38. P. 245–262.

Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria. Zoning, alteration and exsolution in zircon // Miner. Petrol., 1988b. V. 39. P. 21–37.

Pouchou, J. L., Pichoir, F. A new model for quantitative analyses. I. Application to the analysis of homogeneous samples // La Recherche Aérospatiale, 1984. V. 3. P. 13–38.

Pruneda J.M., Artacho E. Energetics of intrinsic point defects in $ZrSiO_4$ // Phys. Rev. B., 2005. V. 71. P. 94–113.

Purton J., Urch D.S. High-resolution silicon K_α X-ray spectra and crystal structure // Miner. Mag., 1989. V. 53. P. 239–244.

Pyle J.M. Temperature-time paths from phosphate accessory phase paragenesis in the Honey Brook Upland and associated cover sequence, Pennsylvania, USA // Lithos, 2006. V. 88. P. 201–232.

Pyle J.M., Spear F.S., Wark D.A. Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: Protocols and pitfalls // Rev. Miner. Geochem., 2002. V. 48. P. 337–362.

Pyle J.M., Spear F.S., Wark D.A., Daniel C.G., Storm L.C. Contributions to precision and accuracy of monazite microprobe ages // Amer. Miner., 2005a. V. 90. P. 547–577.

Pyle J.M., Spear F.S., Cheney J.T., Layne G. Monazite ages in the Chesham Pond Nappe, SW New Hampshire, USA: Implications forassembly of central New England thrust sheets // Amer. Miner., 2005b. V. 90. P. 592–606.

Pyykko P., Toivonen H. Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups. Acta Academ. Aboensis. Ser. B. 1983. № 2. 50 p.

Ramakrishnan S.S., Gokhale K.V.G.K., Subbarao E.C. Solid solubility in the system zircon-hafnon // Mater. Res. Bull., 1969. V. 4. P. 323–328.

Remond G., Cesbron F., Chapoulite R., Ohnenstetter D., Roques-Carmes C., Schvoerer M. Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation // Scanning Microsc. Intl., 1992. V. 6. P. 23–68.

Remond G., Phillips M.R., Roques-Carmes C. Importance of instrumental and experimental factors on the interpretation of cathodoluminescence data from wide band gap materials // Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 59–126.

Reviews in mineralogy and geochemistry. Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Eds.: Kohn M.L., Rakovan J., Hughes J.M.: Mineralogical society of America, 2003. V. 48. 742 p.

Reviews in mineralogy and geochemistry. Zircon. Eds.: Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington D.C.: Mineralogical society of America, 2004. V. 53. 500 p.

Rhede D., Wendt I., Forster H.-J. A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb- and Th/Pb-ages of accessory minerals // Chem. Geol., 1996. V. 130. P. 247–253.

Richman I., Kisliuk P., Wong E.J. Absorption specrtum of U^{4+} in zircon ($ZrSiO_4$) // Phys. Rev. B., 1967. V. 155. P. 262–267.

Rignanese G.-M., Gonze X., Pasquarello A. First-principles study of structural, electronic, dynamical, and dielectric properties of zircon // Phys. Rev. B., 2001. V. 63. P. 104305 (7).

Rignanese G.-M., Detraux F., Gonze X., Bongiorno A., Pasquarello A. Dielectric Constants of Zr Silicates: A First-Principles Study // Phys. Rev. Lett., 2002. V. 89 (11). P. 117601 (4).

Rios S., Malcherek T., Salje E.K.H., Domeneghetti C. Localized defects in radiation-damaged zircon // Acta Cryst., 2000b. 56. P. 947–952.

Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // J. Phys.: Condens. Matter., 2000a. V. 12. P. 2401–2412.

Robertson J. Band structures and band offsets of high K dielectrics on Si // Appl. Surf. Sci., 2002. V. 190. P. 2–10.

Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. The structure of zircon: a comparison with garnet // Amer. Miner., 1971. V. 56. P. 782–790.

Robit-Pointeau V., Poinssot C., Vitorge P., Grambow B., Cui D., Spahiu K., Catalette H. Assessment of the relevance of Coffinite formation within the near-field environment of spent nuclear fuel geological disposals // Mat. Res. Soc. Symp., 2006. V. 932. P. 489–496.

Rosen A., Ellis D.E. Relativistic molecular calculations in the Dirac-Slater model // J. Chem. Phys., 1975. 62. № 8. P. 3039–3049.

Rudra J.K., Fowler W.B. Oxygen vacancy and the E_1' center in crystalline SiO_2 // Phys. Rev. B., 1987. V. 35. P. 8223–8230.

Russo R.E., Mao X.L., Borisov O.V., Liu H.C. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP MS // J. Analyt. Atom. Spectrom., 2000. V. 15. P. 1115–1120.

Saaduone I., Leeuw N.H. A computer simulation study of the accommodation diffusion of He in uranium and plutonium-dopd zircon ($ZrSiO_4$) // Geoch. Cosm. Acta., 2009. V. 73. P. 3880–3893.

Saetveit N.J., Bajic S.J., Baldwin D.P., Houk R.S. Influence of particle size on fractionation with nanosecond and femtosecond laser ablation in brass by online differential mobility analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Analyt. Atom. Spectrom., 2008. V. 23. P. 54–61.

Saka Y., Saruwatari F., Suzuki K. CHIME zircon age of garnet-granite from the Naguri Fault Zone, Kanto Mountains, central Japan // J. Geol. Soc. Japan, 2005. V. 111. № 6. P. 361–368.

Salje E.K.H., Chrosch J., Ewing R.C. Is «metamictization» of zircon a phase transition? // Amer. Miner., 1999. V. 84. P. 1107–1116.

Santosh M., Tanaka K., Yokoyama K., Collins A.S. Late Neoproterozoic-Cambrian felsic magmatism along transcrustal shear zones in southern India: U-Pb electron microprobe ages and implications for the Amalgamation of the Gondwana continent // Gond. Res., 2005. V. 8. P. 31–42.

Santosh M., Yokoyama K., Biju-Sekhar S., Rogers J.J.W. Multiple tectonothermal events in the granulite blocks of southern India revealed from EPMA dating: implications on the history of supercontinents // Gond. Res., 2003. V. 6. № 1. P. 29–63.

Scherrer N.C., Engi M., Gnos E., Jakob V. Monazite analysis: from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification // Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 2000. V. 80. P. 93–105.

Schmitz S., Moller A., Wilke M., Malzer W., Kanngiesser B., Bousquet R., Berger A., Schefer S. Chemical U-Th-Pb dating of monazite by 3D-Micro X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation // Eur. J. Miner., 2009. V. 21. P. 927–945.

Seydoux A.M., Montel J.-M. Experimental determination of the thorite-huttonite phase transition // EUG IX. Terra Nova 9. Abstract Supplement, 1997. V. 1. 42119 p.

Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M., Heinrich W. Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite // Chem. Geol., 2002. V. 191. P. 165–181.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsch A., Scharer U. Microstructure of 24-1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits // Geoch. Cosmochim. Acta, 2004. V. 68. № 11. P. 2517–2527.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Ingrin J. Contrasting response of $ThSiO_4$ and monazite to natural irradiation // Eur. J. Miner., 2007. V. 19. P. 7–14.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Nasdala L., Gottschalk M., Montel J.M., Heinrich W. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite // Phys. Chem. Miner., 2002. V. 29. P. 240–253.

Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.-L., Wiedenbeck M., Montel J.-M., Heinrich W. Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite // Chem. Geol., 2002. V. 191. P. 165–181.

Shaub B.M. The occurrence, crystal habit and composition of the uraninite from the Ruggles Mine, near Crafton Centre, New Hampshire // Amer. Miner., 1938. V. 23. № 5. P. 334–341.

Shaub B.M. Age of the uraninite from the McLear pegmatite, near Richville station, St. Lawrence County, New York // Amer. Miner., 1940. V. 25. № 7. P. 480–487.

Skuja L. Optically active oxygen-defciency-related centers in amorphous silicon dioxide // J. Non-Crystalline Solids, 1998. V. 239. P. 16–48.

Silva E.N., Ayala A.P., Guedes I., Paschoal C.W.A., Moreira R.L., Loong C.-K., Boatner L.A. Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates // Optic. Mater., 2006. № 29. P. 224–230.

Smellie, J.A.T., Cogger, N., Herrington, J. Standards for quantitative microprobe determination of uranium and thorium with additional information on the chemical formulae of davidite and euxenite–polycrase // Chem. Geol., 1978. V. 22. P. 1–10.

Smits G. (U, Th)-bearings silicates in reefs of the Witwatersrand, South Africa // Canad. Miner., 1989. V. 27. P. 643–-655.

Smith D.K. Uranium mineralogy. In: Uranium Geochemistry, Mineralogy, Geology, Exploration and Resources / Eds. De Vivo B., Ippolito F., Capaldi G., Simpson P.R. London: the Institution of Mining and Metallurgy, 1984. P. 43–88.

Snetsinger K.G., Polkowsky G. Rare accessory uraninite in a Sierran granite // Amer. Miner., 1977. V. 62. P. 587–588.

Speer J.A. The actinide orthosilicates. In: Ribbe, P.H. (Ed.), Orthosilicates // Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1982. V. 5. P. 113–135.

Speer J.A. Zircon // Rev. Miner., 1982. V. 5. (2nd edn) P. 67–112.

Spear F.S., Pyle J.M. Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // Rev. Miner. Geochem., 2002. V. 48. P. 293–335.

Spray J.G., Rae D.A. Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses: A review and user guide // Canad. Miner., 1995. V. 33. P. 323–332.

Stalbauer E., Wichmann V., Lott V., Keller C. Relationships of the ternary La-U-O system // J. Solid State Chem., 1974. V. 10. P. 341–350.

Steiger R.H., Jдger E. Subcommision on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Plan. Sci. Lett., 1977. V. 36. P. 359–362.

Stormer J.C., Jr., Pierson M.L., Tacker R.C. Variation in F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis // Amer. Miner., 1993. V. 78. P. 641–648.

Subbarao E.C., Agrawal D.K., McKinstry H.A., Sallese C.W., Roy R. Thermal expansion of compounds of zircon structure // J. Amer. Ceram. Soc., 1990. V. 73. P. 1246–1252.

Suljoti E., Nagasono M., Pietzsch A., Hickmann K., Trots D.M., Haase M., Wurth W., Fцhlisch1 A. Geometric and electronic structure of lanthanide orthophosphate nanoparticles determined with X-rays // J. Chem. Phys., 2008. V. 128. P. 134701–134709.

Sun S.S. Chemical composition and origin of the Earts primitive mantie // Geochim. Cosmohim. Acta., 1982. V. 46. P. 179–192.

Sunder S., Cramer J.J., Miller N.H. Geochemistry of the CigarLake deposit: XPS studies // Radiochem. Acta, 1996. V. 74. P. 303–307.

Suzuki K. Grain-boundary enrichment of incompatible elements in some mantle peridotites // Chem. Geol., 1987. V. 63. P. 319–334.

Suzuki K., Adachi M. Denudation history of the high T/P Ryoke metamorphic belt, southwest Japan: constraints from CHIME monazite ages of gneisses and granitoids // J. Metamorp. Geol., 1998. V. 16. P. 23–37.

Suzuki K., Adachi M. Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime // Geochem. J., 1991. V. 25. P. 357–376.

Suzuki K., Adachi M., Tanaka T. Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study // Sediment. Geol., 1991. V. 75. P. 141–147.

Suzuki K., Adachi M., Kajizuka I. Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazite // Earth Plan. Sci. Lett., 1994. V. 128. P. 391–405.

Suzuki K., Kato T. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // Gond. Res., 2008. V. 14. P. 569–586.

Swain G.M., Hand M., Teasdale J., Rutherford L., Clark C. Age constraints on terrane-scale shear zones in the Gawler Craton, southern Australia // Precamb. Res., 2005. V. 139. P. 164–180.

Szczygiel I., Macalik L., Radominrska E., Znamierowska T., Maczka M., Godlewska P., Hanuza J. Luminescence, electronic absorption and vibrational IR and Raman studies of binary and ternary cerium ortho-, pyro- and meta-phosphates doped with Pr^{3+} ions // Optic. Mater., 2007. V. 29. P. 1192–1205.

Taylor M., Ewing R.C. The crystal structures of the $ThSiO_4$ polymorphs: huttonite and thorite // Acta Crystallog. B: Structural Crystallogr. Crystal Chem., 1978. V. B34. P. 1074–1079.

Tennant W.C., Claridge R.F.C., Walsby C.J., Lees N.S. Point defects in crystalline zircon (zirconium silicate), $ZrSiO_4$: electron paramagnetic resonance studies // Phys. Chem. Miner., 2004. V. 31. P. 203–223.

Terki R., Bertrand G., Aourag H. Full potential investigations of structural and electronic properties of $ZrSiO_4$ // Microelectr. Engin., 2005. V. 81. P. 514–523.

Terra O., Dacheux N., Clavier N., Podor R., Audubert J., Auduberty F. Preparation of Optimized Uranium and Thorium Bearing Brabantite or Monazite/Brabantite Solid Solutions // J. Amer. Ceram. Soc., 2008. V. 91. № 11. P. 3673–3682.

Terry M.P., Robinson P., Hamilton M.A., Jercinovic M.J. Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway // Amer. Miner., 2000. V. 85. P. 1651–1664.

Tickyj H., Hartmann L.A., Vasconcellos M.A.Z., Philipp R.P., Remus M.V.D. Electron microprobe dating of monazite substantiates ages of major geological events in the southern Brazilian shield // J. South Amer. Earth Sci., 2004. V. 16. P. 699–713.

Tomaschek F., Kennedy A., Villa I., Lagos M., Ballhaus C. Zircons from Syros, Cyclades, Greece – recrystallisation and mobilization of zircon during high pressure metamorphism // J. Petrol., 2003. V. 44. Iss.11. P. 1977–2002.

Townsend K.J., Miller C.F., D'Andrea J.L., Ayers J.C., Harrison T. M., Coath C.D. Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: Geochronological implications // Chem. Geol., 2001. V. 172. P. 95–112.

Trachenko K.O., Dove M.T., Salje E.K. Atomistic modelling of radiation damage in zircon // J. Phys.: Condens. Matter, 2001. V. 13. P. 1947–1959.

Tracy R.J. Retrogression of monazite in sheared and unsheared rocks and the resetting of monazite U-Th-Pb ages // Geol. Soc. America, 2002. Abstracts. V. 34. 171 p.

Tropper P., Harlov D., Krenn E., Finger F., Rhede D., Bernhard F. Baddeleyite + W-bearing zirconolite + zircon-bearing veins as indicators for the polymetamorphic evolution of the eastern, lower Austroalpine nappes (Stubenberg Granite contact aureole, Styria, Eastern Alps, Austria) // Geophys. Res. Abst., 2006. V. 8. P. 04968.

Tropper P., Harlov D., Krenn E., Finger F., Rhede D., Bernhard F. Zr-bearing minerals as indicators for the polymetamorphic evolution of the eastern, lower Austroalpine nappes (Stubenberg Granite contact aureole, Styria, Eastern Alps, Austria) // Lithos, 2007. V. 95. P. 72–86.

Ushakov S.V., Gong W., Yagovkina M.M., Helean K.B., Lutze W., Ewing R.C. Solid solution of Ce, U, and Th in zircon // Ceramic Transactions, 1999. V. 93. P. 357–363.

Verma P., Abbi S.C., Jain K.P. Raman-scattering probe of anharmonic effects in GaAs. // Phys. Rev. B., 1995. V. 51, P. 16660–16667.

Vernikovsky V.A., Vernikovskaya A.E., Wingate M.T.D., Popov N.V., Kovach V.P. The 880-864 Ma granites of the Yenisey Ridge, Western Siberian margin: geochemistry, SHRIMP geochronology, and tectonic implications // Precamb. Res., 2007. V. 154. P. 175–191.

Vlach S.R.F., Gualda G.A.R. Microprobe monazite dating and the ages of some granitic and metamorphic rocks from South-Eastern Brazil // Revista Brasil. Geoscienc, 2000. V. 30(1). P. 214–218.

Wallace P., Carmichael I.S.E. Oxidation state of sulfur in submarine glassy lavas as determined by electron microprobe // EOS, 1992. V. 73. 607 p.

Wang R.-C., Wang D.-Z., Zhao G.-T., Lu J.-J., Chen X.-M., Xu S.-J. Accessory mineral record of magma–fluid interaction in the Laoshan I- and A-type granitic complex, Eastern China // Physics and Chemistry of the Earth, 2001. Series A. V. 26. P. 835–849.

Wang R.C., Wu J.W., Wang S. Allanite as UHP phase in Sulu UHP eclogites (CCSD): evidence from electron-microprobe chemical dating of epidote-group minerals // Mitt. Österr. Miner. Ges., 2005. V. 150. P. 236–245.

Weber W.J. Alpha-decay-induced amorphization in complex silicate structures // J. Amer. Ceram. Soc., 1993. V. 76. P. 1729–1738.

Weber W.J. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section. B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. V. 166. P. 98–106.

Weber W.J. Radiation-induced defects and amorphization in zircon // J. Mater. Res., 1990. V. 5. P. 2687–2697.

Weber W.J., Devanathan R., Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C., Wang L.M. The effect of temperature and recoil spectra on amorphization in zircon // Microstructural Processes in Irradiated Materials. Eds.: Zinkle S.J., Lucas G.E., Ewing R.C., Williams J.S. Mater., 1999. V. 540. P. 367–372.

Weber W.J., Ewing R.C., Wang L.M. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon // J. Mater. Research, 1994. V. 9. P. 688–698.

Westrenen V.W, Frank M.R., Hanchar J.M., Fei Y., Finch R.J., Zha C.-S. In situ determination of the compressibility of synthetic pure zircon ($ZrSiO_4$) and the onset of the zircon-reidite phase transition // Amer. Miner., 2004. V. 89. P. 197–203.

Williams I.S. U-Th-Pb geochronology by ion microprobe: Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes // Rev. Econ. Geol., 1998. V. 7. P. 1–35.

Williams M.L., Jercinovic M.J. Microprobe monazite geochronology: putting absolute time into microstructural analysis // J. Struct. Geol., 2002. V. 24. P. 1013–1028.

Williams M.L., Jercinovic M.J., Goncalves P., Mahan K. Format and philosophy for collecting, compiling, and reporting microprobe monazite ages // Chem. Geol., 2006. V. 225. P. 1–15.

Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J. Microprobe Monazite Geochronology: Understanding Geologic Processes by Integrating Composition and Chronology // Annual Rev. Earth Planet. Sci., 2007. V. 35. P. 137–175.

Williams M.L., Jercinovic M.J., Terry M.P. Age mapping and dating of monazite on the electron microprobe: deconvoluting multistage tectonic histories // Geol., 1999. V. 27. № 11. P. 1023–1026.

Williford R.E., Begg B.D., Weber W.J., Hess N.J. Computer simulation of Pu^{3+} and Pu^{4+} substitutions in zircon // J. Nucl. Mater., 2000. V. 278. P. 207–211.

Williford R.E., Devanathan R., Weber W.J. Computer simulation of displacement threshold energies for several ceramic materials // Nucl. Instr. Methods, 1998. V. 141. P. 98–103.

Williford R.E., Weber W.J., Devanathan R., Cormack A.N. Native vacancy migrations in zircon // J. Nucl. Mater., 1999. V. 273. P. 164–170.

Wyckoff R.W.G. Crystal Structures, Miscellaneous Inorganic Compounds, Silicates, and Basic Structural Information.2nd ed., V. l-4, Interscience Publishers, New York. 1968. 566 p.

Woodhead J.A., Rossman G.R., Silver L.T. The metamictization of zircon: radiation dose-dependant structural characteristics // Amer. Miner., 1991. V. 76. P. 74–82.

Xie L., Wang R., Chen X., Qiu J., Wang D. Th-rich zircon from peralka line A-type granite: Mineralogical features and petrological implications // Chinese Sci. Bulletin, 2005. V. 50. P. 809–817.

Xu H.F., Wang Y.F. Electron energy loss spectroscopy study of oxidation states of Ca and U in pirochlore and uraninite – natural analogues for Pu- and U-bearing waste forms // J. Nucl. Mater., 1999. V. 265. P. 117–123.

Xu Y.-N., Ching W.Y. Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide // Phys. Rev. B., 1999. V. 44. P. 110–148.

Yang B., Luff B.J., Townsend P.D. Cathodoluminescence of natural zircons // J. Phys.: Condens. Matter., 1992. V. 4. P. 5617–5624.

Yang P., Pattison D. Genesis of monazite and Y zoning in garnet from the Black Hills, South Dakota // Lithos, 2006. V. 88. P. 233–253.

York D. Least-squares fitting of a straight line // Canad. J. Phys., 1966. V. 44. P. 1079–1086.

Yu S.C., Tung S.F., Lee J.S., Bai W.J., Yang J.S., Fang Q.S., Zhang Z.M., Kuo C.T. Mantle zircon from Tibet // Western Pacific Earth Sci., 2001. № 1. P. 47–57.

Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon press, 1985. V. 1. 321 p.

Zhang M., Boatner L.A., Salje E.K.H., Ewing R.C. Daniel P., Weber W.J., Zhang Y., Farnan I. Micro-Raman and micro-infrared spectroscopic studies of Pb- and Au-irradiated $ZrSiO_4$: Optical properties, structural damage, and amorphization // Phys. Rev. B., 2008. V. 77. P. 144110–144123.

Zhang M., Boatner L.A., Salje E.K.H., Honda S., R.C. Ewing R.C. Pb+ irradiation of synthetic zircon ($ZrSiO_4$): Infrared spectroscopic investigation // Amer. Miner., 2008. V. 93. P. 1418–1423.

Zhang M., Salje E.K.H., Capitani G.C., Leroux H., Clark A.M., Schluter J., Ewing R.C. Annealingof a-decay damage in zircon: a Raman spectroscopic study // J. Phys.: Condens Matter, 2000b. V. 12. P. 3131–3148.

Zhang M., Salje E.K.H., Farnan I., Graeme-Barber A., Daniel P., Ewing R.C., Clark A.M., Lennox H. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study // J. Phys.: Condens Matter, 2000a. V. 12. P. 1915–1925.

Zhu X.K., O'Nions R.K. Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology // Contrib. Miner. Petrol., 1999. V. 137. P. 351–363.

Ziemann M.A., Forster H.J., Harlov D.E., Frei D. Origin of fluorapatite–monazite assemblages in a metamorphosed, sillimanite bearing pegmatoid, Reinbolt Hills, East Antarctica // Eur. J. Miner., 2005. V. 17. P. 567–579.

Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A., 1991. V. 308. P. 178–186.

http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL_POLY/

http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/MANUALS/USRMAN2.20.pdf

http://www.geo.umass.edu/probe/Monazite%20techn iques-analysis%20frames.html

http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Вариации состава U-Th-содержащих минералов ряда геологических объектов Урала и Сибири, значения возраста модельной U-Th-Pb-системы

Таблица I. Таблица I. Вариации химического состава в различных точках зерен монацита из ряда геологических объектов Урала и Сибири
Table I. Variations of monazite composition in different locations

№	Геологический объект, проба, число точек анализа	Вариации содержания оксидов, мас. %												Сумма*
		P_2O_5	Ce_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Pr_2O_3	Sm_2O_3	ThO_2	UO_2	PbO	SiO_2	Y_2O_3	CaO	
1	Ильменские горы, копь 50, N=87	17.04–22.15	20.62–26.15	7.03–9.13	7.37–9.53	2.33–3.13	0.67–1.25	20.10–34.13	0.30–0.71	0.23–0.38	4.42–7.53	0.46–0.78	0.10–0.27	96.02–99.81
2	Ильменские горы, копь 244, N=100	22.00–27.00	22.90–27.36	10.43–13.81	8.56–10.21	2.49–3.00	1.17–1.62	11.39–23.12	0.51–1.32	0.15–0.35	1.96–5.18	0.36–1.46	0.23–1.02	98.21–100.31
3	Ильмено-Вишневогорский комплекс, N=51	26.49–29.95	22.52–29.15	12.73–17.11	8.13–8.72	2.36–2.71	0.77–1.17	6.48–16.83	0.33–0.91	0.09–0.21	0.58–2.56	1.48–2.49	0.98–1.59	98.35–100.33
4	Адуйский массив, проба Оз-2, N=93,	27.47–29.47	24.03–29.98	11.53–14.50	9.15–11.23	2.43–3.26	1.67–2.29	4.21–12.35	0.03–0.84	0.05–0.16	0.54–1.72	0.54–3.59	0.22–1.28	97.41–100.00
	проба Оз-3, N=80	26.17–28.38	28.52–29.95	14.70–16.22	9.56–10.19	2.78–2.97	1.57–1.91	5.27–9.79	0.24–0.75	0.06–0.13	1.11–1.61	2.69–3.55	0.79–0.91	97.87–99.66
5	Джабыкский массив, N=54	26.77–29.92	25.10–32.33	11.12–18.35	8.71–10.52	2.54–3.13	0.85–2.33	3.11–11.76	0.11–1.22	0.03–0.16	0.30–1.90	0.37–2.48	0.54–1.88	98.00–100.20
6	Тараташский массив, проба К-1366б, N=62,	26.42–28.02	25.71–28.47	14.25–16.25	8.51–9.38	2.34–2.75	0.88–1.14	10.24–13.78	0.10–0.38	0.87–1.29	1.46–2.30	0.18–0.72	0.74–1.23	8.91–100.45
	проба К-1417, N=95	26.38–29.96	27.60–31.64	15.11–17.30	9.43–10.82	2.71–3.32	0.81–1.37	3.22–10.75	0.07–0.44	0.30–0.97	0.49–2.36	0.37–1.15	0.43–0.83	98.32–100.05
7	Енисейский кряж, Заангарье, N=53	28.26–32.50	26.28–30.12	11.89–15.40	8.77–12.64	1.77–3.40	1.05–2.24	3.12–5.19	0.21–0.87	0.13–0.27	0.21–0.50	0.27–2.18	0.84–7.73	97.12–99.72
8	Воронежский кристаллический массив, проба 700-а, N=29,	28.37–30.66	24.53–30.24	12.09–15.04	10.70–13.31	2.65–3.41	1.20–1.78	2.91–3.63	0.10–0.67	0.30–0.57	0.18–0.31	0.08–3.50	0.51–1.01	99.25–101.13
	проба 8240 , N=12	28.43–29.32	28.78–31.14	13.76–14.76	12.99–13.72	3.29–3.61	1.84–2.22	1.98–2.57	0.38–0.56	0.31–0.43	0.27–0.41	0.30–1.41	0.53–0.74	98.32–99.79

Примечание. * – суммарное содержание оксидов по данным микрозондового анализа без учёта F, S.

Таблица II. Вариации химического состава в различных точках зерен монацита, уранинита, торианита, коффинита и торита из ряда геологических объектов Урала и Сибири
Table II. Variations of local composition of U-Th-bearing minerals

№	Геологический объект, минерал, число точек анализа	Вариации содержания оксидов, мас. %												Сумма
		ThO_2	UO_2	PbO	P_2O_5	Ce_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Pr_2O_3	Sm_2O_3	Y_2O_3	SiO_2	CaO	
1	Первомайский массив, монацит, N=6;	7.70–9.84	0.44–1.74	0.09–0.14	28.66–30.40	24.89–30.35	11.79–16.93	9.00–10.64	2.58–3.02	1.46–2.27	1.41–2.56	0.38–2.46	0.70–2.15	99.84–100.61
	уранинит, N=4	4.95–5.08	86.78–88.91	3.30–3.37	н/о	0.00–0.12	0.00–0.14	0.00–0.10	н/о	н/о	0.71–0.75	0.65–0.82	0.00–0.02	96.71–98.89
2	Фундамент Ямала, монацит, N=30	5.37–16.31	0.40–0.81	0.08–0.19	24.39–29.89	23.85–26.82	11.20–13.83	10.88–12.57	2.76–3.26	1.53–2.46	0.91–2.60	0.57–3.50	0.37–1.27	98.49–100.21
	уранинит, N=11	2.05–4.94	83.18–89.85	2.98–3.26	н/о	0.00–0.41	0.00–0.18	0.00–0.46	н/о	н/о	0.40–3.67	0.09–0.68	н/о	95.12–97.23
3	Фундамент Западной Сибири, монацит, N=11;	8.27–17.77	0.15–0.62	0.09–0.20	24.84–28.68	22.82–28.16	10.25–17.24	9.09–11.11	2.42–3.04	0.85–2.34	0.13–2.03	1.11–2.34	1.10–2.58	98.13–100.44
	уранинит, N=9;	7.38–15.32	67.51–78.73	3.01–3.31	н/о	1.89–3.77	0.20–0.67	0.86–1.90	0.28–0.49	н/о	0.92–1.04	0.00–0.11	0.30–0.59	93.69–95.83
	торит, N=10.	72.84–74.32	7.90–8.28	1.20–1.29	0.09–0.12	0.03–0.20	н/о	н/о	н/о	н/о	0.06–0.25	17.55–17.75	н/о	99.83–100.90
4	Карабашский массив, торианит, N=9	54.11–67.54	18.34–26.58	1.61–2.04	н/о	1.17–1.87	0.11–0.19	0.90–1.53	н/о	н/о	0.15–0.21	0.29–0.62	2.31–18.05	94.08–100.51
5	Липовское жильное поле, уранинит, N=6;	5.46–5.59	85.09–85.20	3.11–3.16	0.03–0.05	0.01–0.23	0.03–0.06	0.16–0.24	н/о	н/о	1.04–1.08	0.61–0.71	0.73–0.77	96.47–96.81
	коффинит, N=4	2.03–2.33	65.12–69.88	2.37–2.60	н/о	0.05–0.08	н/о	н/о	н/о	н/о	5.33–9.84	13.78–17.62	н/о	91.78–97.66
6	Пышминско-Ключевское месторождение, уранинит, N=20	0.02–1.13	80.37–91.31	3.90–4.74	н/о	0.00–0.51	н/о	н/о	н/о	н/о	0.24–2.64	0.02–1.18	0.51–1.49	99.88–100.42

Примечание. Н/о – не определено.

Таблица III. Значения возраста для 20 статистических выборок системы-200 по 100 реализаций в каждой
Table III. Age values for 20 samples of the model system-200, with 100 statistical realizations in each sample

№	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	200.2±2.6	200.1±0.5 (0.98)	200.3±1.7 (0.98)	200.4±1.5 (1.30)	199.5±4.0	200.2±0.4	200.6±1.7 (0.99)	200.5±5.5
2	200.2±2.5	200.1±0.5 (0.79)	199.5±1.5 (0.78)	200.0±1.4 (1.00)	200.7±3.9	200.2±0.5	199.7±1.8 (0.79)	200.5±5.7
3	200.1±2.5	200.0±0.5 (0.81)	200.8±1.4 (0.80)	201.6±1.3 (1.01)	195.7±3.4	200.0±0.4	201.5±1.6 (0.78)	196.9±6.3
4	199.8±2.5	199.8±0.5 (1.02)	197.8±2.1 (1.00)	199.2±1.8 (1.30)	201.6±5.2	199.9±0.6	197.9±2.3 (1.02)	199.2±6.8
5	200.2±2.6	200.1±0.5 (0.87)	201.0±2.0 (0.88)	201.5±1.3 (1.06)	196.0±3.8	200.2±0.5	201.4±2.0 (0.85)	196.0±6.8
6	199.7±2.5	199.6±0.6 (1.30)	199.2±2.2 (1.30)	199.4±2.0 (1.70)	200.4±5.3	199.7±0.6	199.1±2.4 (1.30)	201.3±7.3
7	200.6±2.5	200.2±0.6 (1.60)	199.0±2.2 (1.60)	200.0±2.0 (2.00)	201.0±5.4	200.3±1.1	199.2±2.3 (1.60)	199.1±8.0
8	200.4±2.5	200.3±0.5 (0.95)	201.0±1.6 (0.95)	201.3±1.3 (1.20)	197.7±3.4	200.4±0.5	201.4±1.8 (0.95)	199.7±6.4
9	199.8±2.6	199.7±0.6 (1.30)	199.6±2.1 (1.30)	199.0±1.8 (1.70)	202.4±5.0	199.9±0.8	199.3±2.3 (1.30)	203.1±6.8
10	200.0±2.5	199.9±0.5 (0.95)	198.6±1.6 (0.95)	199.7±1.3 (1.20)	200.8±3.5	200.0±0.4	198.9±1.8 (0.95)	197.3±6.1
11	200.0±2.5	199. 9±0.5 (1.04)	199.4±1.7 (1.03)	199.5±1.5 (1.30)	201.5±4.0	200.0±0.5	199.4±1.8 (1.05)	201.6±6. 9
12	200.6±2. 6	200.5±0.6 (1.18)	201.0±1.7 (1.18)	201.0±1.6 (1.50)	199.2±4.7	200.6±0.6	201.2±1.8 (1.19)	201.0±6.2
13	199.8±2.5	199.7±0.5 (1.16)	199.7±1.8 (1.17)	200.2±1.9 (1.50)	198.7±4.4	199.9±0.6	200.0±2.0 (1.18)	199.1±5.7
14	200.4±2.5	200.4±0.5 (1.02)	200.7±2.0 (1.02)	200.6±1.6 (1.40)	199.9±4.2	200.5±0.5	200.8±2.1 (1.04)	201.3±6.2
15	199.7±2.5	199.6±0.6 (1.30)	199.2±2.2 (1.30)	199.4±2.0 (1.70)	200.5±5.3	199.7±0.6	199.1±2.4 (1.30)	201.3±7.3
16	200.3±2.5	200.2±0.5 (0.83)	200.6±1.7 (0.85)	201.0±1.4 (1.07)	198.0±3.6	200.2±0.4	200.7±1.8 (0.84)	196.1±6.9
17	200.0±2.5	199.9±0.5 (1.12)	199.3±1.9 (1.13)	199.9±2.0 (1.50)	200.2±5.1	200.0±0.9	199.5±2.1 (1.15)	198.4±8.7
18	200.5±2.6	200.4±0.5 (1.11)	200.2±1.8 (1.13)	200.8±1.4 (1.40)	199.4±3.5	200.5±0.6	200.6±1.8 (1.13)	197.7±6.2
19	200.2±2.5	200.1±0.5 (0.74)	199.1±1.5 (0.73)	199.6±1.3 (0.96)	201.9±3.4	200.2±0.2	199.2±1.7 (0.74)	200.4±5.7
20	200.0±2.5	199.9±0.5 (1.08)	199.5±2.1 (1.08)	200.5±1.7 (1.40)	198.4±4.7	200.0±0.5	200.0±2.2 (1.08)	197.0±6.4
Среднее	**200.1±2.5**	**200.0±0.5**	**199.8±1.8**	**200.2±1.6**	**199.7±4.3**	**200.1±0.5**	**199.9±2.0**	**199.4±6.6**

Таблица IV. Значения возраста системы-200 при различных значениях $ThO_2^н/UO_2^н$

Table IV. Age values of the model system-200 with different $ThO_2^н/UO_2^н$ ratio

№	$ThO_2^н/UO_2^н$	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III*	IV	V	VI	VII	VIII
1	10/0	200.2±2.8	200.1±0.6 (1.01)	200.4±0.9 (1.01)	–	–	–	–	–
2	10/1	200.2±2.5	200.1±0.5 (0.79)	199.5±1.5 (0.78)	200.0±1.4 (1.00)	200.7±3.9	200.2±0.5	199.7±1.8 (0.79)	200.5±5.7
3	10/2	200.6±2.5	200.4±0.5 (0.88)	200.6±2.0 (0.85)	199.1±1.7 (1.20)	202.7±2.5	200.5±0.4	199.8±2.6 (0.86)	204.0±3.8
4	10/5	200.2±2.5	200.1±0.5 (1.17)	198.3±1.7 (1.18)	200.9±2.9 (1.70)	199.6±1.9	200.2±0.6	200.3±3.5 (1.19)	199.4±2.0
5	10/8	200.6±2.5	200.5±0.5 (0.90)	199.0±1.0 (0.90)	201.5±2.9 (1.20)	200.1±1.3	200.6±0.8	202.7±5.2 (0.91)	200.1±1.5
6	10/10	200.5±2.5	200.4±0.5 (1.16)	198.2±1.8 (1.17)	201.1±4.2 (1.60)	200.2±1.7	200.5±0.4	199.8±6.4 (1.18)	199.8±1.8
7	0/10	199.8±2.8	199.7±0.5 (1.01)	200.1±1.7 (1.02)	–	–	–	–	–
8	1/10	200.1±2.7	200.0±0.5 (0.93)	199.6±1.5 (1.02)	195.9±37.1 (0.92)	200.1±1.2	200.0±0.8	195.3±58.9 (0.85)	199.1±1.7
9	2/10	199.7±2.7	199.6±0.6 (1.13)	200.1±1.2 (1.13)	194.8±9.6 (1.20)	200.0±0.9	199.7±2.1	199.1±28.3 (1.14)	200.1±1.2
10	5/10	199.7±2.6	199.6±0.6 (1.20)	200.0±1.7 (1.20)	199.4±8.2 (1.40)	199.7±1.5	199.7±1.9	202.0±11.8 (1.20)	199.8±1.7
11	8/10	199.8±2.5	199.7±0.5 (0.87)	201.4±2.0 (0.85)	195.9±4.0 (1.07)	200.8±1.2	199.9±0.9	198.7±7.1 (0.85)	201.4±2.0
12	10/10	199.5±2.5	199.4±0.6 (1.30)	201.4±1.8 (1.20)	194.2±5.1 (1.60)	201.0±1.8	199.4±1.5	197.7±7.1 (1.20)	201.6±1.9

Примечание. *III – изохронный Th^*/Pb- (строки 1–6) или U^*/Pb-возраст (строки 7–12).

Таблица V. Значения возраста для модельных систем-200, 300, 500, 1000, 1500 и 2000

Table V. Age values for model systems-200, 300, 500, 1000, 1500 and 2000

№	$T_м$, млн.лет	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	200	200±3	200.1±0.5 (0.79)	200±2 (0.78)	200±1 (1.00)	201±4	200.2±0.5	200±2 (0.79)	201±6
2	300	300±4	299.8±0.8 (1.17)	299±3 (1.17)	299±3 (1.50)	301±7	300.1±0.8	299±3 (1.19)	303±9
3	500	498±6	498±1 (0.74)	502±5 (0.72)	503±4 (0.87)	484±10	498±1	504±5 (0.69)	488±16
4	1000	995±12	994±2 (0.93)	995±9 (0.91)	998±6 (1.19)	986±15	995±2	997±9 (0.94)	982±26
5	1500	1484±18	1483±4 (1.30)	1509±16 (1.18)	1506±12 (1.40)	1424±29	1484±5	1512±16 (1.15)	1457±55
6	2000	2005±23	2004±5 (1.15)	1998±17 (1.13)	1997±15 (0.94)	1908±34	1971±2	2010±20 (0.73)	1964±57

Примечание. *При расчетах значения возраста соотношение изотопов $^{235}U/^{238}U$ принято постоянным во времени и равным 137.88.

Таблица VI. Значения возраста системы-200 при различных погрешностях измерения элементов

Table VI. Age values of the model system-200 with different element measurement errors

№	Погрешность ΔTh/Th, ΔU/U, ΔPb/Pb, %	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 , 1 , 1	200±3	200.1±0.5 (0.79)	200±2 (0.78)	200±1 (1.00)	201±4	200.2±0.5	200±2 (0.79)	201±6
2	1 , 1 , 2	200±4	200.0±0.8 (0.90)	200±3 (0.90)	201±3 (1.30)	199±7	200.2±0.8	200±3 (0.92)	203±11
3	1 , 1 , 5	199±10	198±2 (0.73)	197±7 (0.74)	202±5 (1.16)	191±14	199±2	199±8 (0.74)	189±25
4	1 , 1 , 10	201±20	196±4 (1.09)	203±12 (1.08)	218±13 (1.50)	158±33	202±3	201±14 (1.10)	2101±40
5	1 , 3 , 10	200±20	196±4 (0.94)	196±16 (0.95)	221±12 (1.30)	146±34	201±5	201±17 (0.92)	1506±51
6	3 , 3 , 10	199±20	195±4 (0.96)	194±16 (0.96)	210±12 (1.40)	175±34	201±4	194±17 (0.98)	1780±57

Таблица VII. Значения возраста системы-200 с различной дисперсией содержания элементов

Table VII. Age values of the model system-200 with different element dispersion

№	Дисперсия содержания элементов СКО, %	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	30	200±3	200.1±0.5 (0.79)	200±2 (0.78)	200±1 (1.00)	2001±4	200.2±0.5	200±2 (0.79)	201±6
2	25	200±3	200.0±0.5 (0.90)	200±2 (0.89)	200±2 (1.18)	202±4	200.1±0.4	200±2 (0.90)	204±7
3	20	200±3	199.9±0.5 (0.89)	200±3 (0.90)	202±2 (1.14)	195±6	200.0±0.7	201±3 (0.90)	196±9
4	15	201±35	200.7±0.5 (0.94)	201±4 (0.94)	200±3 (1.20)	204±9	200.7±0.7	200±5 (0.95)	209±14
5	10	200±3	199.9±0.6 (1.20)	200±6 (1.20)	198±6 (1.50)	207±18	200.1±0.5	197±7 (1.20)	214±20
6	5	201±3	200.4±0.5 (1.09)	198±12 (1.08)	201±10 (1.40)	199±33	200.6±0.4	196±13 (1.09)	217±43

Таблица VIII. Значения возраста системы-200 при различной статистике выборки

Table VIII. Age values of the model system-200 with different sample statistics

№	Статистика выборки N, шт	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	250	200±3	200.0±0.3 (0.94)	200±1 (0.93)	199.5±0.9 (1.2)	202±2	200.1±0.3	200±1 (0.93)	203±4
2	100	200±3	200.1±0.5 (0.79)	200±2 (0.78)	200±1 (1.0)	201±4	200.2±0.4	200±2 (0.79)	201±6
3	50	200±3	200.1±0.7 (1.01)	201±3 (0.98)	199±2 (1.3)	203±4	200.2±0.6	201±3 (0.94)	209±8
4	10	201±3	201±2 (0.9)	202±5 (0.93)	201±3 (1.2)	202±7	201±1	202±5 (1.02)	208±15

Таблица IX. Значения возраста бимодальных систем-200+205, 200+210 и 200+220

Table IX. Age values of bimodal systems: 200+205, 200+210 и 200+220

№	Возраст подсистем, млн. лет	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1*		203±3	202.5±0.5 (1.70)	202±1 (1.70)	203±1 (15)	203±3	202.9±0.5	202±2 (1.70)	202±5
2**	200 + 205	200±3	200.1±0.5 (0.79)	200±1 (0.78)	200±1 (1.00)	201±4	200.2±0.5	200±2 (0.79)	201±6
3**		205±3	205.0±0.5 (0.86)	204±2 (0.87)	205±1 (1.13)	205±4	205.1±0.5	205±2 (0.87)	203±6
4*		205±3	204.8±0.8 (4.50)	207±3 (4.40)	206±3 (5.90)	204±7	205.5±0.3	207±3 (4.50)	210±9
5**	200 + 210	200±3	200.1±0.5 (0.79)	200±1 (0.78)	200±1 (1.00)	201±4	200.2±0.5	200±2 (0.79)	201±6
6**		210±3	210.0±0.5 (0.98)	210±2 (0.98)	210±2 (1.30)	211±5	210.6±0.5	210±3 (0.99)	214±7
7*		210±3	209±1 (15)	212±5 (15)	212±5 (20)	206±12	210.8±0.5	212±6 (15)	212±17
8**	200 + 220	200±3	200.1±0.5 (0.79)	200±1 (0.78)	200±1 (1.00)	201±4	200.2±0.5	200±2 (0.79)	201±6
9**		220±3	220.2±0.6 (1.12)	220±2 (1.11)	220±2 (1.50)	222±5	220.5±0.5	220±2 (1.13)	223±9

Примечание. * и ** – расчет без выделения и с предварительным выделением одномодальных подсистем.

Таблица X. Значения возраста системы-200 с различным содержанием нерадиогенного Pb

Table X. Age values of the model system-200 with different content of non-radiogenic Pb

№	Содержание нерадиогенного Pb, мас. %	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	0	200±3	200±0.5 (0.79)	200±1 (0.78)	200±1 (1.0)	201±4	200.2±0.5	200±2 (0.79)	201±6
2	0.002	204±3	204±0.6 (1.3)	199±2 (1.04)	2001±2 (1.4)	214±5	204.1±0.7	198±2 (1.03)	207±7
3	0.005	211±3	211±1 (4.2)	205±2 (3.0)	207±3 (4.9)	222±6	211±1	205±2 (3.1)	205±9
4	0.008	216±3	215±1 (6.8)	201±4 (4.0)	211±5 (9.4)	231±13	216±2	202±4 (4.1)	198±13
5	0.010	219±3	219±1 (6.8)	214±7 (6.6)	220±5 (8.8)	219±12	219±1	214±7 (6.5)	198±22
6	0.015	228±3	227±2 (13)	210±7 (10.7)	223±7 (18)	245±18	229±2	210±7 (10.8)	204±25
7	0.02	236±3	234±3 (24)	206±11 (20)	229±9 (33)	261±23	237±3	207±11 (20)	191±32
8	0.03	259±3	257±4 (29)	199±2 (0.87)	230±9 (30)	346±24	260±4	199±2 (0.86)	195±8
9	0.10	406±5	388±11 (123)	199±3 (0.80)	315±42 (461)	592±121	392±8	199±3 (0.78)	194±11

Таблица XI. Значения возраста системы-200 с различными потерями радиогенного Pb

Table XI. Age values of the model system-200 with different losses of radiogenic Pb

№	Потери радиогенного $PbO_д$, мас. %	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	0.020	160±2	160.4±0.4 (0.82)	161±1 (0.79)	160±0.9 (1.1)	163±2	160.5±0.3	160±1 (0.73)	168±5
2	0.015	171±2	170.7±0.5 (1.3)	171±2 (1.3)	170±2 (1.7)	172±4	170.8±0.5	171±2 (1.3)	175±6
3	0.010	180±2	180.3±0.5 (1.16)	180±2 (1.18)	181±1 (1.5)	179±4	180.4±0.5	180±2 (1.15)	176±5
4	0.005	190±2	190.1±0.5 (1.05)	190±1 (1.05)	190±1 (1.4)	190±3	190.1±0.5	190±1 (1.07)	192±5
5	0.001	198±3	197.8±0.5 (0.89)	197±1 (0.88)	197±1 (1.2)	200±3	197.9±0.4	197±2 (0.9)	200±6

Таблица XII. Значения возраста системы-100 с $UO_2^{н}$=10 и $ThO_2^{н}$=10 % и различными потерями радиогенных изотопов ^{208}Pb и ^{206}Pb
Table XII. Age values of the model system-100 with $UO_2^{н}$=10 и $ThO_2^{н}$=10 % and different losses of radiogenic ^{208}Pb and ^{206}Pb isotopes

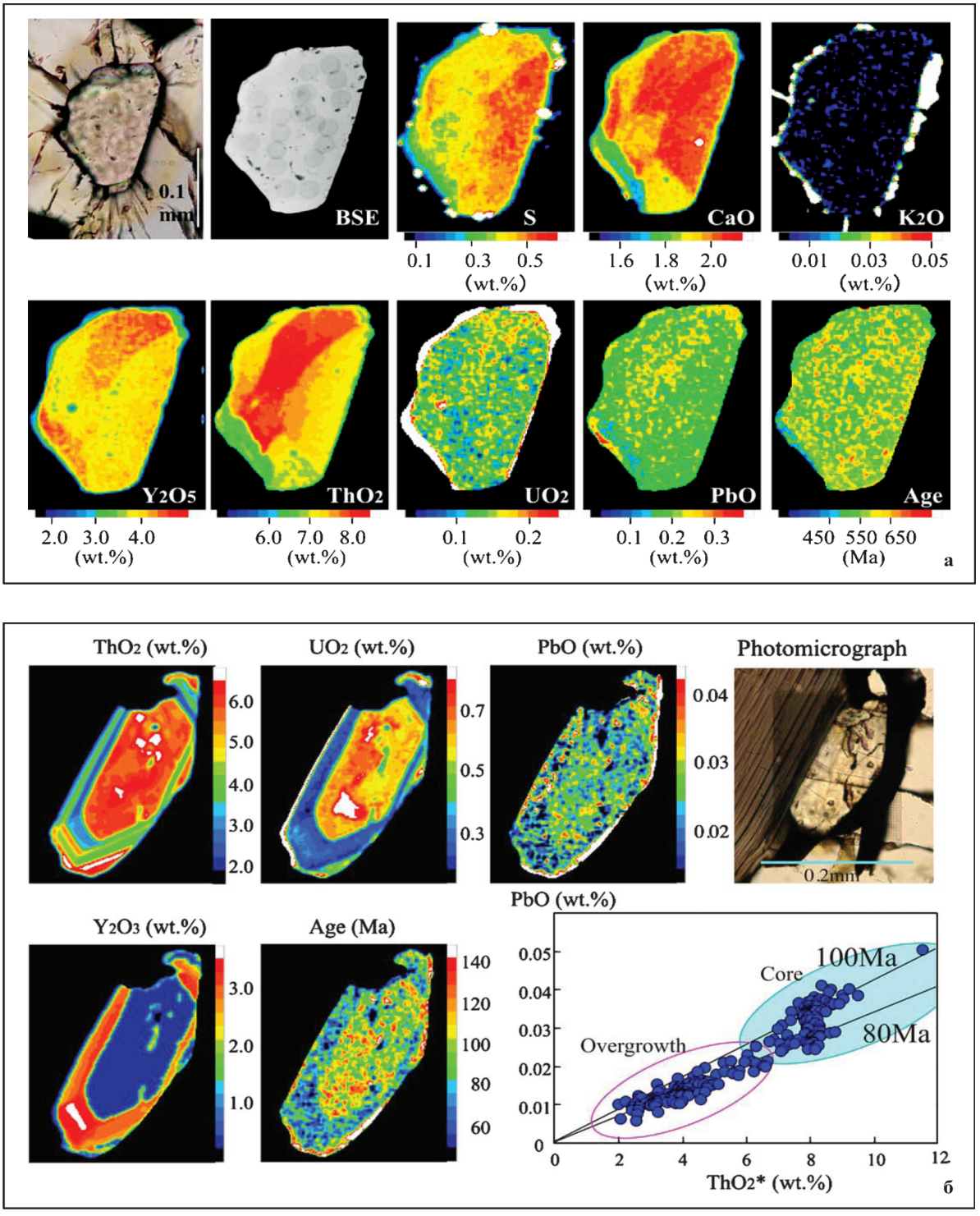
№	Потери, мас. %		Значения возраста, млн. лет						
	^{208}Pb	^{206}Pb	I	Th*/Pb III	U*/Pb III	IV	V	VII	VIII
1	0	0	100.00±0.27	98.5±0.8	100.4±0.9	97.9±1.9	100.5±0.8	97.0±3.0	100.6±0.8
2	0.010	0	97.36±0.28	97.4±0.7	99.6±0.8	90.7±1.6	99.5±0.6	91.3±2.6	99.7±0.9
3	0	0.010	92.76±0.28	90.8±0.8	90.8±0.9	100.7±1.8	89.9±0.6	100.0±3.0	89.8±0.9
4	0.010	0.010	90.26±0.22	90.2±0.4	90.3±0.7	90.3±1.3	90.0±0.6	92.0±2.8	90.1±0.7

Таблица XIII. Типичные значения возраста одной статистической выборки системы-200 из 100 реализаций
Table XIII. Typical age values of a statistical sample of the model system-200 with 100 implementations

Значения возраста, млн. лет и величина СКВО										**Среднее**
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
200.2±2.5	200.1±0.5(0.79)	199.5±2.4(0.28)	200.0±1.4(1.00)	200.7±3.9	200.2±0.4	199.7±1.8(0.79)	200.5±5.7	199.7±1.6(0.79)	201.2±4.5	**200.2±2.5**

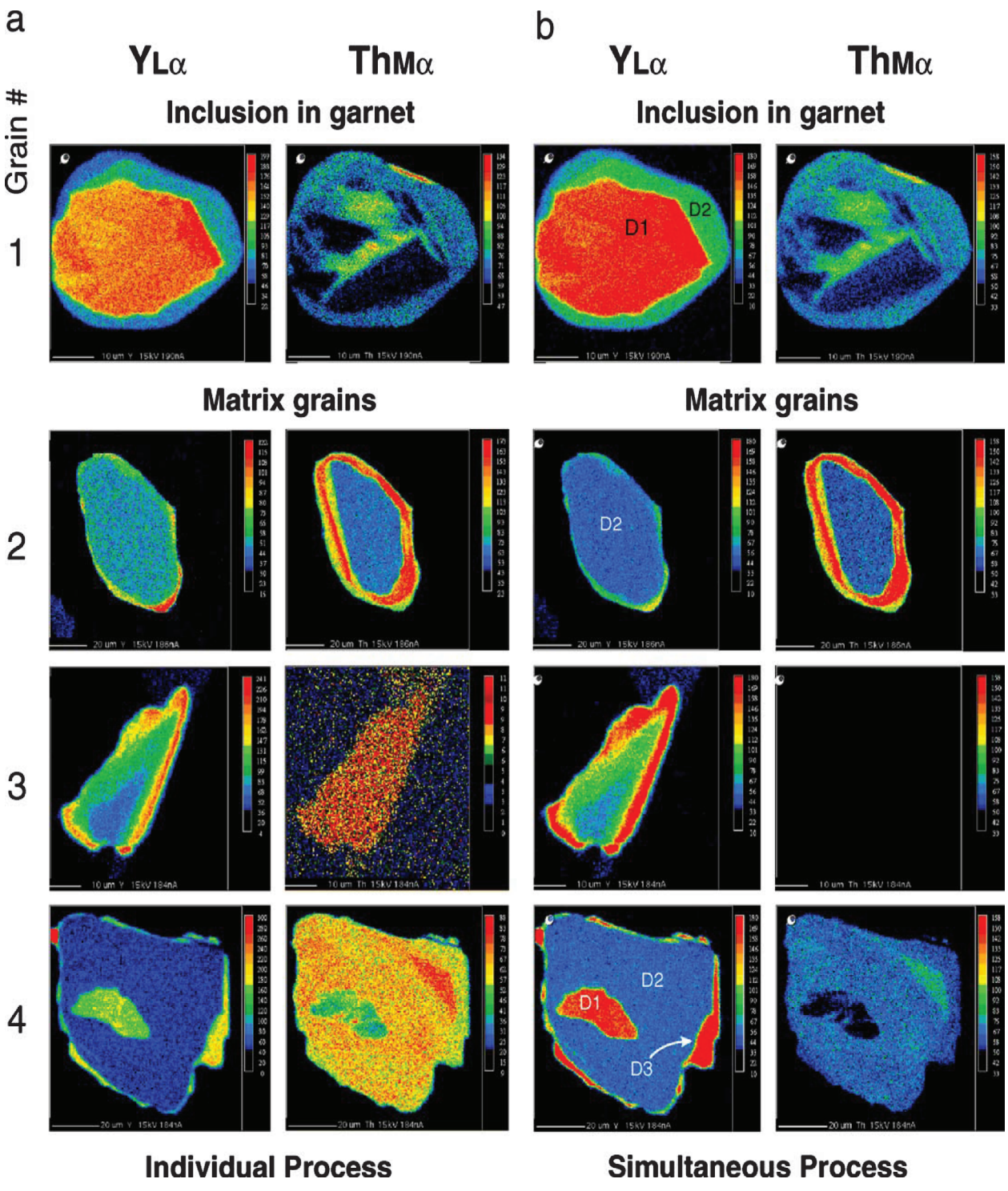
ПРИЛОЖЕНИЕ II

Вариации состава U-Th-содержащих минералов ряда геологических объектов Урала и Сибири, значения возраста модельной U-Th-Pb-системы



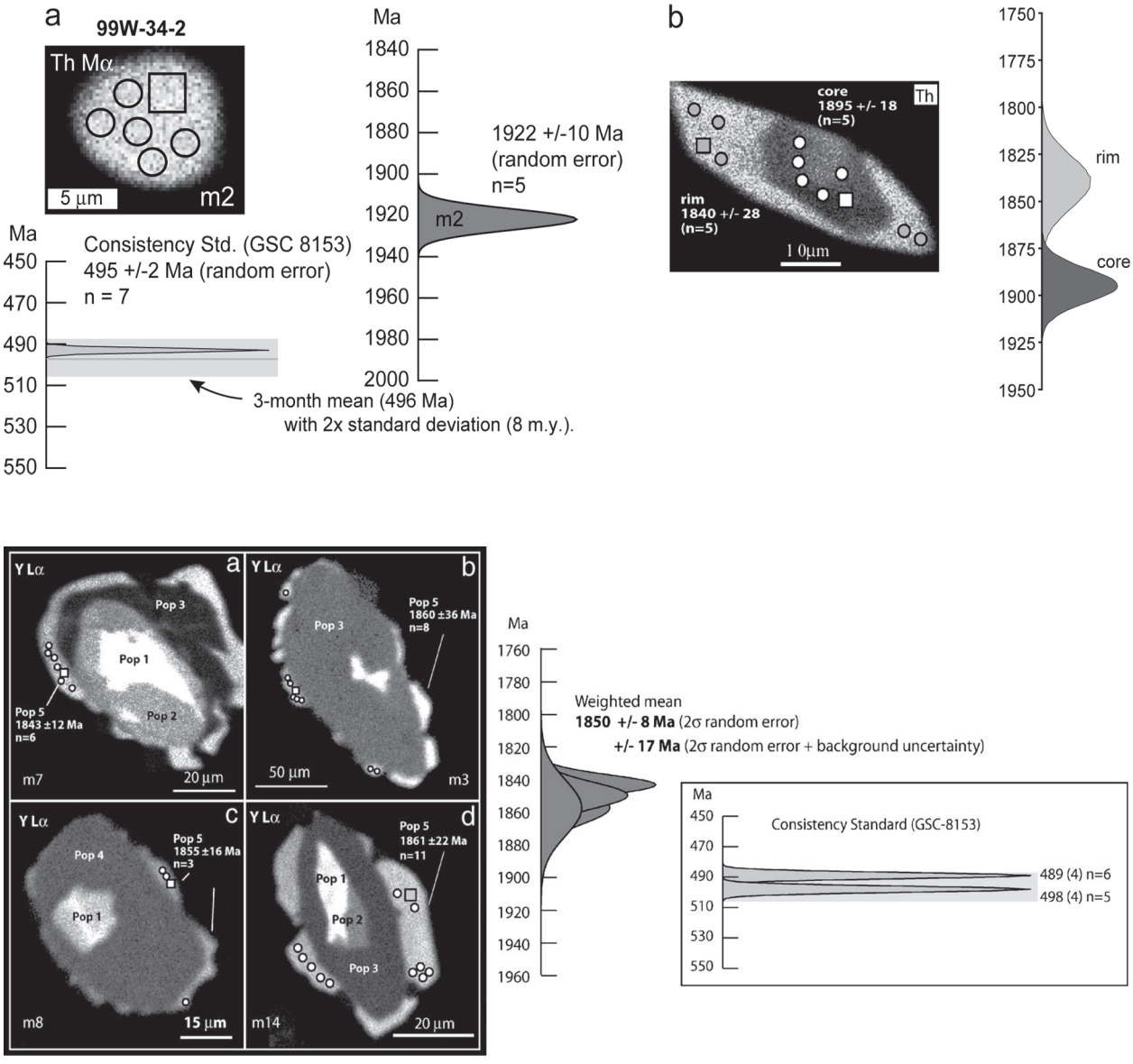
Илл. 1. А. Оптическое и BSE-изображения, карты распределения содержания оксидов и значений возраста в S-содержащем монаците из апопелитовых мигматитов Индии. Микрозонд JCXA-733, напряжение 15 кВ, сила тока 300 нА, диаметр пучка 2 мкм, время набора импульсов для S, Ca, K и Th, U, Pb, Y – 2 и 4 с. Б. Оптическое изображение, карты распределения содержания оксидов и значений возраста, ThO_2^*-PbO-данные в монаците из силиманит-ортоклазового мигматита Рюока метаморфического пояса Рюока (область Аояма, Япония) (Suzuki, Kato, 2008)

Fig. 1. A. Sulfur compositional map together with photomicrograph, BSE image, a chronological map for S-bearing monazite in migmatite from India. B. Photomicrograph, compositional maps, a chronological map, and a ThO_2^*-PbO plot for a monazite grain in sillimanite–orthoclase migmatite from the Ryoke metamorphic belt of the Aoyama area, Mie Prefecture, Japan (Suzuki, Kato, 2008)



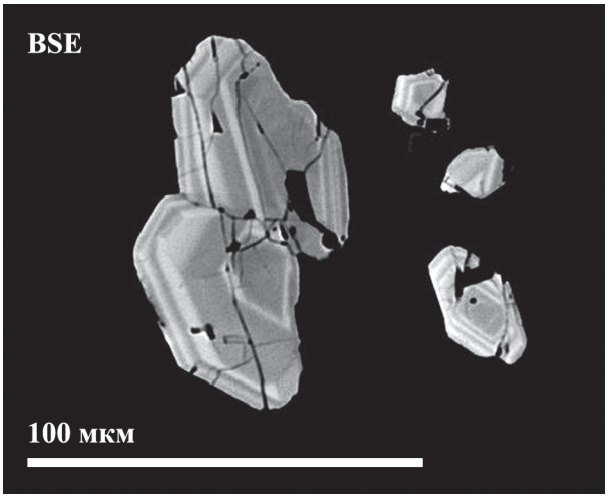
Илл. 2. Карты распределения интенсивности характеристического излучения линий элементов для зерен монацита (1–4): (a) – при последовательной записи и (b) – при одновременной. Верхний ряд – зерно монацита в гранате; все остальные – «матричные» зерна. (1) ядра зерен монацита в гранате и внутреннее ядро матричного зерна 3 (D1); (2) центральные области матричного зерна (D2 – голубые и зеленые); (3) краевые зоны матричных зерен (D3). Внешние, краевые зоны, обогащенные Y, интерпретируются как связанные с ростом монацита во время распада граната. В матричном зерне 3 содержание Th существенно отлично (Williams et al., 2006)

Fig. 2. Compositional maps of four monazite grains (1–4) (Williams et al., 2006)



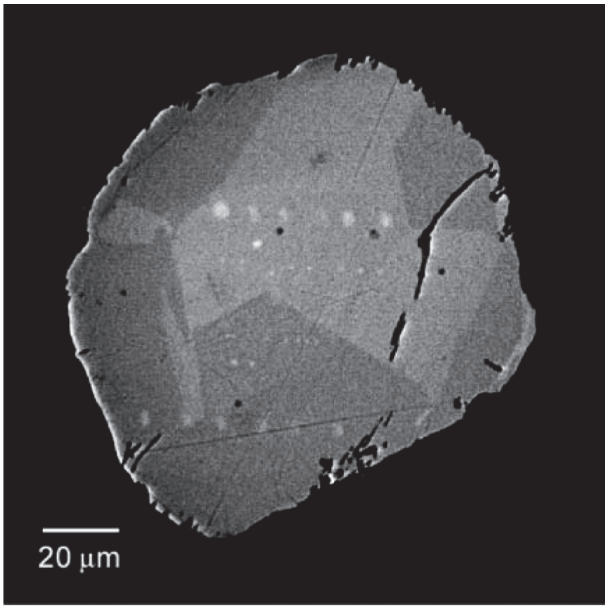
Илл. 3. (a) Датировка гомогенного зерна монацита диаметром 8–10 мкм во включении в гранате. Датировка проведена для серии из 5 точек (круги, квадраты – положение фона). Стандарт GSC-8153. (b) Датировка гетерогенного зерна монацита. Круг – положение, где определялись микросодержания элементов. (a–d) Датировка полигенного монацита высокоградных гранулитов (Саскачеван, Канада). Краевые зоны, обогащенные Y, интерпретированы как связанные с ростом при распаде граната. Возраст (1850 млн. лет) вычислен как средневзвешенная величина для четырех краевых зон шириной 5–10 мкм, обогащенных Y. 2σ = 8 млн. лет; случайная и систематическая ошибка – 17 млн. лет. Вставка: данные для стандарта GSC-8153 и среднее значение, полученное при усреднении данных, полученных в течении месяца (Williams et al., 2006)

Fig. 3. (a) Single monazite date from a small (8–10 μm diameter) monazite inclusion in garnet. (b) Dating multiple domains within a single monazite crystal. Squares represent location of background scans. Circles represent trace element analytical spots. (a–d) Example of multi-monazite age calculation. Interpreted age of exhumation of highgrade granulites along the Legs Lake shear zone, Saskatchewan (Williams et al., 2006)



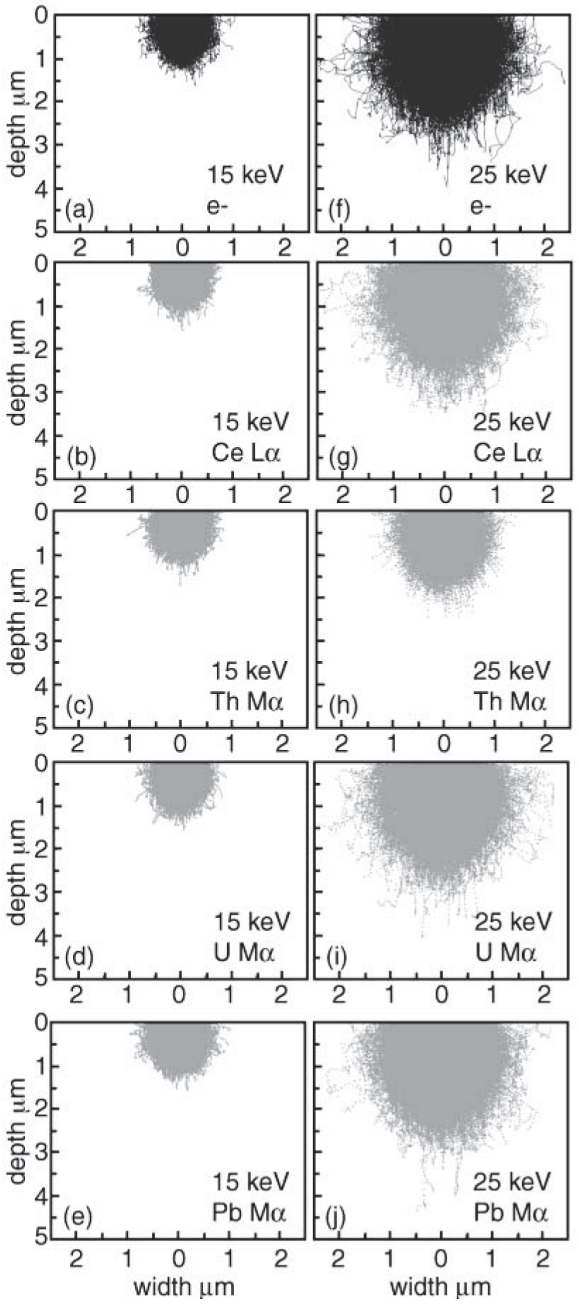
Илл. 4. BSE-изображение зерен монацита из Верхнереченской площади, скв. 1 (Западная Сибирь)

Fig. 4. BSE-image of monazite grains (sample V.-Rech., West Siberia)



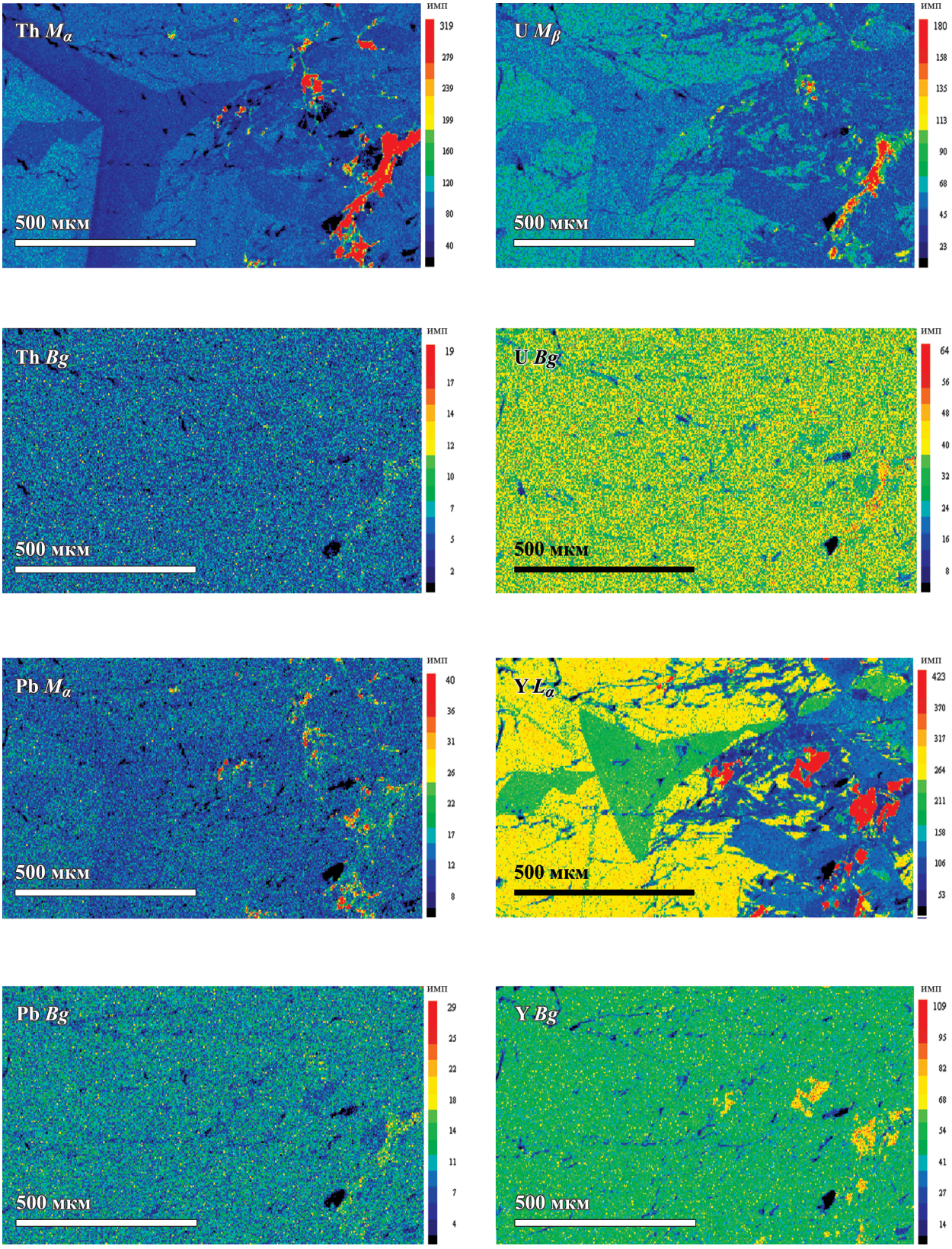
Илл. 6. BSE-изображение монацита LGG246-5m из гранита (Большой Каньон, США). Яркие пятна – на пробе с углеродным напылением после экспозиции под пучком при 200 нА и 15 кВ в течение 30 мин (мелкие – при сфокусированном пучке, крупные – при расфокусированном). Менее яркие пятна – после экспозиции пробы с золотым напылением (Jercinovic, Williams, 2005)

Fig. 6. BSE-image of monazite LGG246-5m from the Lower Granite Gorge of the Grand Canyon. Note bright spots from high-current (200 nA, 15 kV, 30 min) beam exposure with a carbon coat: smaller ones are from focused beam, larger ones are from slightly defocused beam (Jercinovic, Williams, 2005)



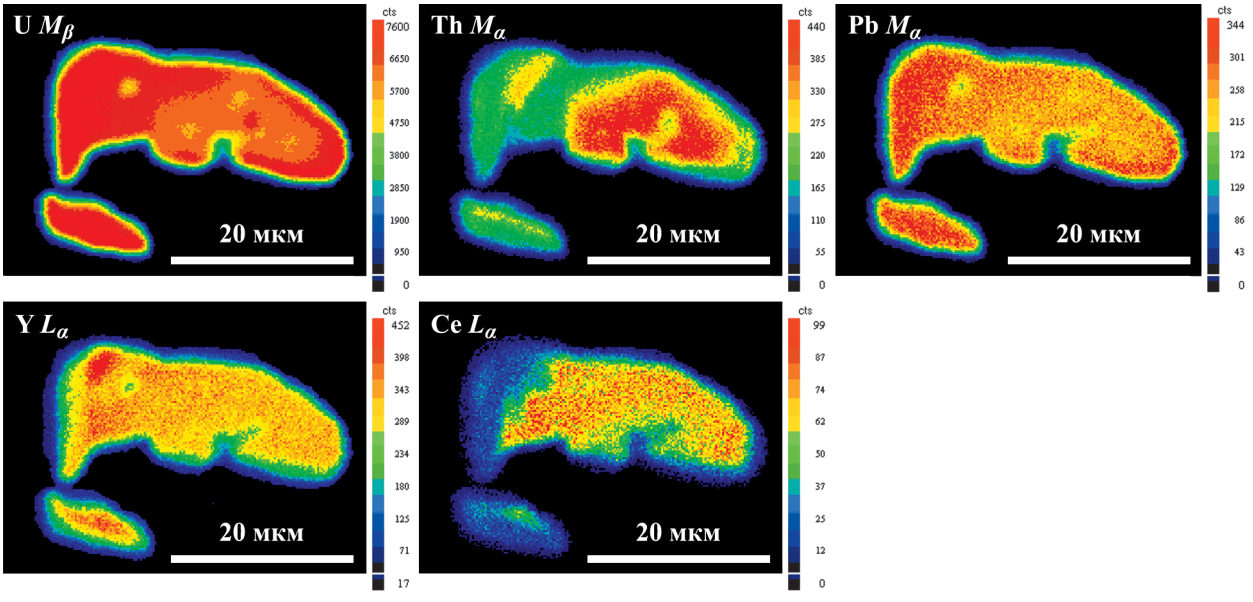
Илл. 5. Модельный объем монацита, в который проникают электроны и генерируют вторичное рентгеновское излучение при 15 (а–д) и 25 кэВ (е–к) для Ce L_α (б, ж), Th M_α (в, з), U M_α (г, и) и Pb M_α (д, к). Состав минерала $(La_{0.225}\ Ce_{0.495}\ Nd_{0.18})\ (CaTh)_{0.09}\ (CaU)_{0.007}\ (PbTh)_{0.003}\ PO_4$, и $La_{0.1875}Ce_{0.4125}Nd_{0.15}(CaTh)_{0.24}\ (CaU)_{0.007}\ (PbTh)_{0.003}\ PO_4$ (Pyle et al., 2005)

Fig. 5. Monte Carlo simulations of the interaction volumes of electrons and generation volumes of X-rays at 15 keV (a, e) and 25 keV (f, j) for Ce L_α (b, g), Th M_α (c, h), U M_α (d, i), and Pb M_α (e, j) (Pyle et al., 2005)



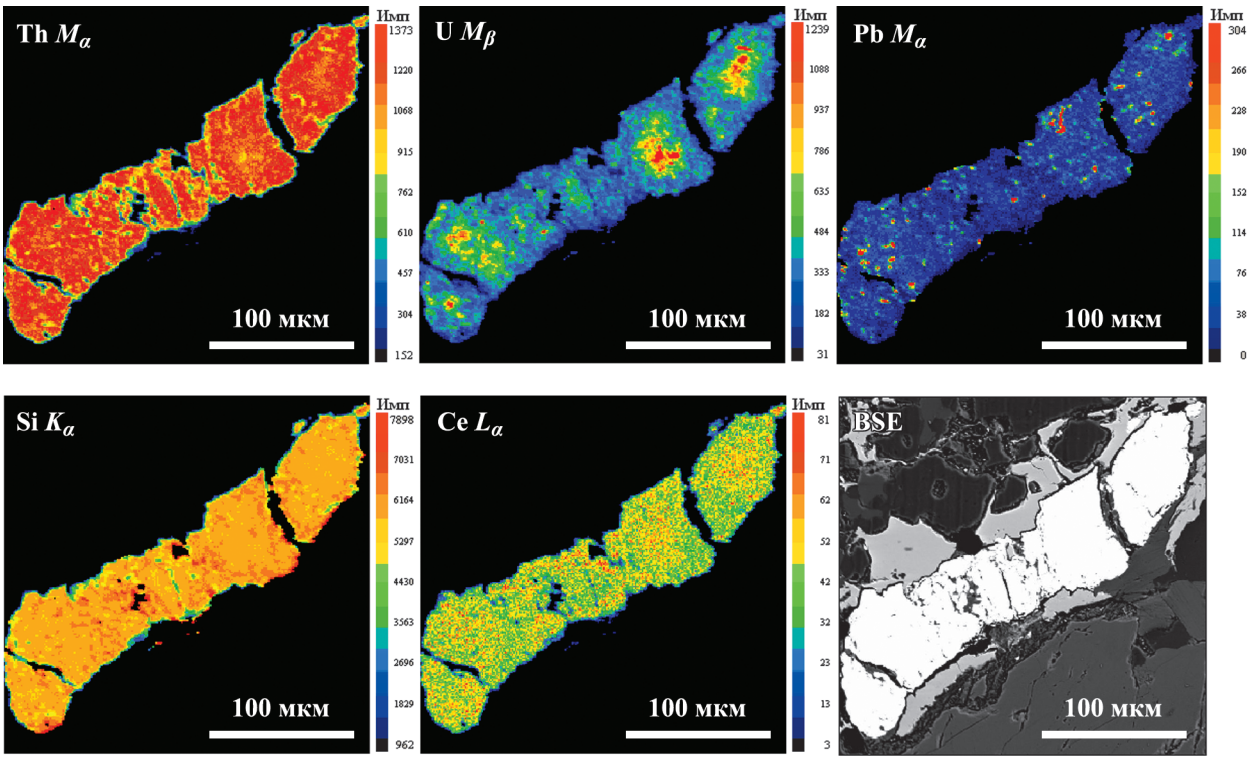
Илл. 7. Изображение центрального участка монацита из пегматитов Адуйского массива (Урал) в характеристическом рентгеновском излучении линий Th M_α, U M_β, Pb M_α и Y L_α на пике и фоне

Fig. 7. Compositional Th M_α, U M_β, Pb M_α and Y L_α maps of a monazite grain (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals)



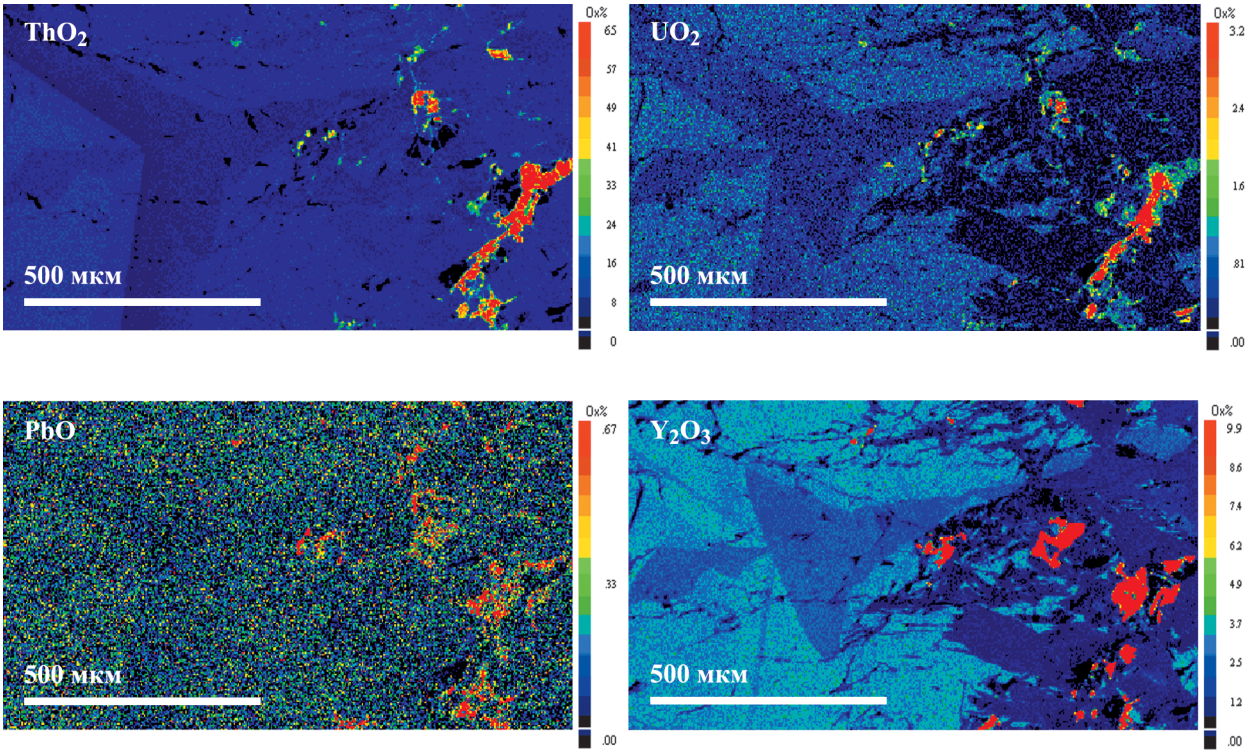
Илл. 8. Изображение уранинита Окуневской площади (Западная Сибирь) в характеристическом рентгеновском излучении линий U M_β, Th M_α, Pb M_α, Y L_α и Ce L_α

Fig. 8. Compositional U M_β, Th M_α, Pb M_α, Y L_α and Ce L_α maps of a uraninite grain (sample Ok, Siberia)



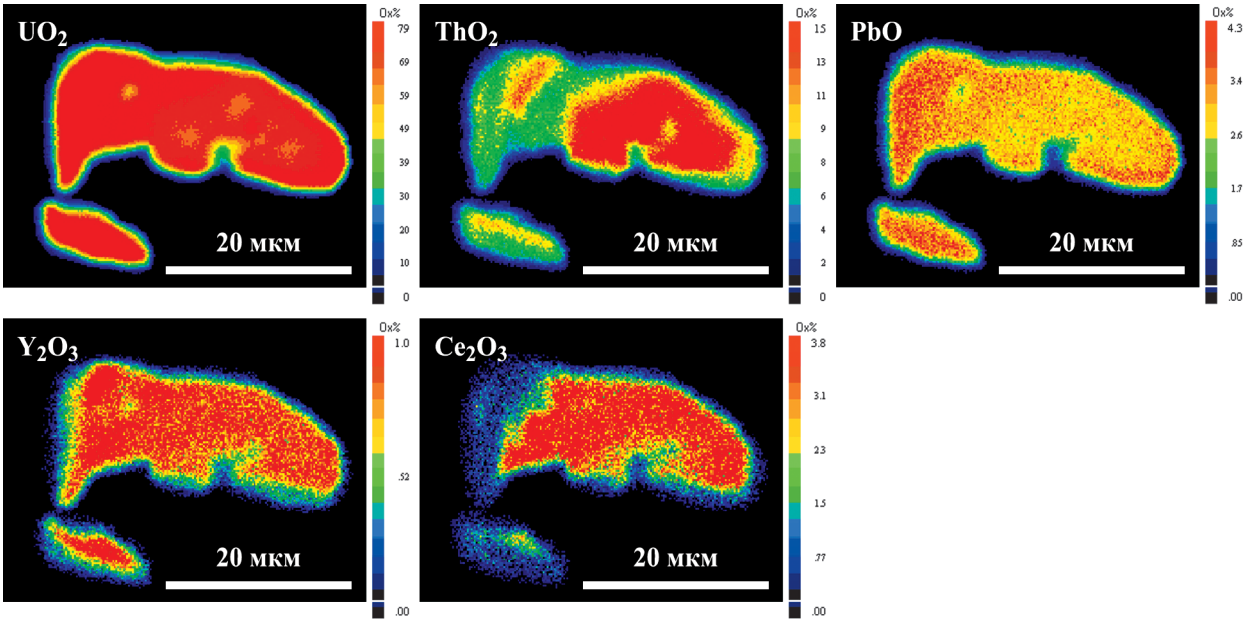
Илл. 9. BSE-изображение зерна торита Окуневской площади (Западная Сибирь) и его изображение в характеристическом рентгеновском излучении линий Th M_α, U M_β, Pb M_α, Si K_α и Ce L_α

Fig. 9. Compositional Th M_α, U M_β, Pb M_α, Si K and Ce L_α maps of a thorite grain (sample Ok, Siberia)



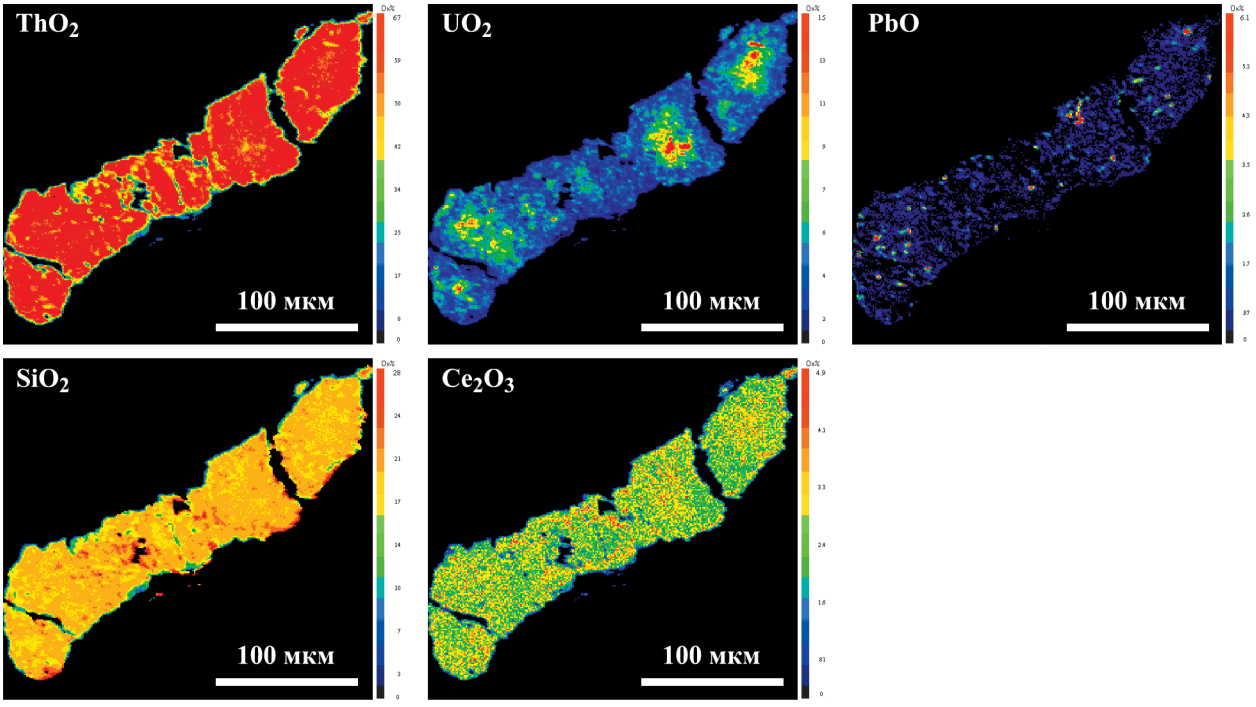
Илл. 10. Карты распределения содержания (мас. %) оксидов ThO_2, UO_2, PbO, Y_2O_3 на участке монацита Адуйского массива (Урал)

Fig. 10. Compositional ThO_2, UO_2, PbO, Y_2O_3 maps of a monazite grain (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals)



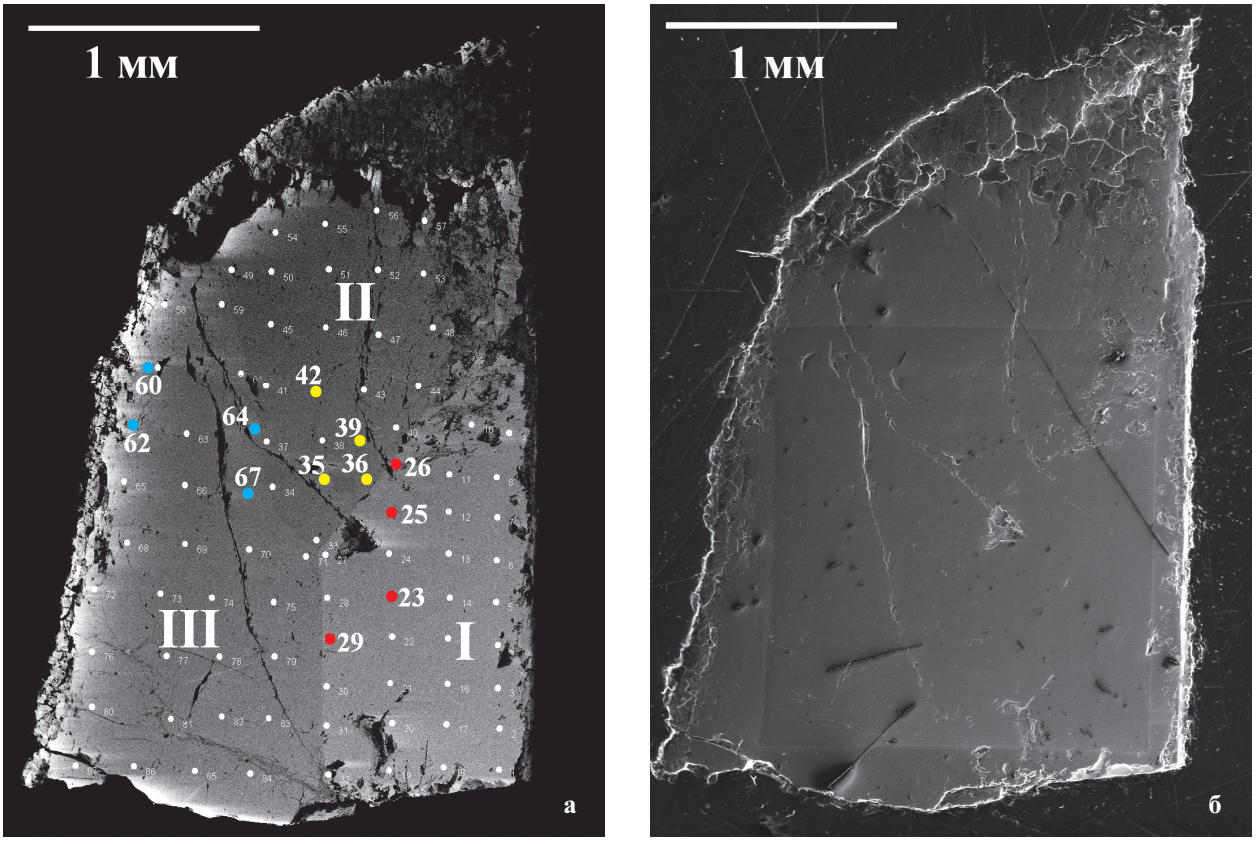
Илл. 11. Карты распределения содержания (мас. %) оксидов UO_2, ThO_2, PbO, Y_2O_3, Ce_2O_3 в зерне уранинита Окуневской площади (Западная Сибирь)

Fig. 11. Compositional UO_2, ThO_2, PbO, Y_2O_3, Ce_2O_3 maps of a uraninite grain (sample Ok, Siberia)



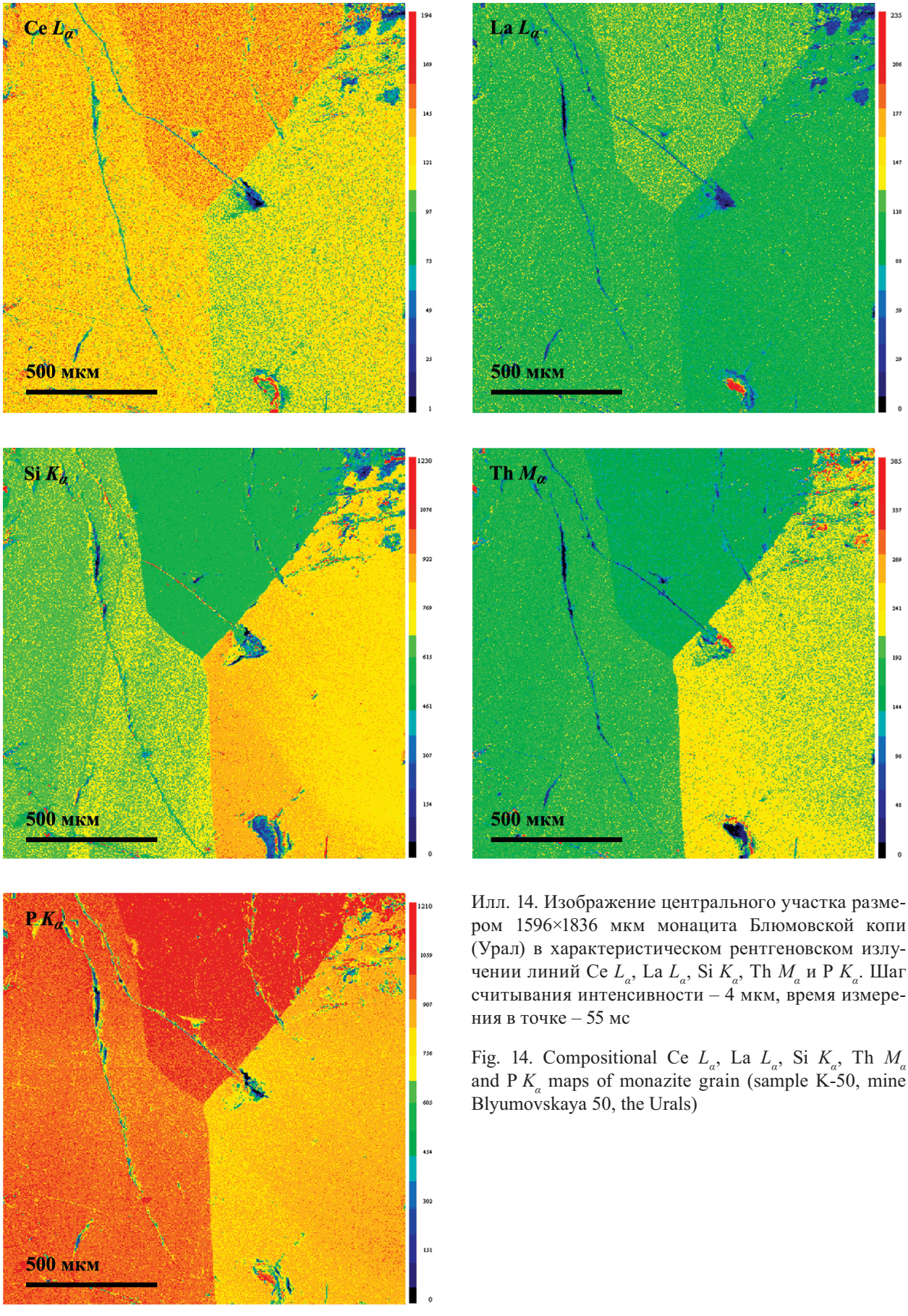
Илл. 12. Карты распределения содержания (мас. %) оксидов ThO_2, UO_2, PbO, SiO_2 и Ce_2O_3 в зерне торита Окуневской площади (Западная Сибирь)

Fig. 12. Compositional ThO_2, UO_2, PbO, SiO_2 and Ce_2O_3 maps of a thorite grain (Siberia)



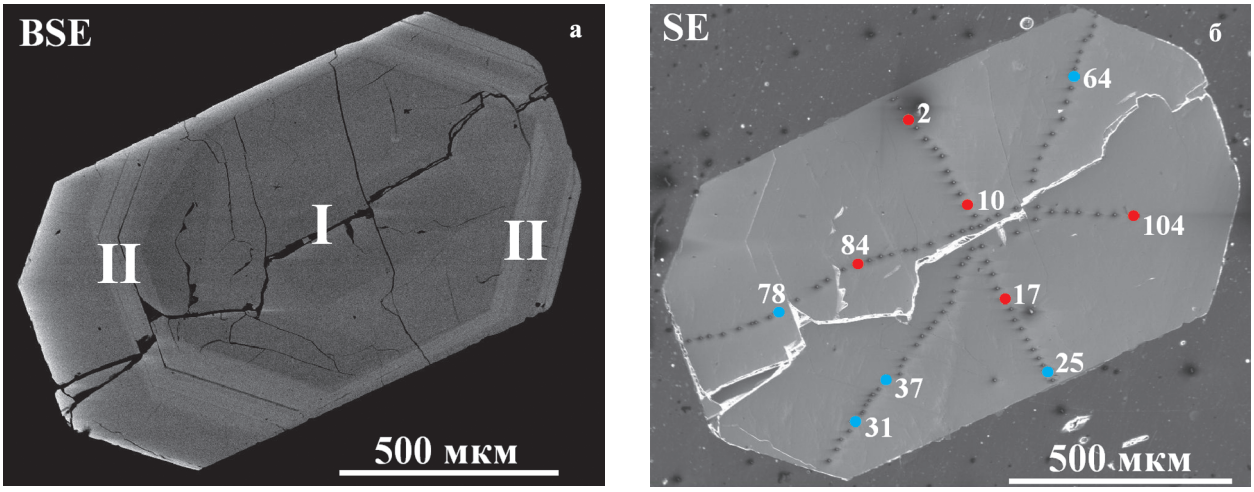
Илл. 13. BSE- (а) и SE-изображения (б) монацита Блюмовской копи (Ильменогорский массив, Урал). Точки 1–32, 33–57 и 58–87 расположены в секторах I, II и III, соответственно

Fig. 13. BSE- (a) and SE-images (б) of monazite grains (sample K-50, mine Blyumovskaya 50, the Urals)



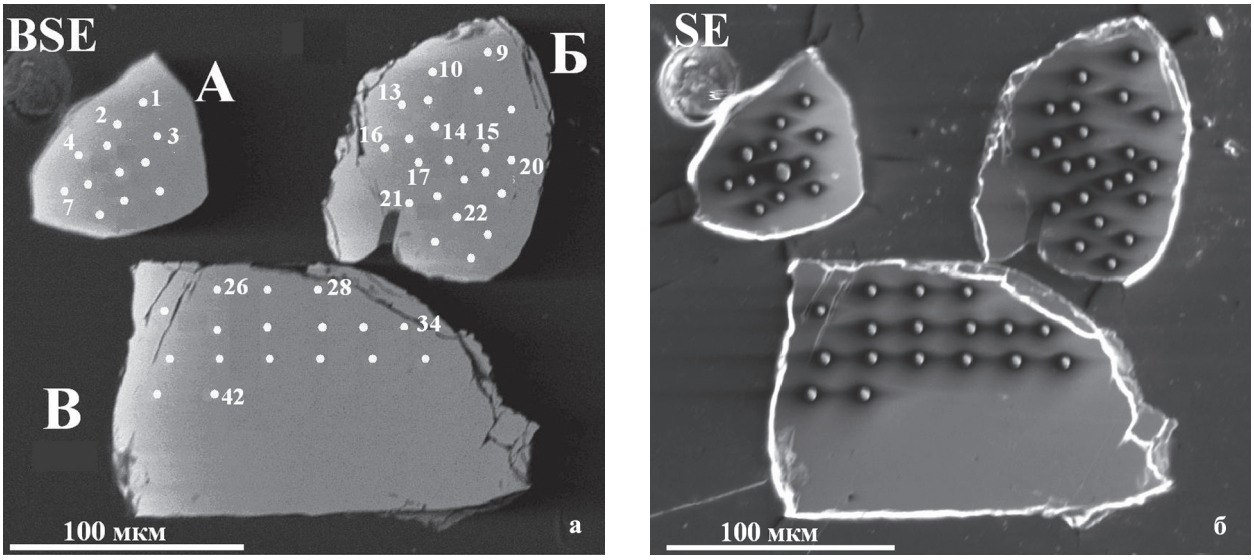
Илл. 14. Изображение центрального участка размером 1596×1836 мкм монацита Блюмовской копи (Урал) в характеристическом рентгеновском излучении линий Ce L_α, La L_α, Si K_α, Th M_α и P K_α. Шаг считывания интенсивности – 4 мкм, время измерения в точке – 55 мс

Fig. 14. Compositional Ce L_α, La L_α, Si K_α, Th M_α and P K_α maps of monazite grain (sample K-50, mine Blyumovskaya 50, the Urals)



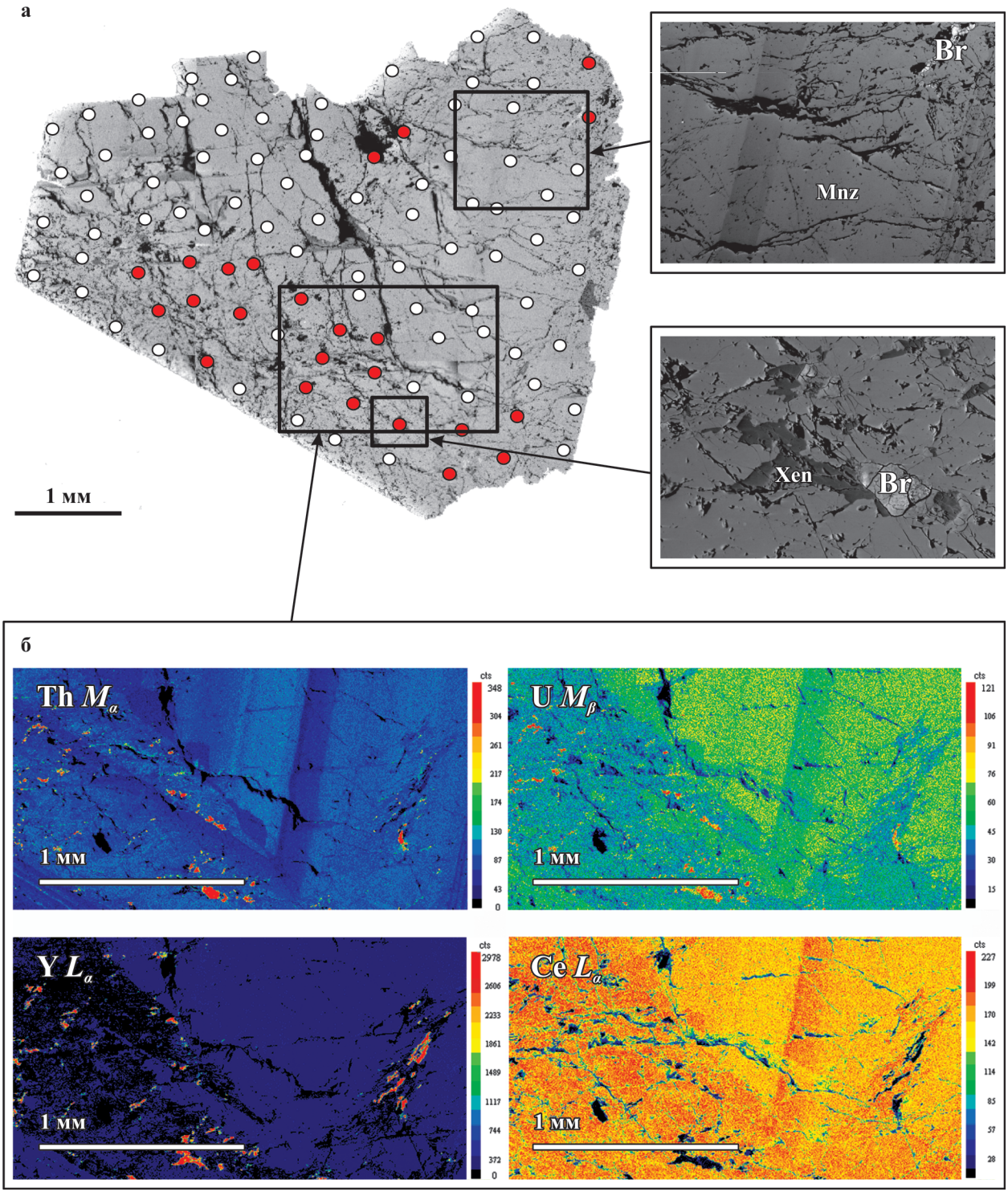
Илл. 15. BSE- (а) и SE-изображения (б) монацита копи 244 (Ильменогорский массив, Урал) со следами точечного выгорания после микрозондового анализа. Центральная зона I (точки 2, 10, 17, 84, 104) и периферическая II (25, 31, 37, 64, 78)

Fig. 15. BSE- (a) and SE-images (a) of monazite grains (sample K-244, Ilmenskiye Mountians, the Urals)



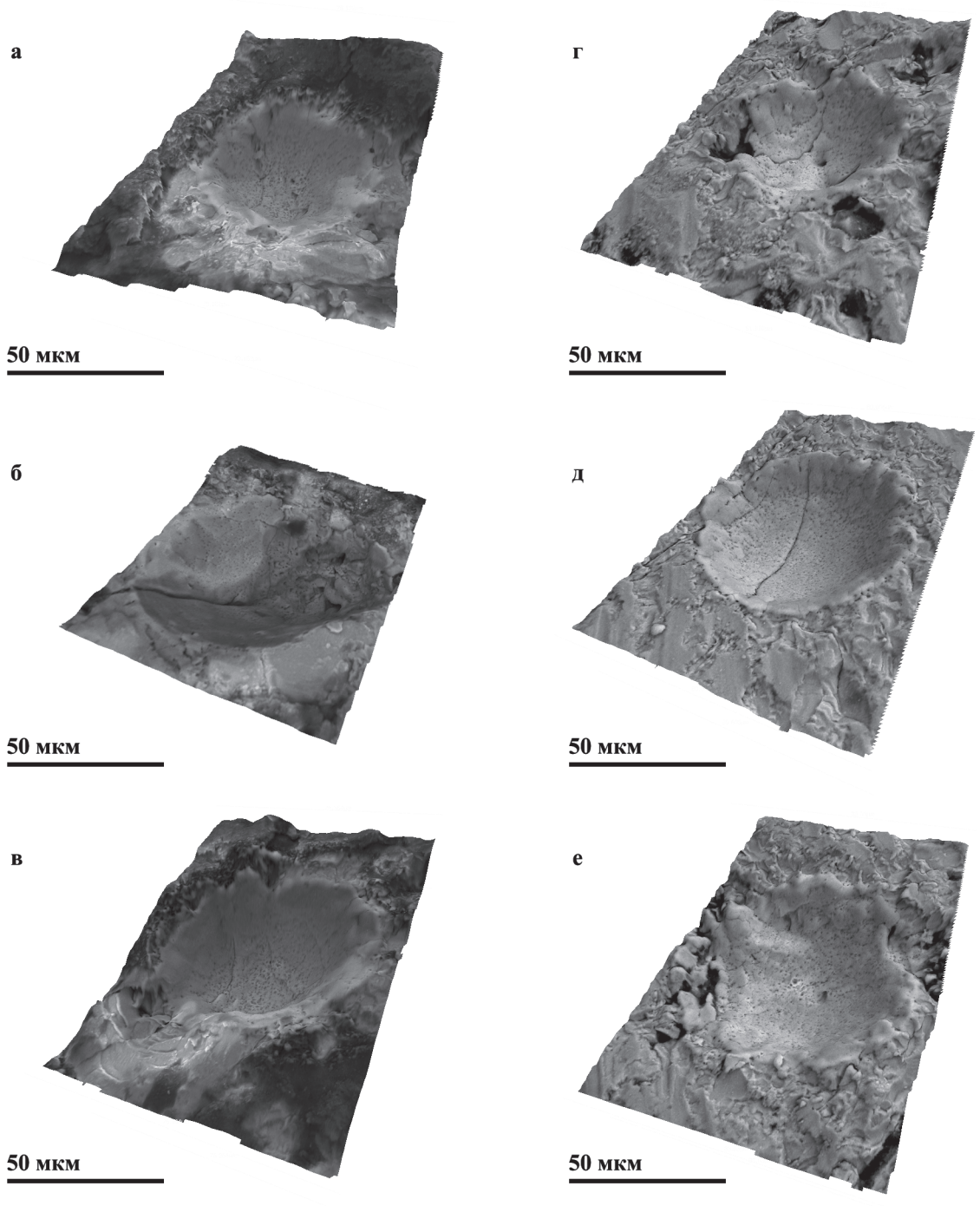
Илл. 16. BSE- (а) и SE-изображения (б) монацита Вишневогорского комплекса (Урал) со следами точечного выгорания после микрозондового анализа

Fig. 16. BSE- (a) and SE-images (б) of monazite grains (sample K-193, Ilmeno-Vishnevogorskiye complex, the Urals)



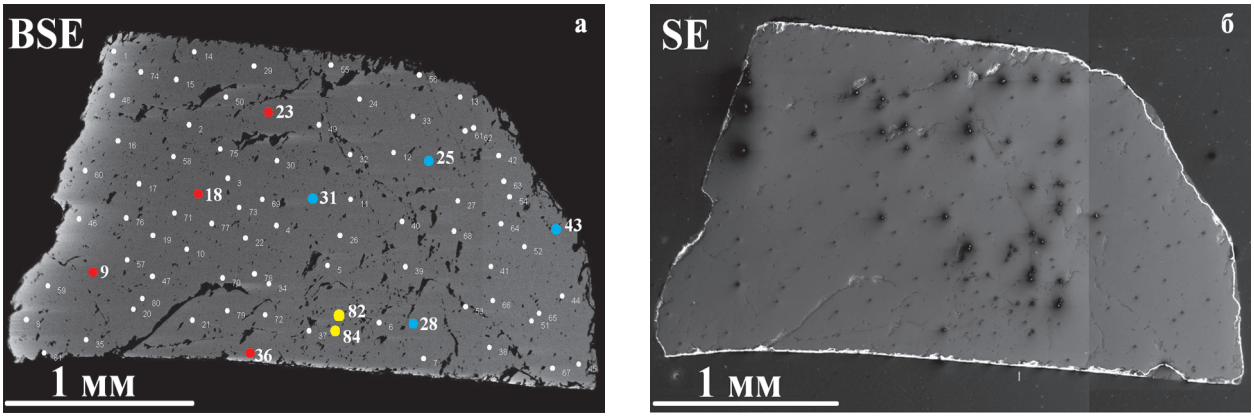
Илл. 17. BSE-изображение монацита Оз-2 Адуйского массива (Урал) и его двух участков с нанесенными точками, в которых выполнен анализ состава,BSE-изображение двух участков – верхнего с выраженной зональностью и нижнего – с ксенотимом и брабантитом (а), изображение участка образца размером 2396×1200 мкм в характеристическом рентгеновском излучении линий Th M_α, U M_β, Y L_α и Ce L_α с ярко выраженной зональностью смежных граней (б). Шаг считывания интенсивности – 4 мкм, время накопления импульсов в точке – 60 мс

Fig. 17. BSE-image (a) and compositional Th M_α, U M_β, Y L_α and Ce L_α maps (б) of monazite grain (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals)



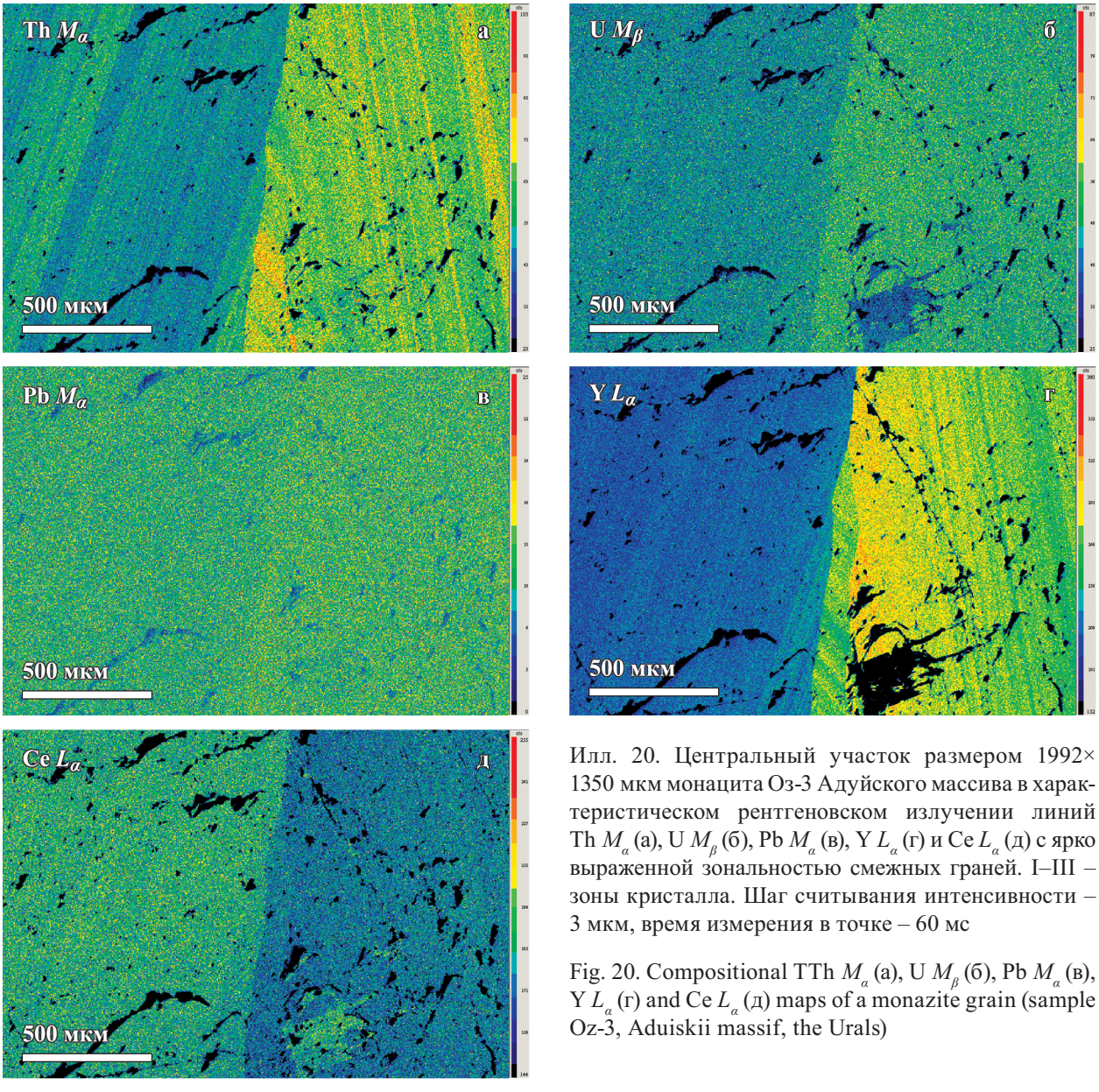
Илл. 18. Трехмерные изображения поверхности монацита Оз-2 Адуйского массива в исходном состоянии (а–в) и после облучения ионами He с энергией 3.0 МэВ флюенсом $3.0 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 (г–е). Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6390 LV, обработка данных в программе Mex 5.1. Кратеры – после воздействия YAG:Nd-лазера с мощностью пучка 0.45 (а) и 0.9 мДж (б, в), при частоте повторения импульсов 5 и 20 гц

Fig. 18. SEM-images (а–в) of a monazite grain (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals) after YAG:Nd-lazer ablation



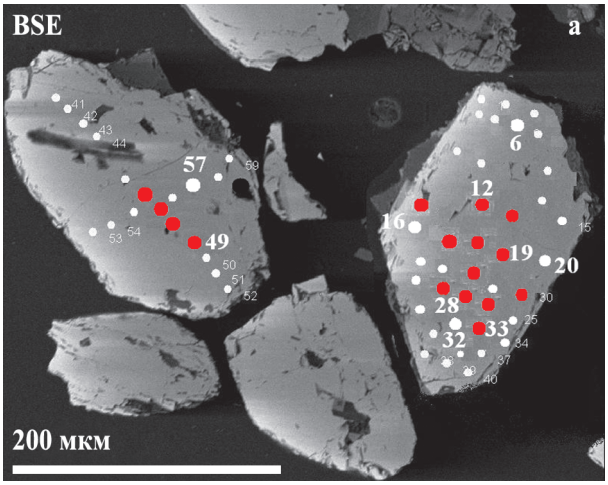
Илл. 19. BSE- (а) и SE-изображения (б) монацита Оз-3 Адуйского массива с нанесенными точками, в которых выполнен анализ состава

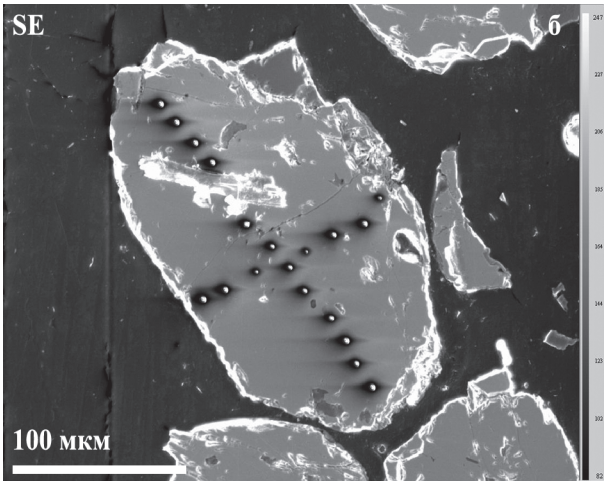
Fig. 19. BSE- (a) and SE-images (b) of monazite grains (sample Oz-3, Aduiskii massif, the Urals)

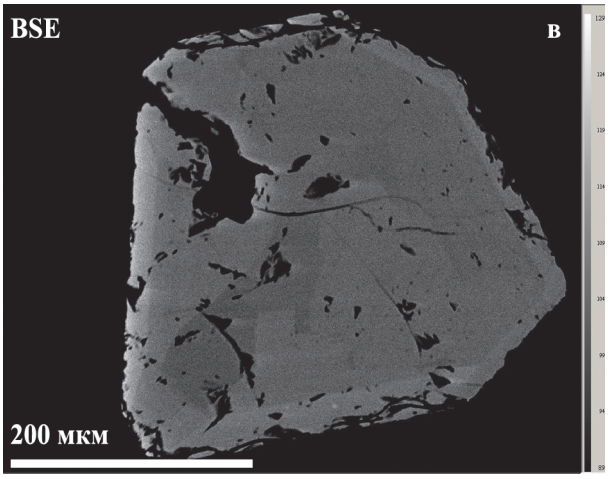


Илл. 20. Центральный участок размером 1992×1350 мкм монацита Оз-3 Адуйского массива в характеристическом рентгеновском излучении линий Th M_α (а), U M_β (б), Pb M_α (в), Y L_α (г) и Ce L_α (д) с ярко выраженной зональностью смежных граней. I–III – зоны кристалла. Шаг считывания интенсивности – 3 мкм, время измерения в точке – 60 мс

Fig. 20. Compositional TTh M_α (a), U M_β (б), Pb M_α (в), Y L_α (г) and Ce L_α (д) maps of a monazite grain (sample Oz-3, Aduiskii massif, the Urals)

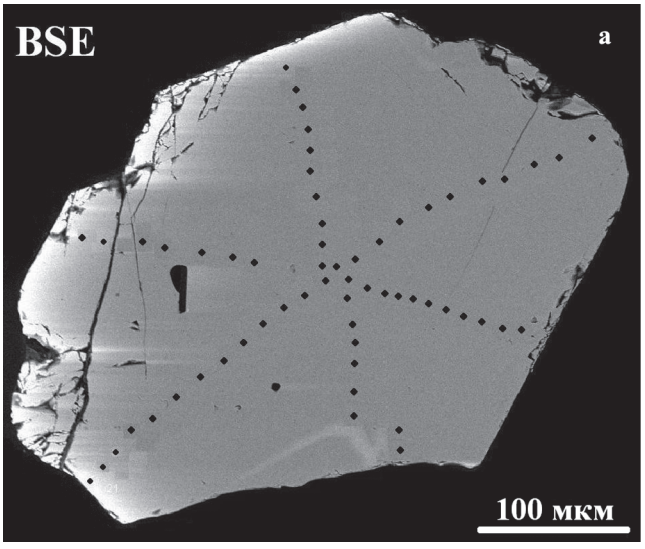


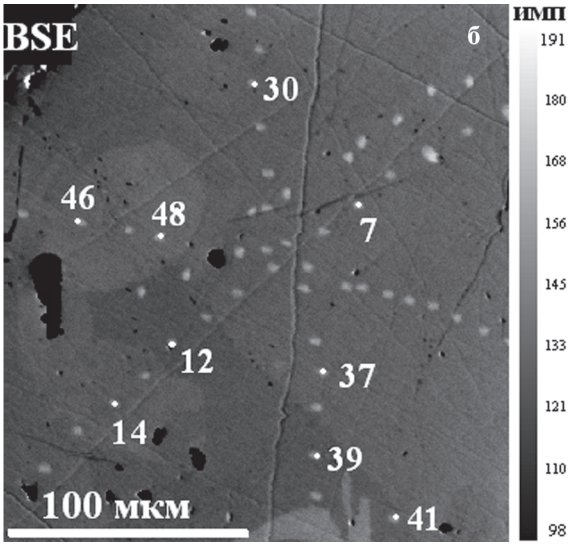




Илл. 21. BSE- (а, в) и SE-изображения (б) монацитов К-1061 (а, б) и Е-4333 (в) Джабыкского массива с нанесенными точками, в которых выполнен анализ состава

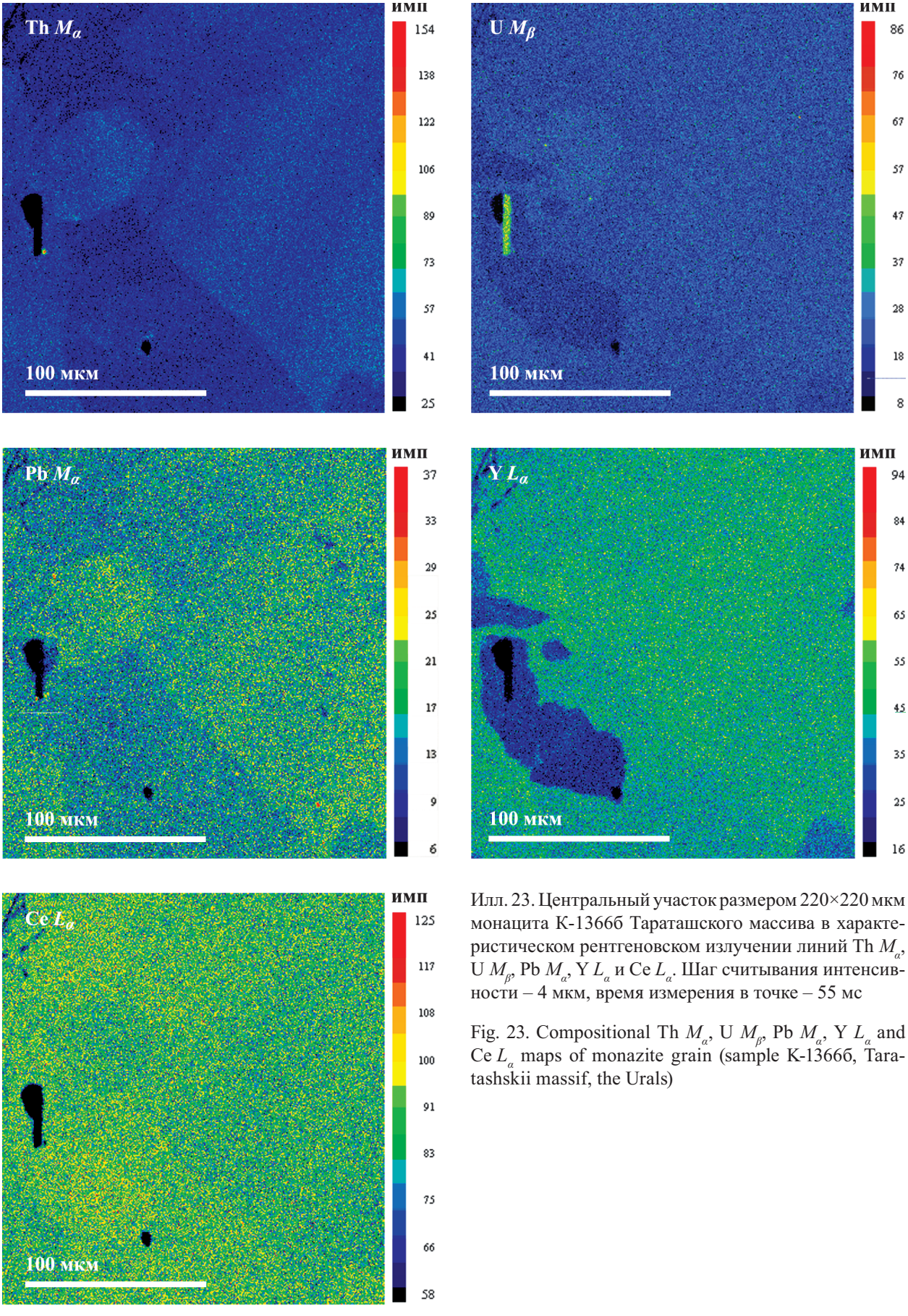
Fig. 21. BSE- (а, в) and SE-images (б) of monazite grains (а, б – sample K-1061, в – E-4333, Dzhabyksky massif, the Urals)





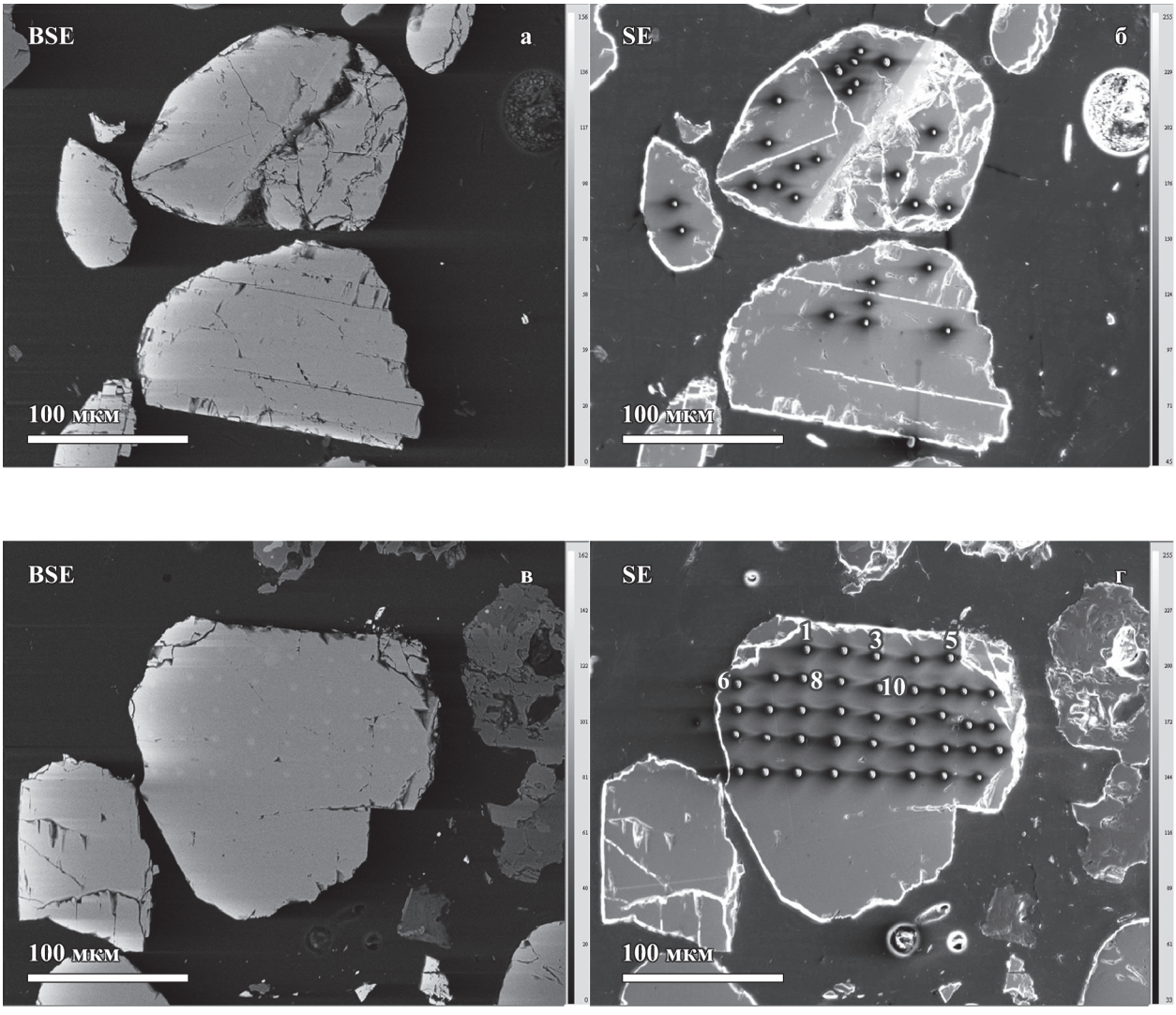
Илл. 22. BSE-изображения зерна тараташского монацита К-1366б (а) и его увеличенная центральная часть (б) с указанием точек анализа

Fig. 22. BSE-image of monazite grains (sample K-1366б, Taratashsky massif, the Urals)



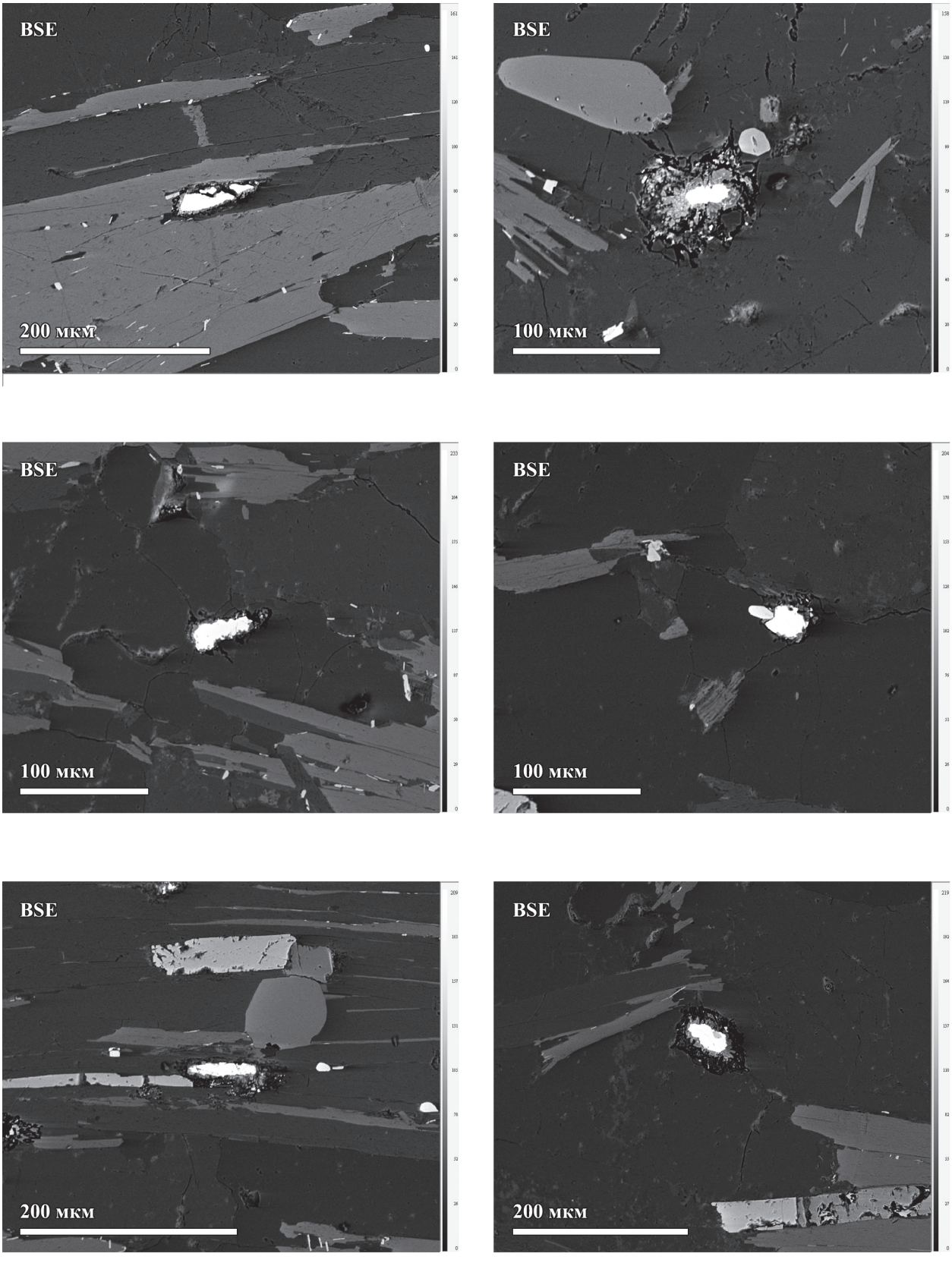
Илл. 23. Центральный участок размером 220×220 мкм монацита К-1366б Тараташского массива в характеристическом рентгеновском излучении линий Th M_α, U M_β, Pb M_α, Y L_α и Ce L_α. Шаг считывания интенсивности – 4 мкм, время измерения в точке – 55 мс

Fig. 23. Compositional Th M_α, U M_β, Pb M_α, Y L_α and Ce L_α maps of monazite grain (sample K-1366б, Taratashskii massif, the Urals)



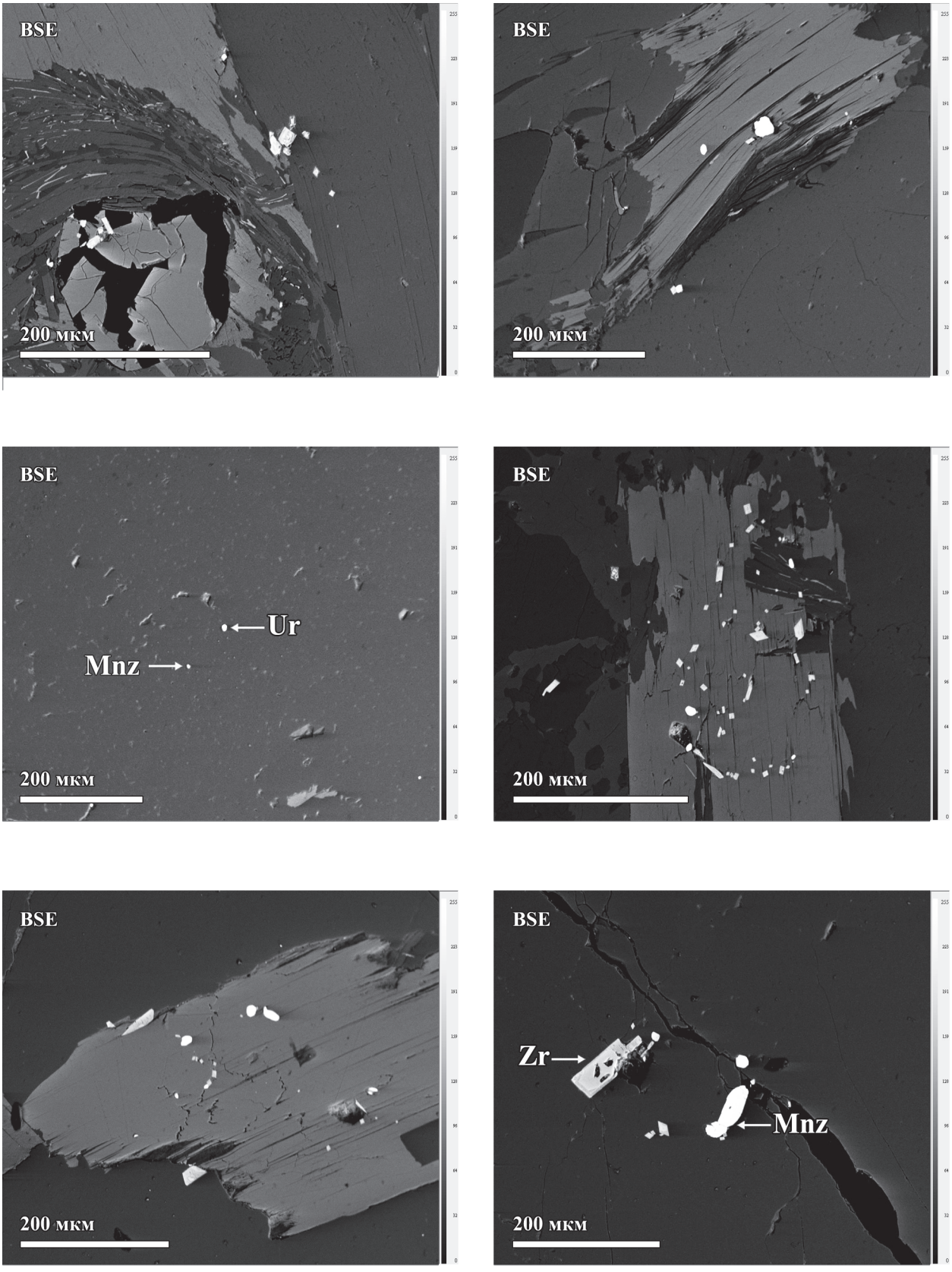
Илл. 24. BSE- (а, в) и SE-изображения (б, г) монацита К-1417 Тараташского массива (Урал) со следами точечного выгорания после микрозондового анализа

Fig. 24. BSE- (a, c) and SE-images (b, d) of monazite grains (sample K-1417, Taratashskii massif, the Urals)



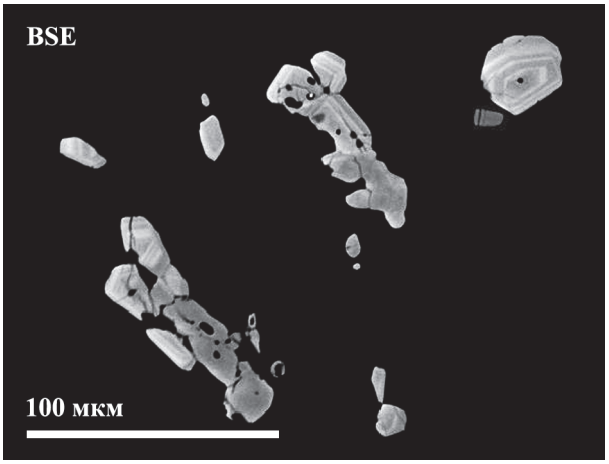
Илл. 25. BSE-изображения зерен монацита, обрастающих апатитом, из кислых гнейсов Заангарья Енисейского кряжа

Fig. 25. BSE-images of monazite grains (sample 9-05, Siberia)



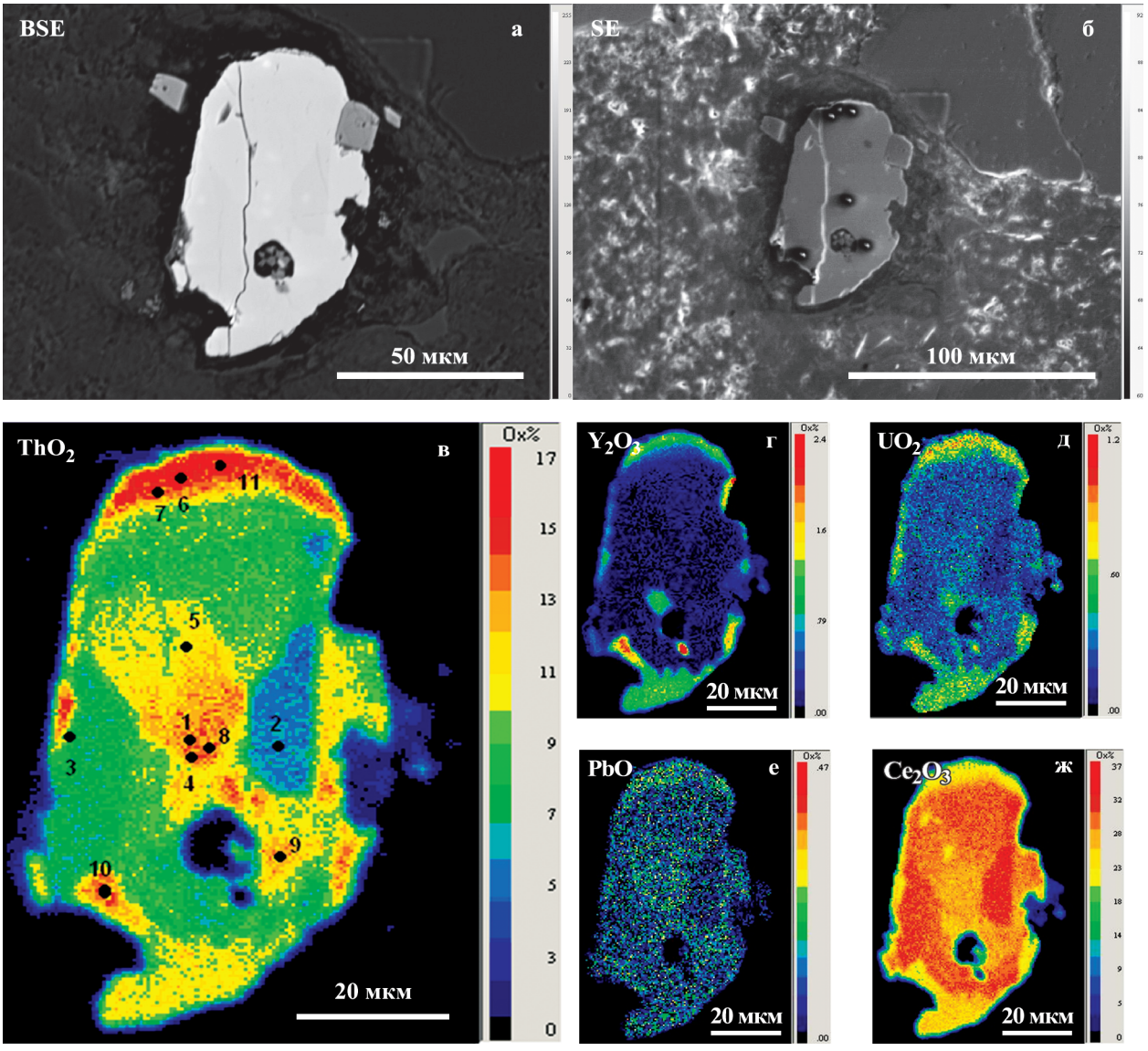
Илл. 26. BSE-изображения зерен уранинита и монацита Первомайского массива (Урал)

Fig. 26. BSE images of monazite and uraninite grains (sample Ml-6, Pervomaisky massif, the Urals)



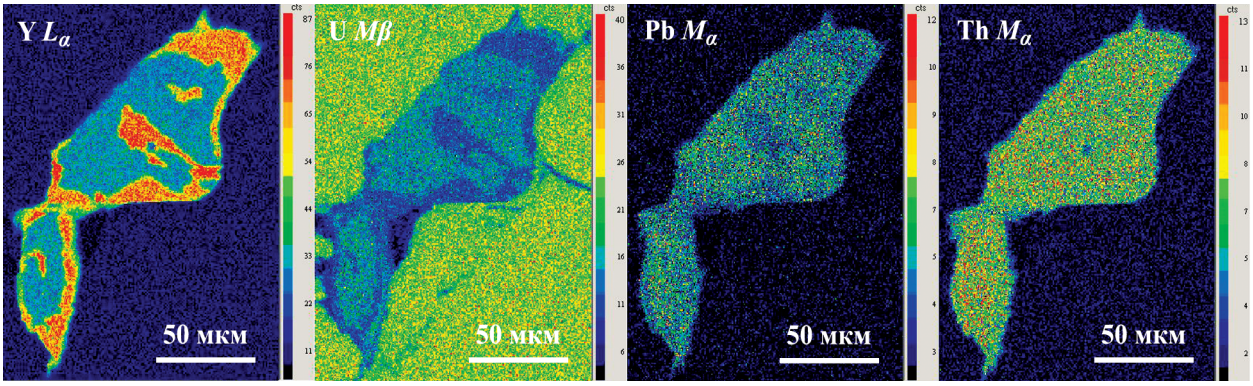
Илл. 27. BSE-изображение зерен монацита Верхне-Реченской площади (Западная Сибирь)

Fig. 27. BSE-image of monazite grains (sample V.-Rech., Siberia)



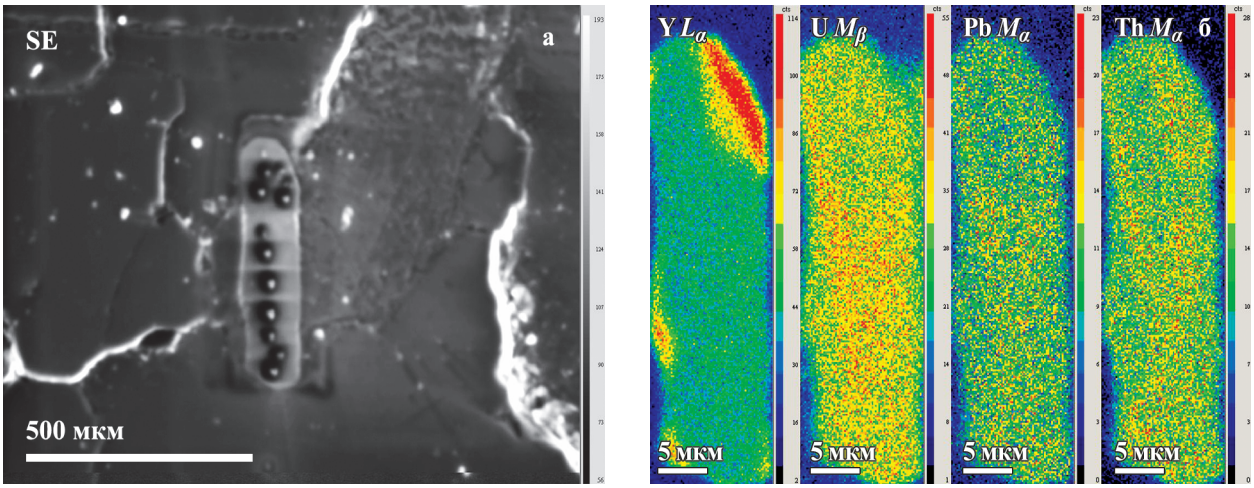
Илл. 28. BSE- (а), SE-изображения (б) и карты распределения содержания (мас. %) оксидов ThO_2 (в), Y_2O_3 (г), UO_2 (д), PbO (е) and Ce_2O_3 (ж) в зерне монацита Восточно-Шебурской площади (Западная Сибирь)

Fig. 28. BSE- (а), SE-images (б) and compositional ThO_2 (в), Y_2O_3 (г), UO_2 (д), PbO (е), Ce_2O_3 (ж) maps of a monazite grain (sample V.-Sheb, Siberia)



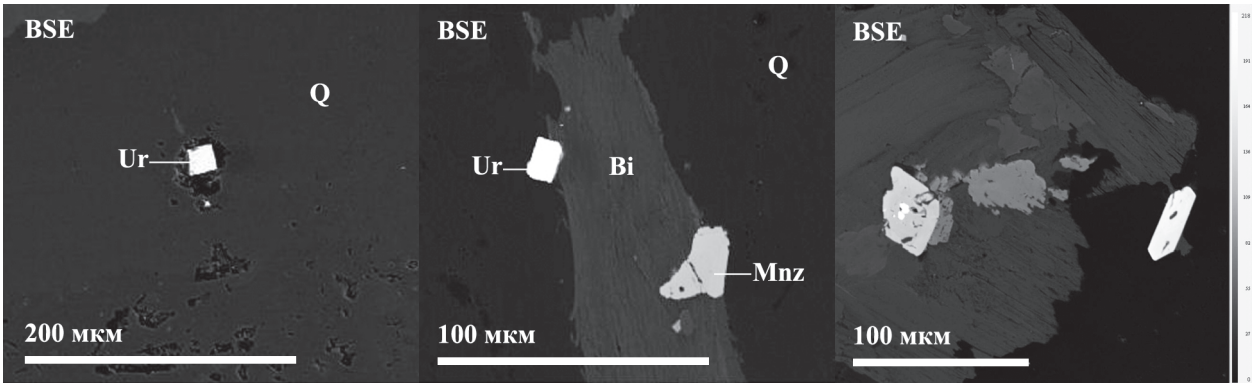
Илл. 29. Изображение зерна монацита 700-а Воронежского кристаллического массива в характеристическом рентгеновском излучении линий Y L_α, U M_β, Pb M_α и Th M_α

Fig. 29. Compositional Y L_α, U M_β, Pb M_α and Th Th M_α maps of a monazite grain (sample 700a)



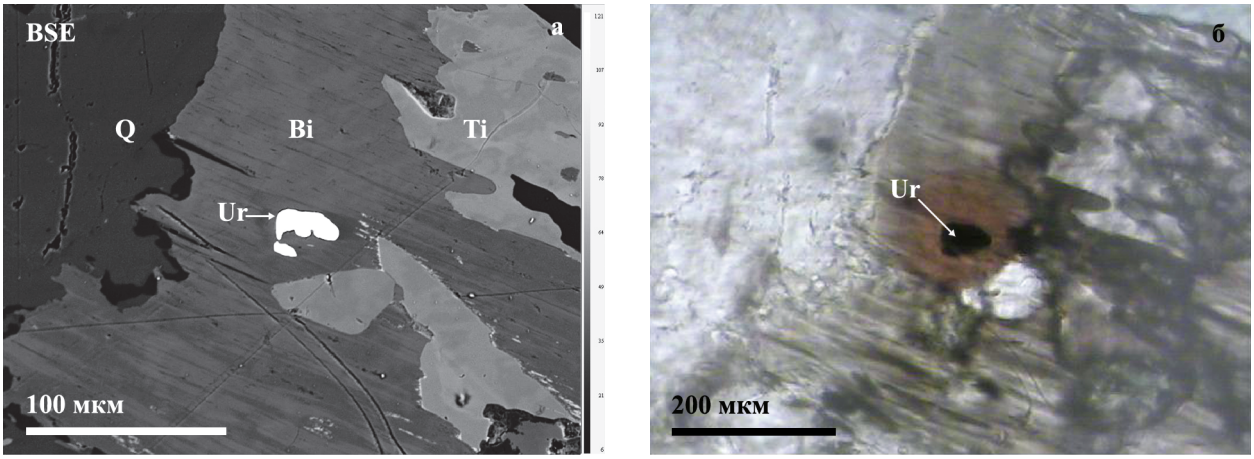
Илл. 30. SE-изображение зерна монацита 8240 Воронежского кристаллического массива с нанесенными точками, в которых выполнен анализ состава (а), и его изображение в характеристическом рентгеновском излучении линий Y L_α, U M_β, Pb M_α и Th M_α (б)

Fig. 30. SE-image and compositional Y L_α, U M_β, Pb M_α and Th M_α maps of a monazite grain (sample 8240)



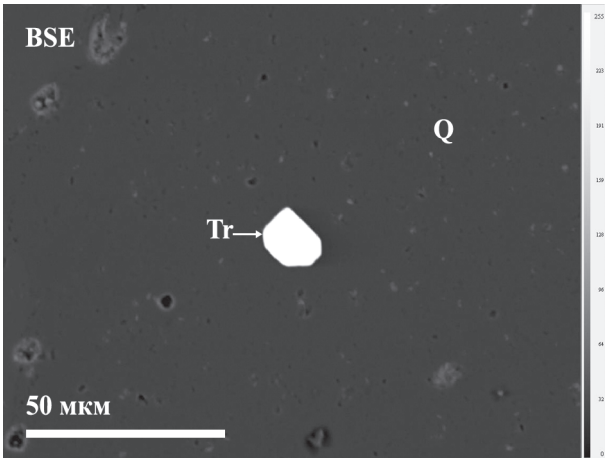
Илл. 31. BSE-изображения зерен уранинита и монацита Верхнереченской площади (Западная Сибирь)

Fig. 31. BSE-images of uraninite and monazite grains (sample V.-Rech., Siberia)



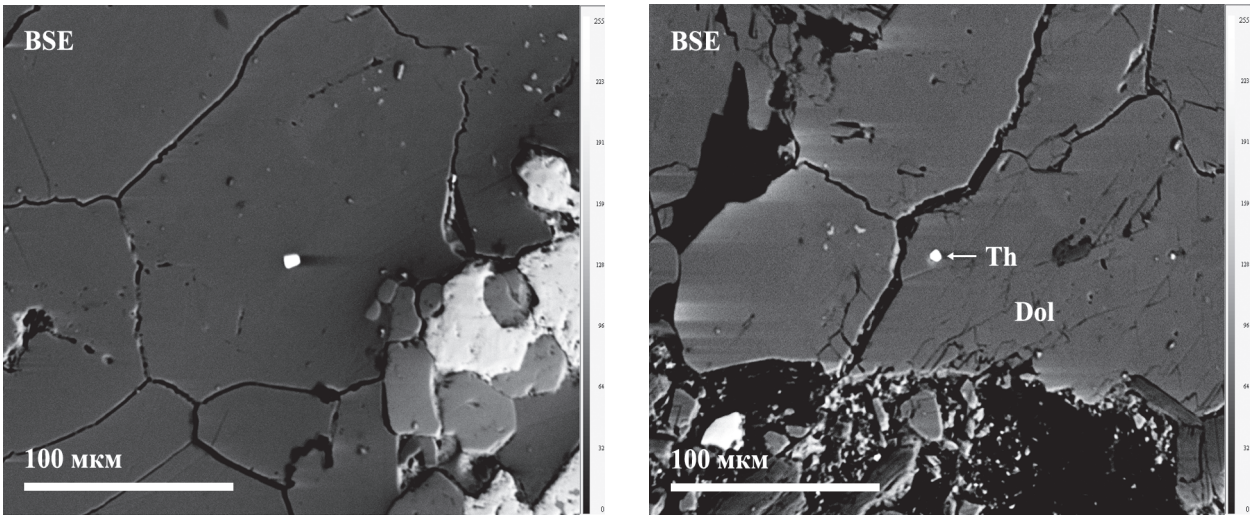
Илл. 32. BSE-изображение (а) и изображение в проходящем свете (б) зерна уранинита Окуневской площади (Западная Сибирь)

Fig. 32. BSE- (a) and transmitted light images (b) of a uraninite grain (sample Ok., Siberia)



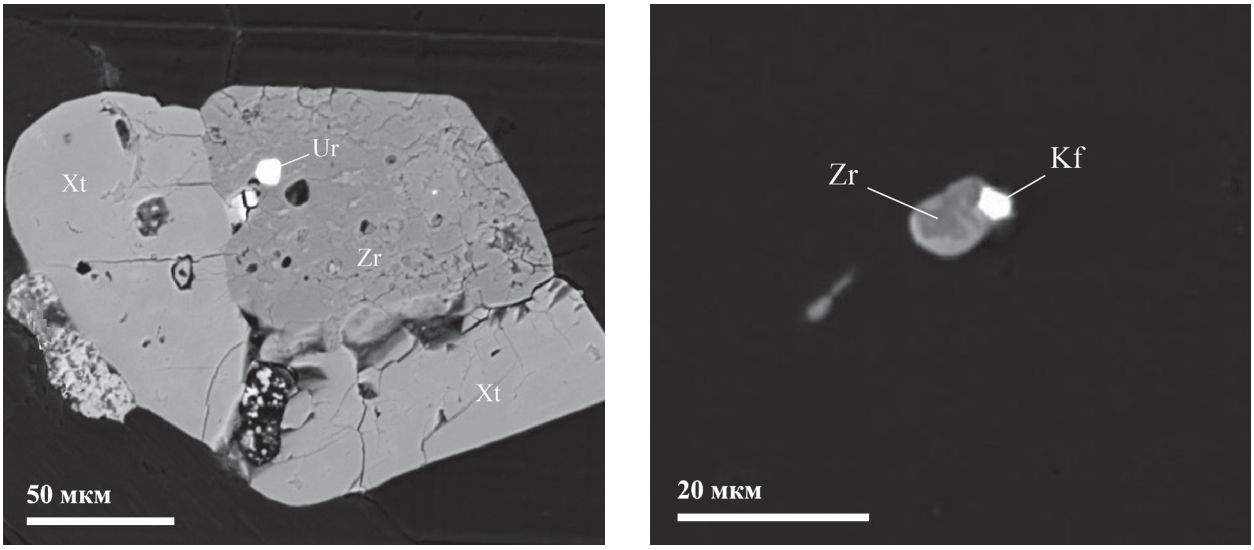
Илл. 33. BSE-изображение зерна торита Окуневской площади (Западная Сибирь)

Fig. 33. BSE-image of a thorite grain (sample Ok., Siberia)



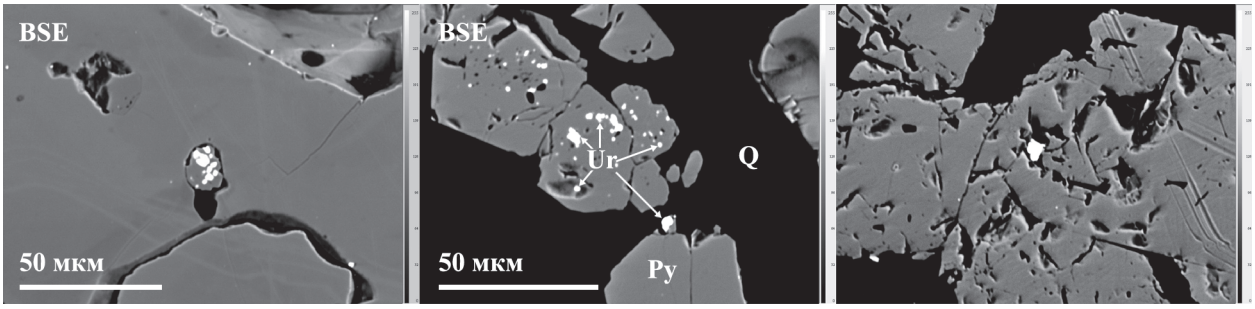
Илл. 34. BSE-изображения зерен торианита Карабашского гипербазитового массива (Урал)

Fig. 34. BSE-images of thorianite grains (sample Kar., Karabash ultramafics massif, the Urals)



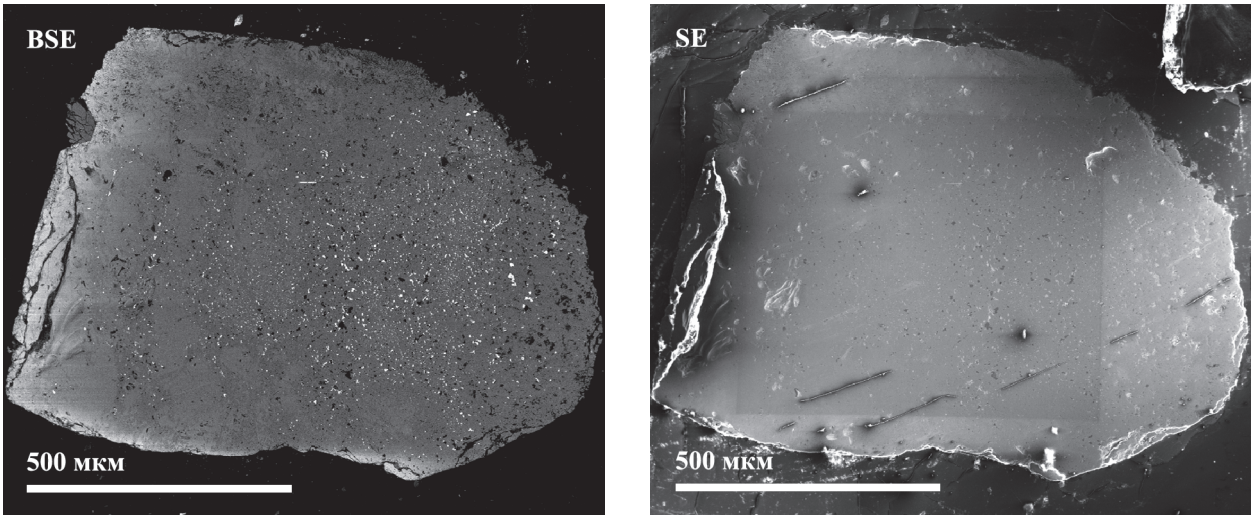
Илл. 35. BSE-изображения силикатной матрицы гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Урал) с уранинитом и срастанием циркона с ксенотимом (а) и со срастанием циркона с коффинитом (б)

Fig. 35. BSE-images of uraninite (a) and coffinite (b) grains (sample Lip., Lipovskoye veins field, the Urals)



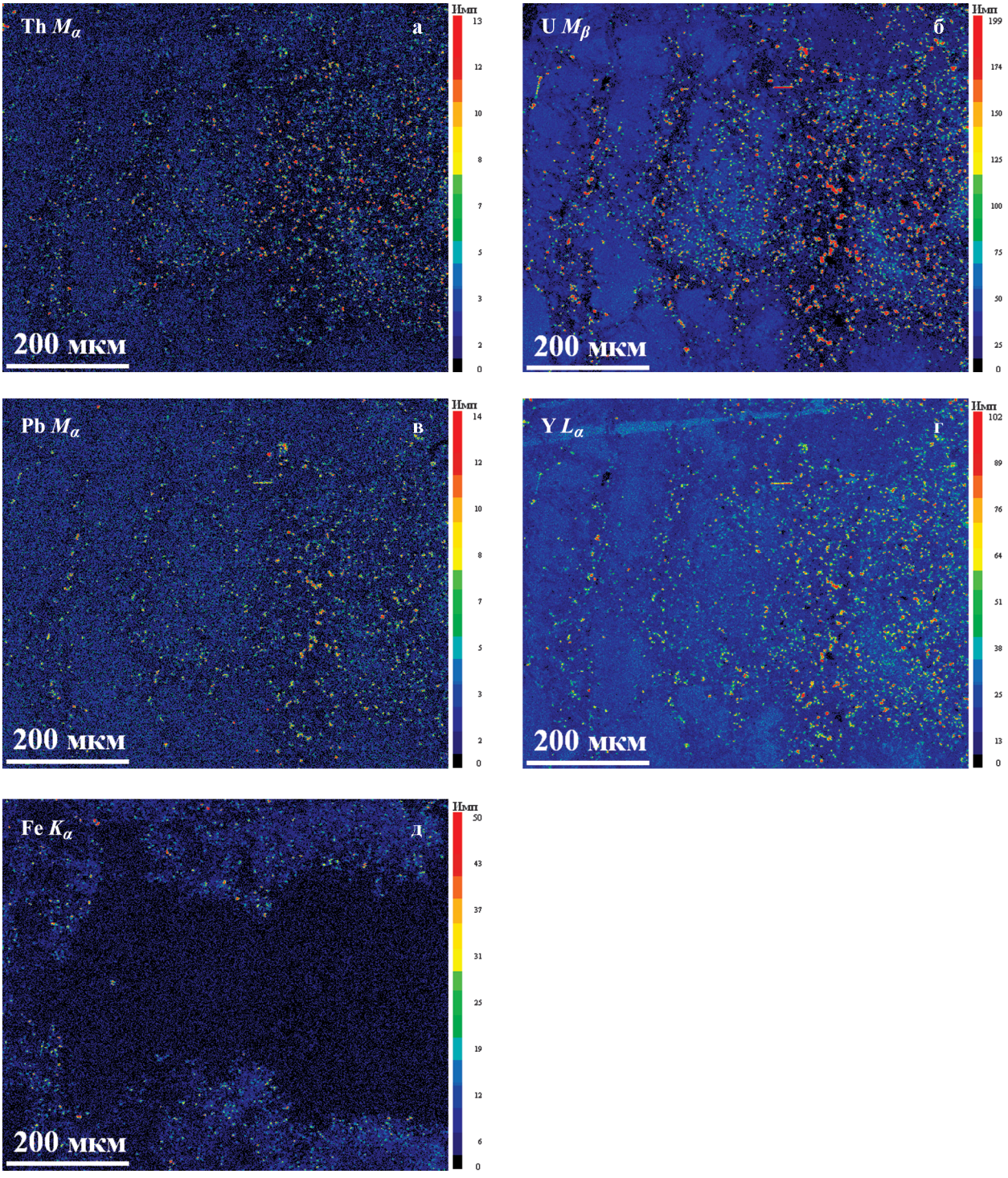
Илл. 36. BSE-изображение зерен уранинита Пышминско-Ключевского месторождения (Урал)

Fig. 36. BSE-images of uraninite grains (sample ПК-12, Pyshminsko-Klyuchevskoye deposite, the Urals)



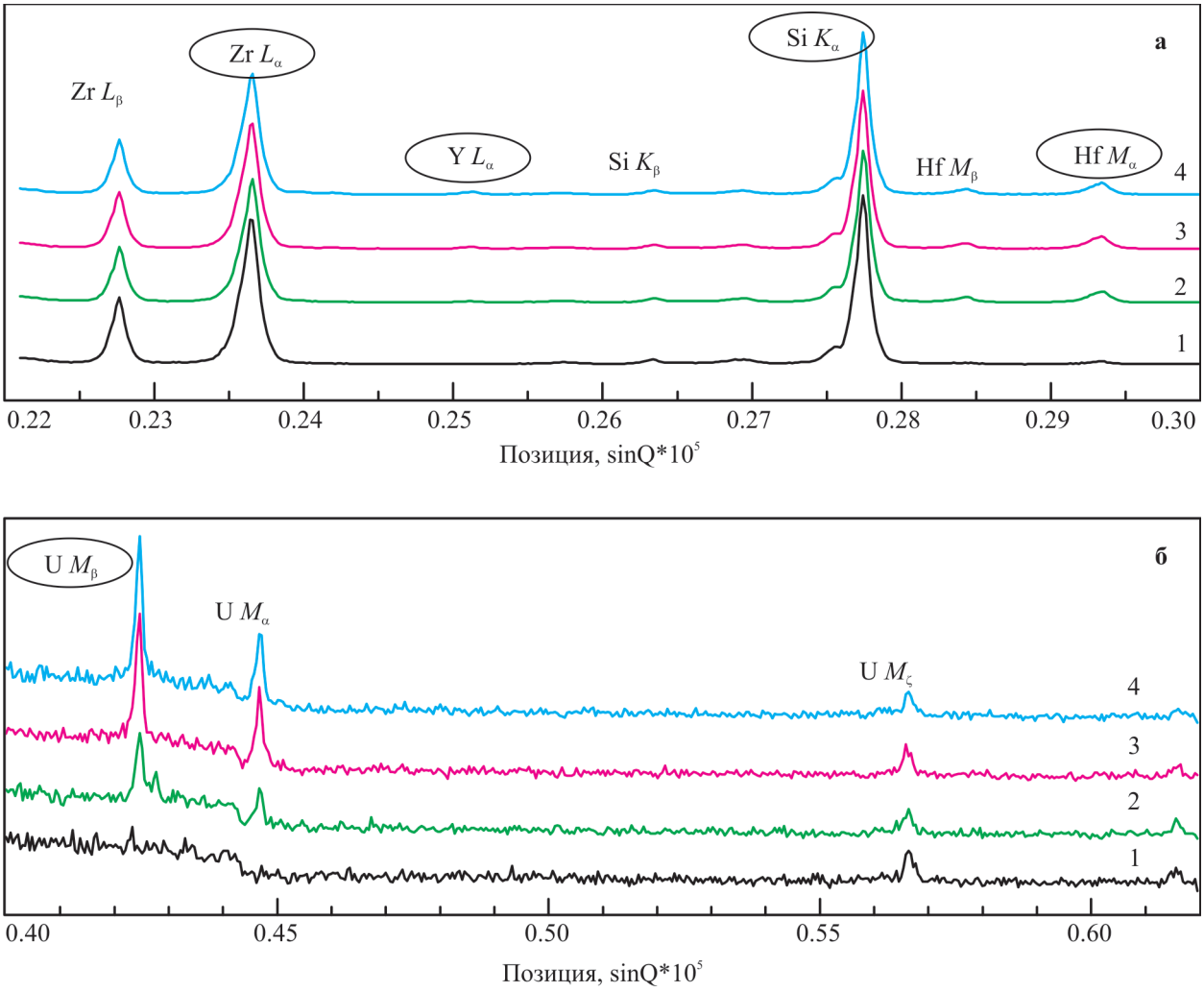
Илл. 37. BSE- (а) и SE-изображения (б) зерна циркона Адуйского массива

Fig. 37. BSE-(a) and SE-images (б) of zircon (Aduiskii massif, the Urals)



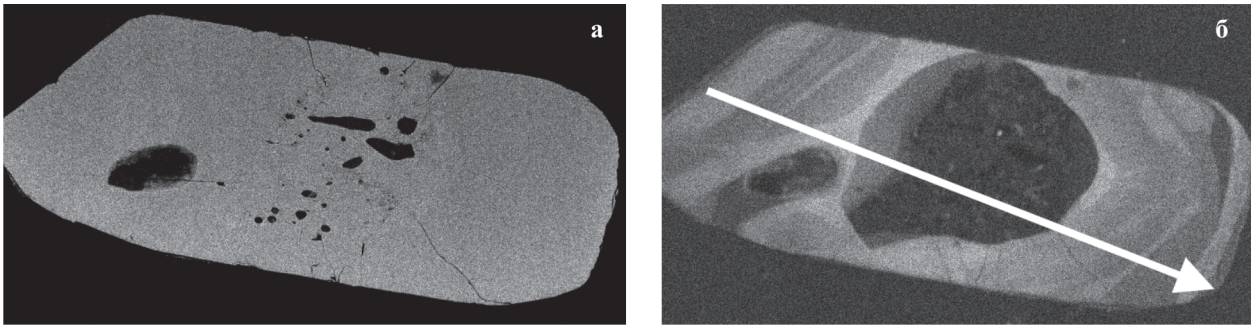
Илл. 38. Изображение центрального участка размером 720×600 мкм зерна циртолита Адуйского массива (Урал) в рентгеновском характеристическом излучении линий Th M_α, U M_β, Pb M_α Y L_α и Fe K_α. Шаг считывания интенсивности 1 мкм, время измерения в точке – 15 мс

Fig. 38. Compositional Th M_α, U M_β, Pb M_α Y L_α and Fe K_α maps of zircon (Aduiskii massif, the Urals)



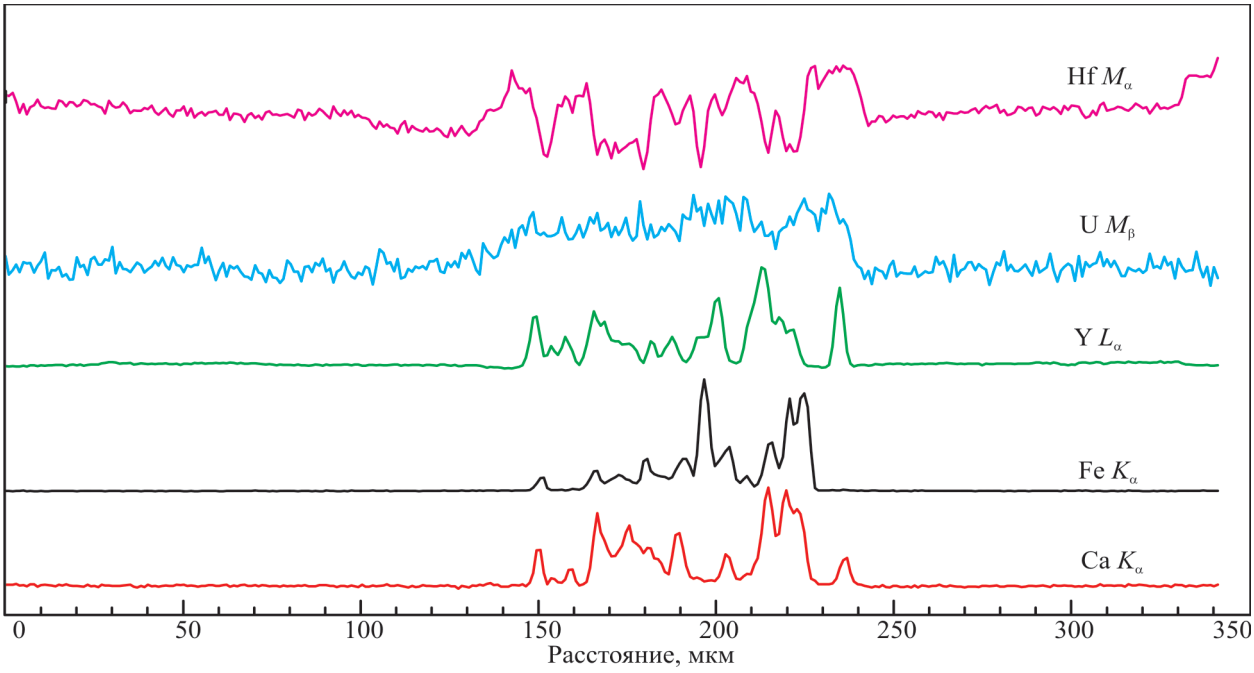
Илл. 39. Рентгеновские спектры кристалла циркона Адуйского массива: а, б – кристалл-анализаторы TAP и LPET, соответственно. Спектр 1 – синтетический стандарт циркона, 2 – край зерна циркона, 3 – центр зерна циркона, 4 – точка в промежутке между краем и центром. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 100 нА. Основные аналитические линии выделены овалом

Fig. 39. X-ray spectra of zircon (Aduiskii massif, the Urals): a, б – TAP and LPET analyzing crystal, accordingly



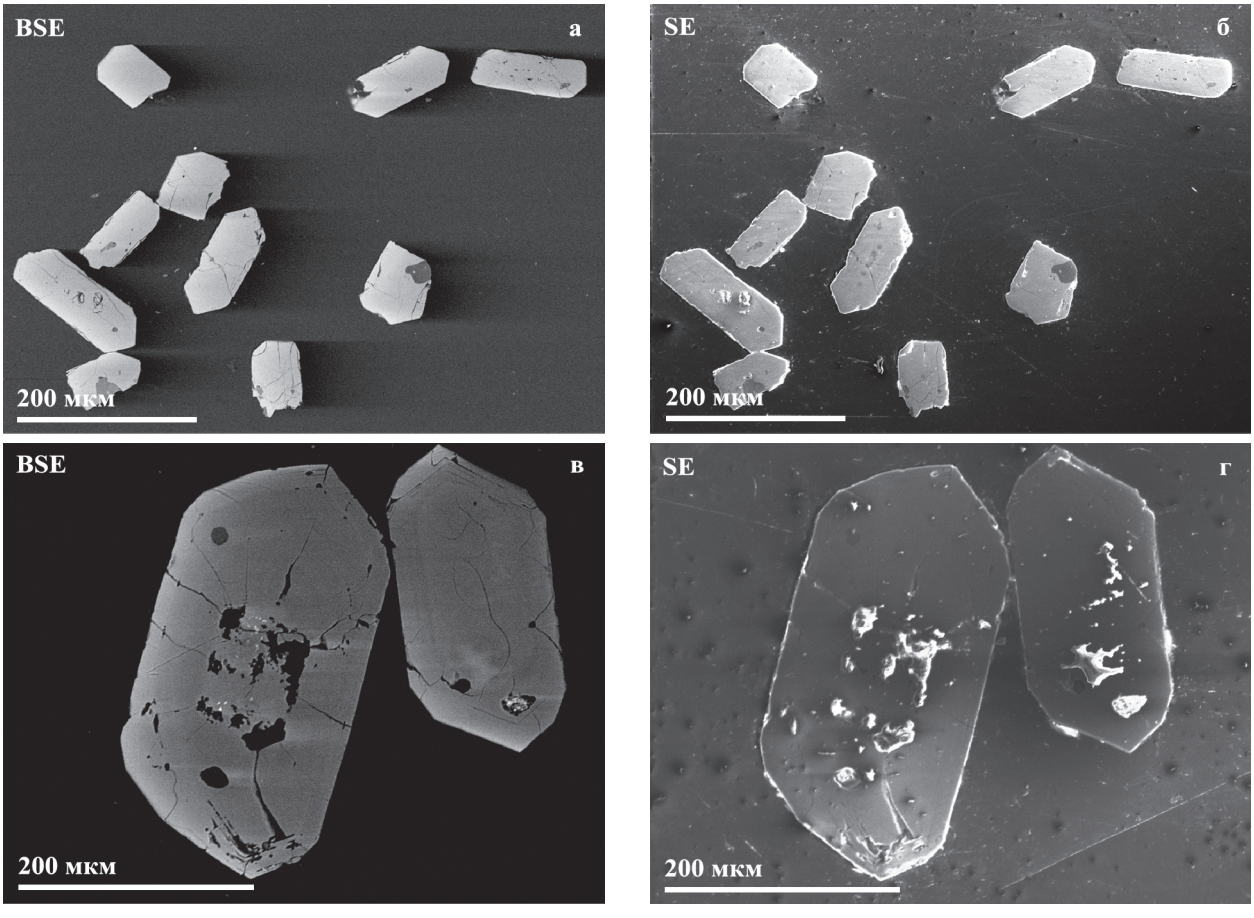
Илл. 40. BSE-изображение (а) и распределение катодюминесценции (б) по зерну циркона. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 250 нА

Fig. 40. BSE-image (a) and cathodoluminescence (b) of zircon (Aduiskii massif, the Urals)



Илл. 41. Интенсивности рентгеновского характеристического излучения линий Hf M_α, U M_β, Y L_α, Fe K_α и Ca K_α вдоль линии 1 (илл. 40) по зерну циркона Адуйского массива. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока пучка 250 нА

Fig. 41. X-ray spectra intensities of Hf M_α, U M_β, Y L_α, Fe K_α, Ca K_α along line l (Fig. 40) of a zircon grain (Aduiskii massif, the Urals)



Илл. 42. BSE- (а, в) и SE-изображения (б, г) зерен циркона К-618 (а, б), К-1251 (в, г)

Fig. 42. BSE- (а, в) and SE-images (б, г) of zircon grains (а, б - sample К-618, в, г – sample К-1251, Urals)

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)PO_4 – моноклинный ортофосфат легких РЗЭ; пространственная группа $P2_1/n$ (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 Me-O 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 *c* посредством PO_4-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 MeO_9 соседних слоев имеют общие ребра, формируя наклонные цепи в направлении [101].

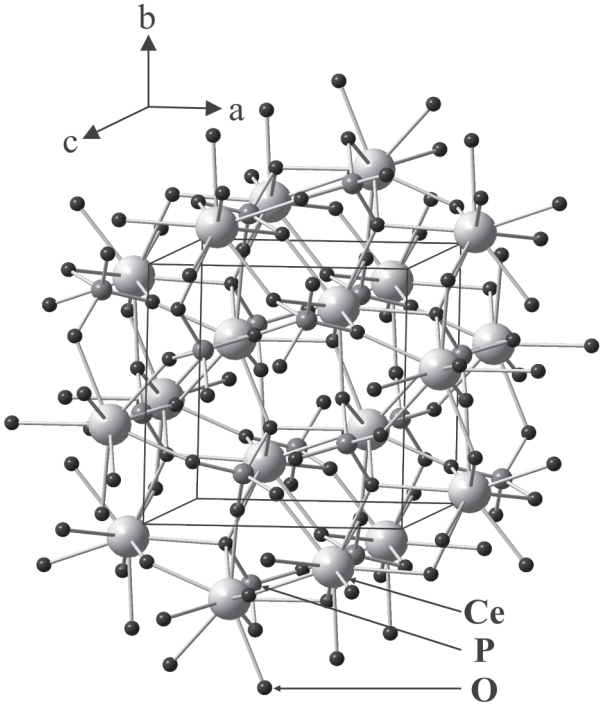


Рис. 2.1. Фрагмент структуры монацита: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$; координация РЗЭ – полиэдр из 9 атомов кислорода; наличие в структуре четырех неэквивалентных атомов кислорода

Fig. 2.1. The fragment of monazite structure

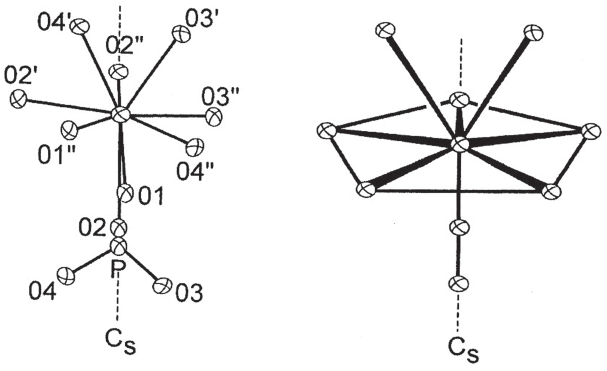


Рис. 2.2. Реальное строение полиэдра LaO_9 (а) и его идеализированное изображение в виде экваториального пентагона (б). O1–O4 – неэквивалентные атомы кислорода (Mullica et al., 1984)

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

Химический состав и изоморфизм. Монацит $(LREE)PO_4$ – моноклинный ортофосфат легких РЗЭ; пространственная группа $P2_1/n$ (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 Ce PO_4) (рис. 2.2). Эти полиэдры связаны общими ребрами и формируют цепи в направлении оси *b*. Цепи связаны между собой в направлении оси *c* посредством PO_4-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 MeO_9 соседних слоев имеют общие ребра, формируя наклонные цепи в направлении [101]. Полиэдр связан с 7 тетраэдрами PO_4 – с двумя общими ребрами и с пятью вершинами.

Второй тип изоморфных замещений в РЗЭ-подрешетке – 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 Ca^{2+}, возможно участие двухвалентных катионов Sr^{2+}, Ba^{2+}, и, что наиболее важно, Pb^{2+}. Синтезирован полный ряд составов в системе твердых растворов $(PbTh(PO_4)_2)$-$(2LREE(PO_4))$, 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 ($LREE^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+} + Si^{4+}$), при котором замещения происходят одновременно в РЗЭ- и фосфат-

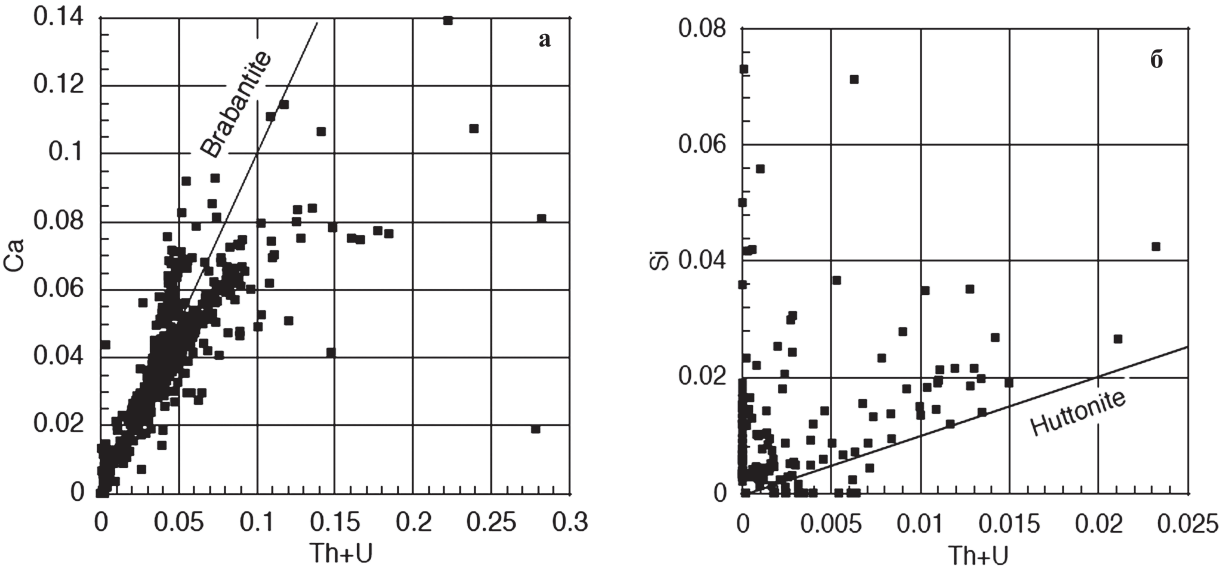


Рис. 2.3. Чералитовый (b) и хаттонитовый (c) тип изоморфизма в природных монацитах (Spear, Pyle, 2002)

Fig. 2.3. Brabantite and huttanite type of isomorphism in monazite (Spear, Pyle, 2002)

ной подрешетках. Заметим, что хаттонит – моноклинный силикат тория $ThSiO_4$, который имеет тетрагональную модификацию – изоструктурный циркону торит $ThSiO_4$. Для синтетических твердых растворов монацит-хаттонит экспериментально установлена полная взаимная растворимость (Kucha, 1980). Аналогичное замещение обеспечивает и вхождение U в структуру монацита $LREE^{3+}+P^{5+}\leftrightarrow U^{4+}+Si^{4+}$.

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 0.08ат./ф.ед.(Baldwin et al.,2006):$PO_4^{3-}\leftrightarrow SiO_3^{2-}+F^-$. 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: $S^{6+} + Si^{4+} \leftrightarrow 2P^{5+}$; $S^{6+} + Ca^{2+} \leftrightarrow LREE + P^{5+}$. 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 P-T-условий, в ходе которой монацит был образован, представляет собой достаточно сложную задачу. Решение подобных задач в совокупности с возможностью определения возраста в разных зонах мона-

цита, 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 Pb (термически активированных прыжков ионов Pb 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 °C при скорости охлаждения 20 °/млн. лет (Copeland 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 °C (Spear, Pyle, 2002). Экспериментально показано (Seydoux-Guillaume et al., 2002), что растворение-осаждение монацита во флюидах различного состава приводит к изменению содержания Pb на периферии кристаллов, при этом на его поверхности происходит рост новых фаз, обогащенных нерадиогенным Pb, в результате чего для таких проб характерны дискордантные датировки с завышением возраста. Таким образом, если первичный Pb 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 Ce, 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 Th 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 Ce 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 Ce 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

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

Оксид	Химический состав*											
	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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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_2O_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**
T, 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

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

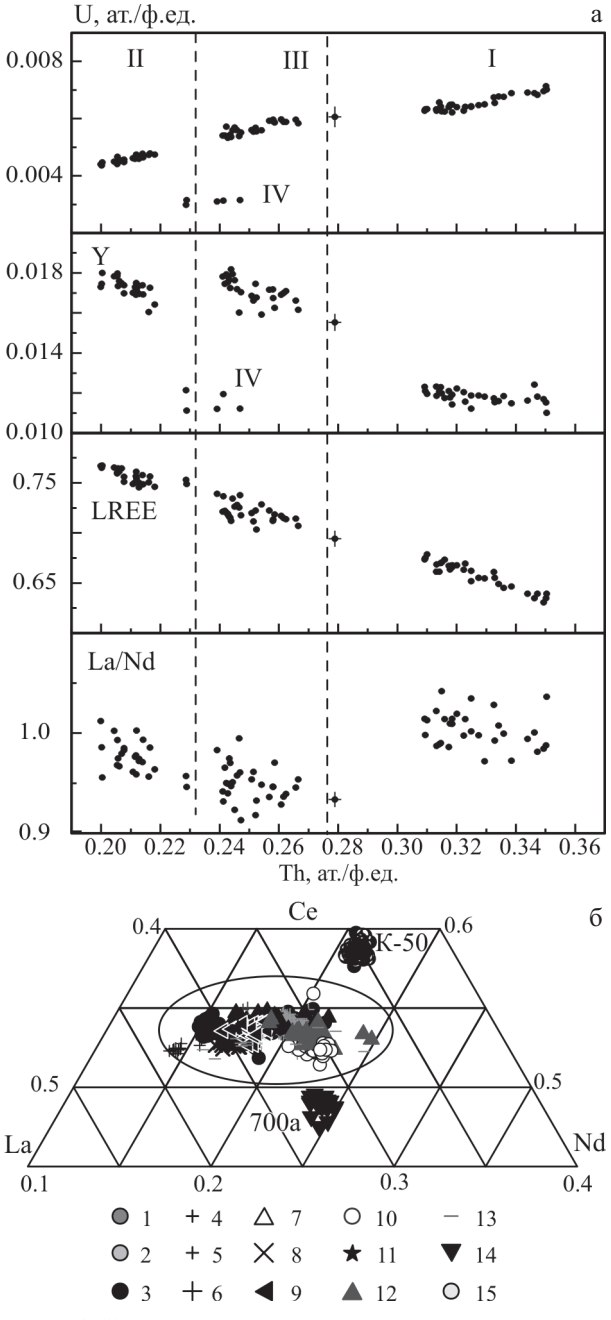


Рис. 2.4. Соотношение содержаний U, Y, LREE, HREE и Th в монаците К-50 (а) и La-Ce-Nd в монацитах из геологических объектов Урала и Сибири (б). IV – краевая зона монацита К-50 (а); овалом выделены точки, соответствующие монациту К-50 и 700а (б). 1 – монацит К-50; 2 – К-244; 3 – К-193; 4 – Оз-2; 5 – Оз-3; 6 – Е-4333; 7 – К-1061; 8 – К-1366; 9 – К-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; б – 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 U^{4+} и Th^{4+} требует компенсации их избыточного заряда, что, как правило, осуществляется ионами Ca и Si. В монаците К-50 содержание Ca 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 P (рис. 2.3). Данная закономерность однозначно указывает на доминирующую роль хаттонитового изоморфизма ($LREE^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+}$ (U^{4+}) + Si^{4+}) над чералитовым ($2LREE^{3+} \leftrightarrow Th^{4+}$ (U^{4+}) + Ca^{2+}). Заметим, что хаттонит ($ThSiO_4$) – 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). В работе (Townsend et al., 2001) рассмотрены 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 Ca 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).

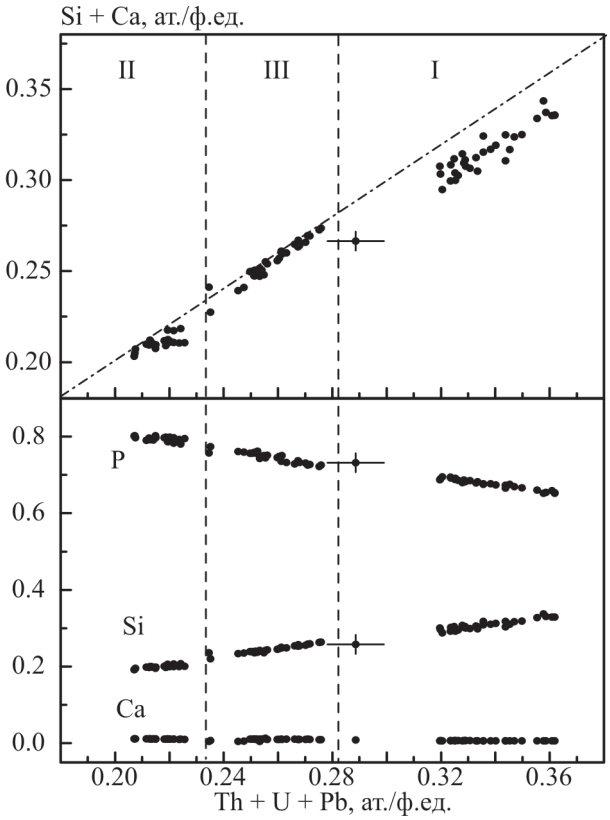


Рис. 2.5. Соотношение содержаний (Si+Ca), P, Si, Ca и (Th+U+P) в монаците К-50. Штрих-пунктир соответствует условию равенства содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма

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

Изученный образец представляет собой редко встречающийся высокоториевый монацит с составом – $[LREE_{0.95-x}(Th, U)_x Ca_{0.01} Y_{0.02} HREE_{0.02}](P_{1-x}, Si_x)O_4$, 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 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 β = (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).

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 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

Таблица 2.2. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита К-244

Table 2.2. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-244

Оксид	Химический состав*									
	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_2O_3	12.91	12.39	12.28	11.25	11.92	11.64	12.86	12.67	12.93	13.42
Ce_2O_3	25.89	24.84	25.16	24.95	24.80	24.66	26.58	25.90	26.68	26.28
Pr_2O_3	2.66	2.51	2.58	2.62	2.62	2.68	2.82	2.71	2.67	2.66
Nd_2O_3	9.56	9.38	9.51	10.10	9.27	9.36	10.10	9.45	9.82	9.30
Sm_2O_3	1.46	1.43	1.41	1.55	1.38	1.24	1.28	1.37	1.47	1.37
Gd_2O_3	1.05	1.14	1.16	0.99	0.83	0.81	1.00	1.00	0.92	1.13
Dy_2O_3	0.20	0.26	0.32	0.12	0.22	0.13	0.16	0.27	0.24	0.22
Eu_2O_3	0.02	0.07	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tb_2O_3	0.06	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.08
Y_2O_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**
T, млн. лет	281	261	274	268	271	270	273	259	265	261
ΔT, млн. лет	24	22	23	20	20	20	24	22	25	25

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 Ca в зарядовую компенсацию примесей U и Th в монаците К-244 – незначителен ввиду невысокого содержания Ca (0.01–0.04 ат./ф.ед.). Отмечено, что содержание Ca 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 Ca понижено, а в низко-ториевой центральной зоне I напротив – повышено, т.е. чералитовый тип замещения ($2LREE^{3+} \leftrightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Ca^{2+}$) 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 P (рис. 2.7), что явно указывает на преобладание в монаците К-244 хаттонитового типа изоморфизма ($LREE^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Si^{4+}$).

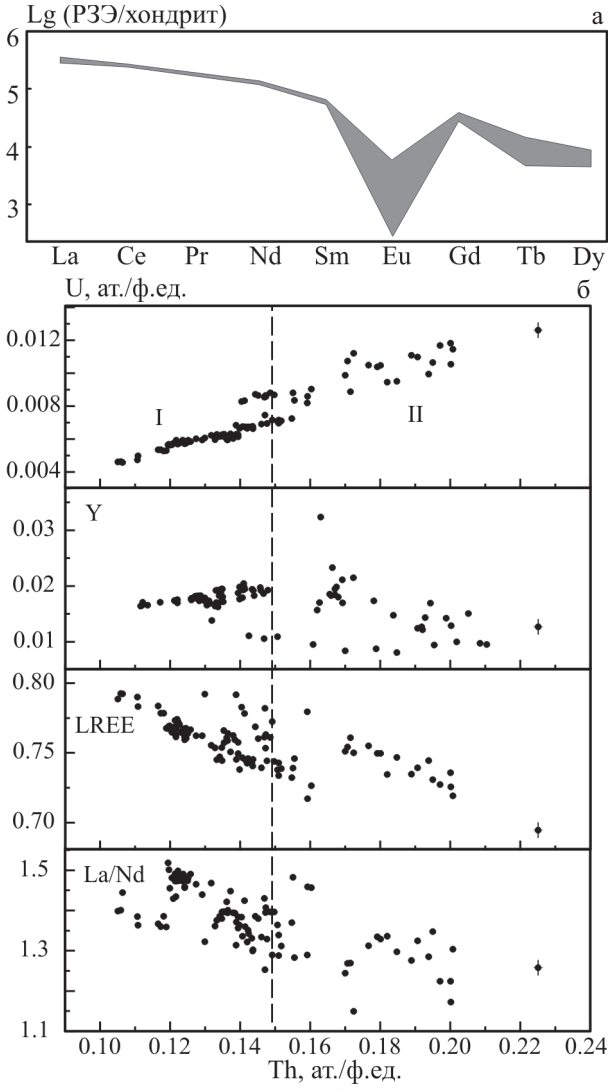


Рис. 2.6. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, (а) и соотношение содержаний U, Y, LREE, La/Nd и Th (б) в монаците К-244. Пунктиром выделены зоны I и II

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

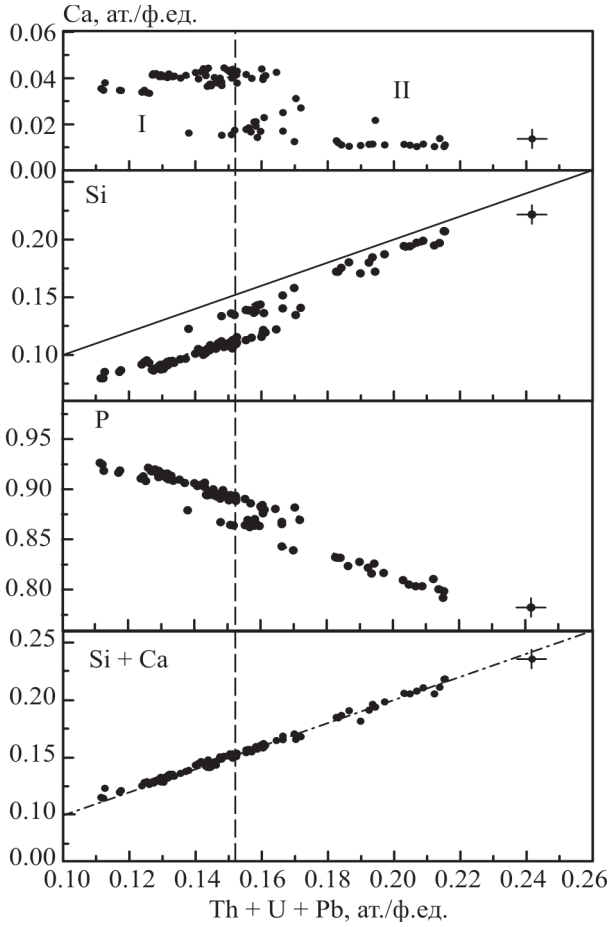


Рис. 2.7. Соотношение содержаний Ca, Si, P, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монаците К-244. Штрихпунктир соответствует равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма; сплошная линия – равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si) при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

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

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.

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. I 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 дискриминируются по соотношению U/(Ca + Si) (рис. 2.9), при этом зона II выделяется только на зерне В (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 А, 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

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

Оксид	Химический состав*										
	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_2	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_2O_5	29.41	29.05	29.81	29.74	28.76	29.56	29.95	28.28	29.00	27.62	29.28
Ce_2O_3	28.20	28.65	28.63	27.90	26.76	28.79	28.53	25.73	28.93	24.43	28.84
La_2O_3	16.07	16.36	16.36	15.74	14.80	16.50	16.18	14.06	16.74	13.56	16.56
Pr_2O_3	2.60	2.71	2.53	2.65	2.60	2.63	2.62	2.45	2.60	2.40	2.69
Nd_2O_3	8.27	8.54	8.43	8.38	8.69	8.39	8.43	8.72	8.15	8.68	8.57
Sm_2O_3	0.87	0.95	0.90	0.87	1.11	0.84	1.04	1.00	0.85	0.99	0.84
Gd_2O_3	0.80	0.65	0.82	0.77	0.91	0.74	0.95	0.83	0.61	0.84	0.60
Dy_2O_3	0.34	0.28	0.45	0.31	0.43	0.28	0.37	0.44	0.27	0.44	0.31
Er_2O_3	0.07	0.10	0.14	0.10	0.17	0.11	0.14	0.15	0.08	0.15	0.12
Eu_2O_3	0.11	0.13	0.12	0.12	0.11	0.07	0.08	0.13	0.04	0.18	0.09
Y_2O_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**
T, млн. лет	271	244	257	267	246	261	262	254	244	250	256
ΔT, млн. лет	33	32	32	30	28	34	31	27	33	24	33

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

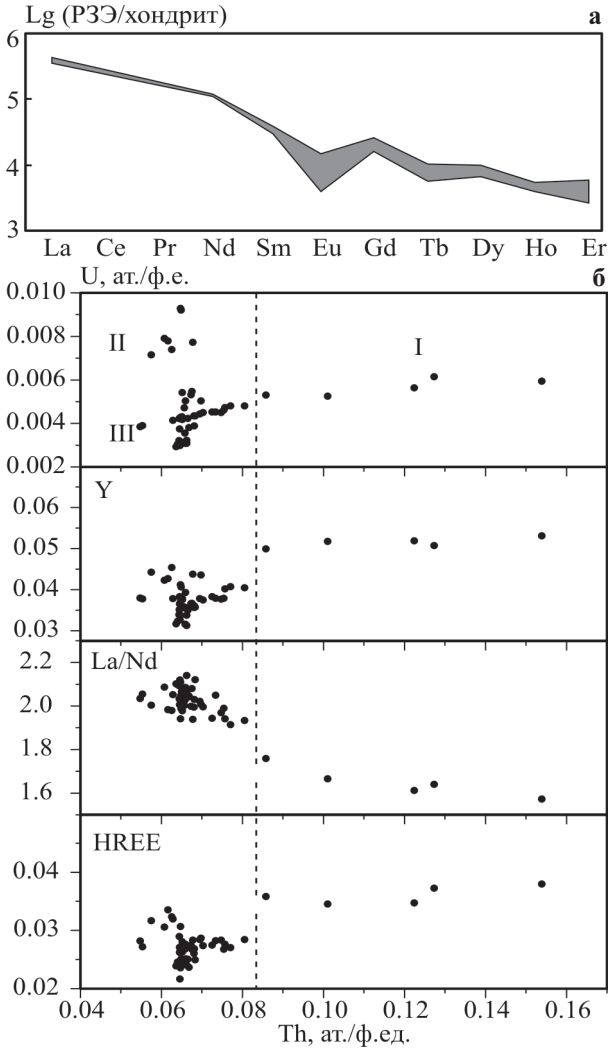


Рис. 2.8. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, (а) и соотношение содержаний U, Y, La/Nd, HREE и Th (б) в монаците К-193

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;

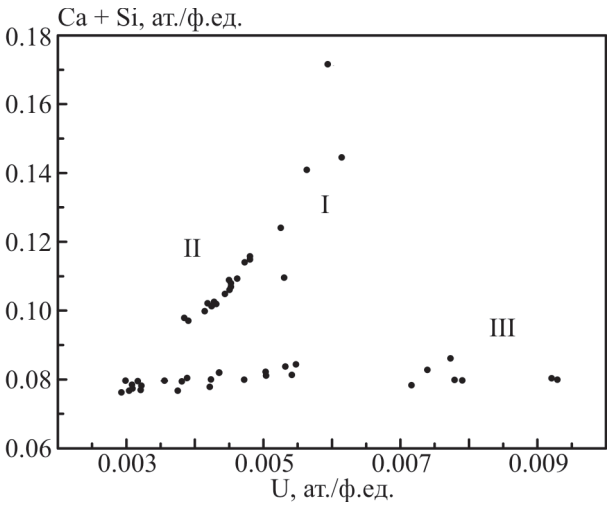


Рис. 2.9. Соотношение концентраций (Ca + Si) и U в монаците К-193

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

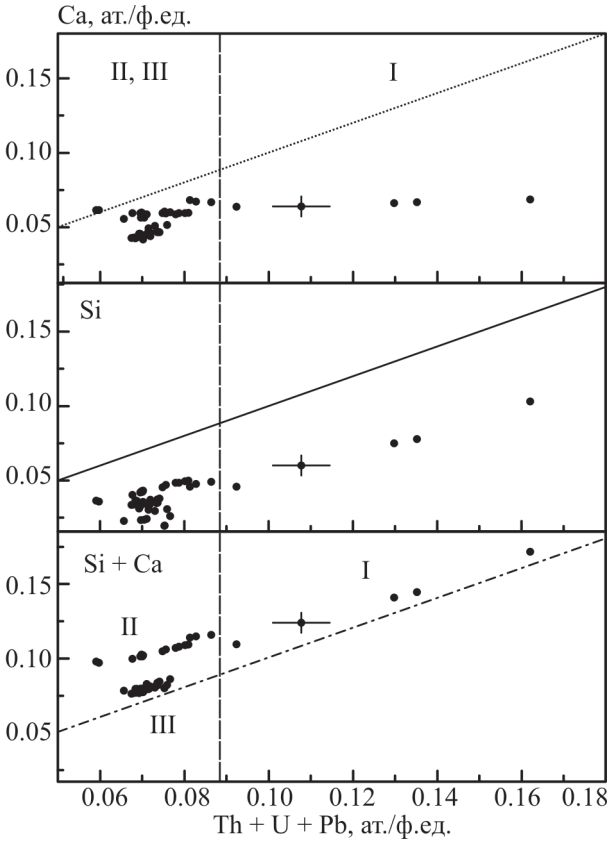


Рис. 2.10. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монаците К-193. Штрих-пунктир соответствует равенству содержаний примесей (Th + U + Pb = Si + Ca) при суперпозиции чералитового и хаттонитового типа изоморфизма; сплошная линия – равенству (Th + U + Pb = Si) при хаттонитовом и точечная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

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

выделяется три зоны, различающиеся соотношением примесных элементов. В одном из зерен 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 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.

2.2.4. Монацит гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал

Исследованы крупные индивиды монацита Оз-2 (илл. 17), выделенные из жилы 1 Костоустовского участка в 4 км к юго-западу от пос. Озерное, и Оз-3 (илл. 19) из жилы гранитного пегматита «Ильменорутиловая» в 1 км к западно-северо-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.

На илл. 17 представлено BSE-изображение обломка индивида монацита Оз-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 Оз-2

Table 2.4. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite Oz-2

Оксид	Химический состав*									
	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_2	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_2O_5	29.15	28.12	28.74	27.75	29.28	28.25	27.98	28.18	27.99	29.34
La_2O_3	13.23	12.63	13.16	11.77	13.69	12.68	12.00	13.78	12.71	13.11
Ce_2O_3	26.69	25.98	25.52	24.41	27.50	26.39	24.36	27.14	26.55	26.42
Pr_2O_3	2.94	2.62	2.84	2.61	2.98	2.88	2.58	2.81	2.86	2.94
Nd_2O_3	9.92	9.86	10.43	9.55	10.08	10.22	9.48	10.16	10.09	9.76
Sm_2O_3	1.97	2.02	1.98	1.97	1.97	2.03	1.91	1.94	2.10	1.84
Eu_2O_3	0.16	0.07	0.05	0.05	0.02	0.08	0.09	0.04	0.19	0.08
Gd_2O_3	1.32	1.47	1.58	1.42	1.42	1.44	1.45	1.68	1.59	1.60
Tb_2O_3	0.08	0.12	0.09	0.18	0.10	0.07	0.13	0.09	0.08	0.11
Dy_2O_3	0.97	0.59	0.56	0.80	0.65	0.47	0.83	0.31	0.49	0.69
Ho_2O_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_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	250	234	242	250	267	242	258	241	243	254
ΔT, 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 из-за 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, по-видимому, 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

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

Оксид	Химический состав*									
	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_2	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_2O_5	27.94	28.24	28.26	28.28	28.36	27.68	27.82	27.61	26.93	26.46
La_2O_3	15.40	16.03	15.94	13.72	13.66	13.74	15.51	13.53	13.69	13.88
Ce_2O_3	29.71	29.44	29.67	27.67	28.06	27.10	28.91	27.85	28.88	28.93
Pr_2O_3	2.79	2.65	2.88	2.94	2.76	2.72	2.68	2.84	2.98	2.92
Nd_2O_3	9.10	9.06	9.09	9.84	9.87	9.91	9.39	10.17	10.45	10.13
Sm_2O_3	1.51	1.46	1.53	1.73	1.65	1.79	1.45	1.73	1.94	1.80
Gd_2O_3	1.05	1.06	1.13	1.23	1.19	1.30	1.07	1.20	1.24	1.25
Tb_2O_3	0.04	0.05	0.02	0.05	0.03	0.13	0.07	0.08	0.00	0.01
Dy_2O_3	0.46	0.56	0.50	0.76	0.63	0.72	0.54	0.60	0.36	0.32
Ho_2O_3	0.05	0.03	0.02	0.10	0.09	0.07	0.11	0.13	0.04	0.00
Er_2O_3	0.13	0.07	0.11	0.22	0.16	0.18	0.13	0.11	0.00	0.00
Y_2O_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**
T, млн. лет	240	231	242	257	263	255	247	259	258	266
ΔT, млн. лет	28	28	30	25	25	24	28	25	31	31

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

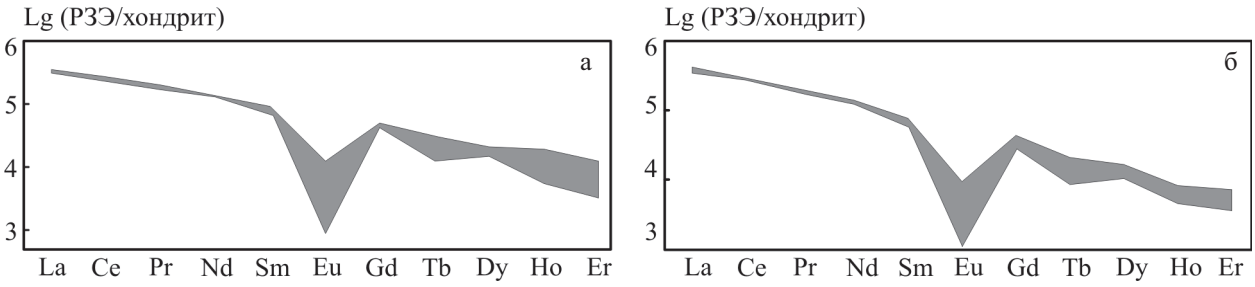


Рис. 2.11. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, в монацитах Оз-2,-3 (а,б)

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:Nd-лазер, 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 Оз-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 Ce, 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 Оз-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 $2LREE^{3+} \rightarrow Th^{4+}(U^{4+})+Ca^{2+}$ 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 Ca 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-

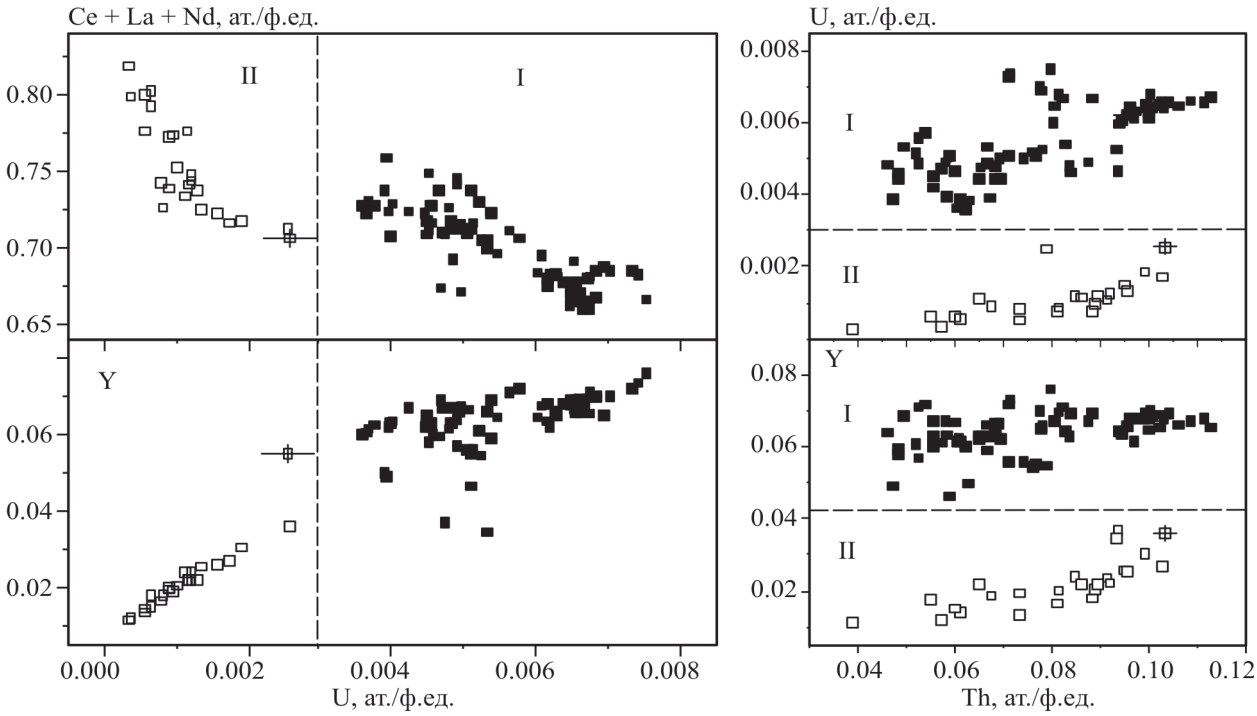


Рис. 2.12. Соотношение содержаний (Ce+La+Nd), Y и U и соотношение U, Y и Th в монаците Оз-2. I, II – центральная зона и периферия кристалла

Fig. 2.12. (Ce+La+Nd), Y vs U, U, Y vs Th in monazite (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals)

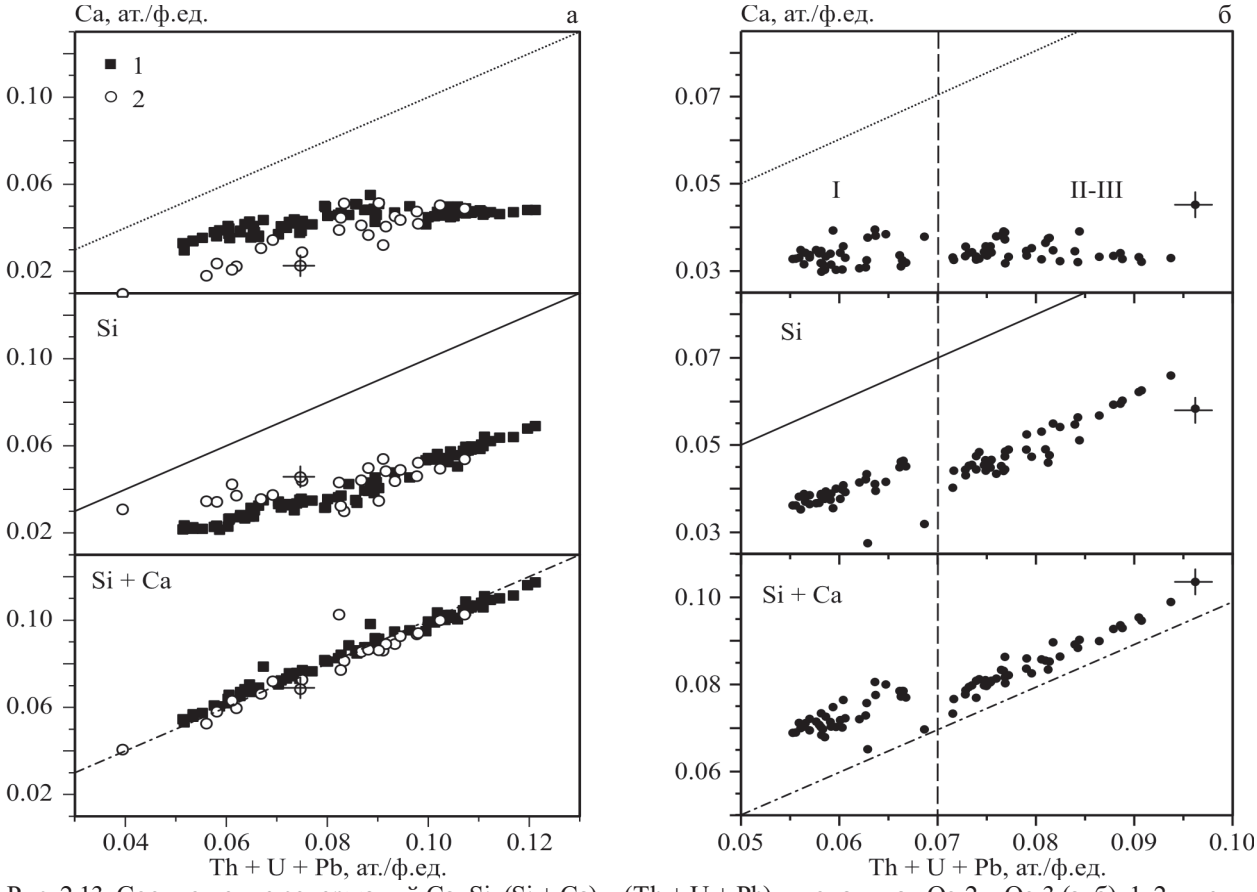


Рис. 2.13. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах Оз-2 и Оз-3 (а, б). 1, 2 – центральная зона I и периферия II кристалла Оз-2; пунктир – зоны I и II–III кристалла Оз-3

Fig. 2.13. Chemical composition of monazite (samples Oz-2, 3, Aduiskii massif, the Urals)

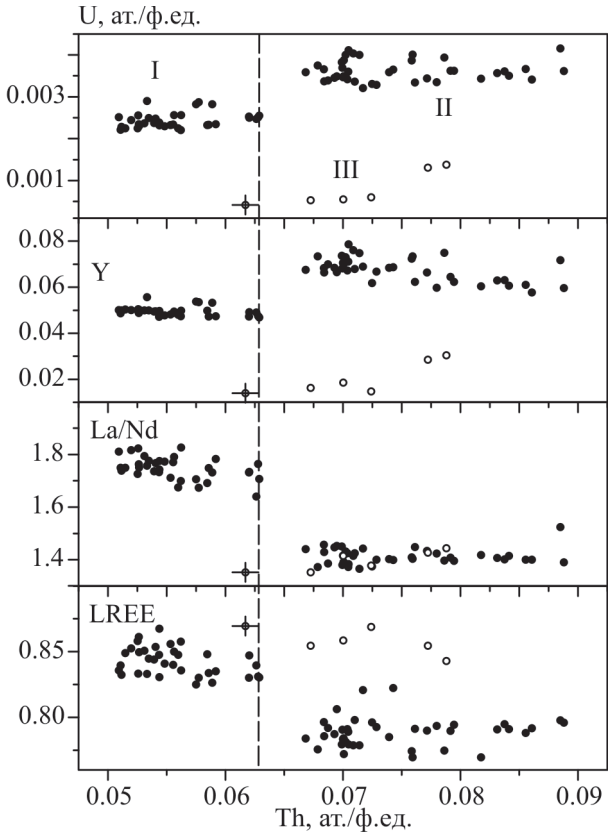


Рис. 2.14. Вариации содержания U, Y, LREE и отношения La/Nd в зависимости от содержания Th в монаците Оз-3. Залитые круги – зоны I–II, незалитые – зона III

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 Ca. Это указывает на различие схем изоморфизма (условий образования-преобразования?) 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 β 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 адуйском монаците 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 Y 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 Ca 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. % ThO_2); 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.

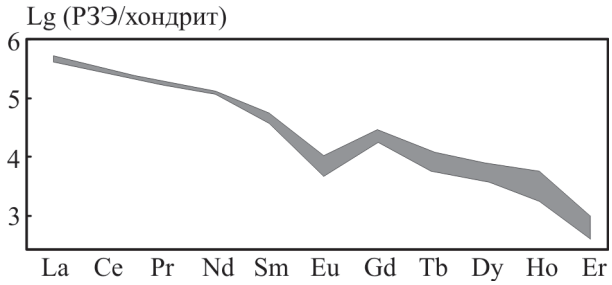


Рис. 2.15, а. Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, в монаците Е-4333

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 Е-4333; видно, что кристалл характеризуется значительным обогащением LREE и ярко выраженной отрицательной Eu-аномалией. Выраженной зональности в распределении элементов по кристаллам К-1061 и Е-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 К-1061

Table 2.6. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite K-1061

Оксид	Химический состав*									
	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_2O_3	26.99	31.58	31.36	30.86	29.73	31.49	31.17	32.12	31.32	30.90
La_2O_3	14.79	16.83	15.56	17.73	14.64	17.14	15.83	17.06	16.72	16.81
Pr_2O_3	2.58	3.04	3.11	3.01	3.08	3.02	3.13	3.05	2.90	2.94
Nd_2O_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_2O_3	0.99	0.53	0.89	0.69	0.89	0.71	0.75	0.42	0.49	0.47
Dy_2O_3	0.52	0.08	0.20	0.23	0.22	0.16	0.11	0.11	0.06	0.14
Y_2O_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**
T, 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.

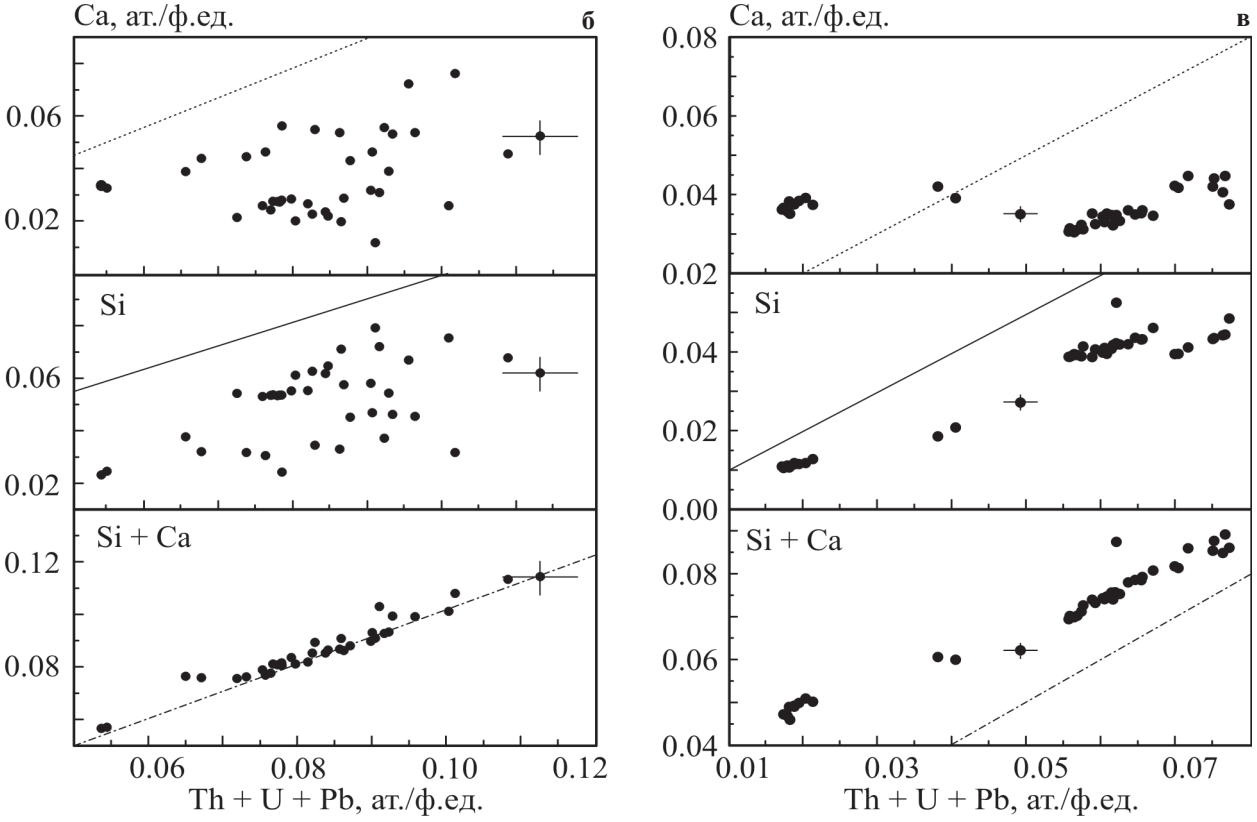


Рис. 2.15, б, в. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах К-1061 и Е-4333

Fig. 2.15, б, в. Chemical composition of monazite (samples K-1061, E-4333, Dzhabyksky massif, the Urals)

Таблица 2.7. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацита Е-4333

Table 2.7. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of monazite E-4333

Оксид	Химический состав									
	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_2O_3	29.87	30.01	28.75	29.35	29.86	29.42	29.73	29.48	29.64	30.11
La_2O_3	17.30	16.81	16.02	16.67	16.90	17.05	17.16	16.70	16.47	16.74
Pr_2O_3	2.90	2.91	2.84	2.72	2.75	2.73	2.75	2.86	2.77	2.86
Nd_2O_3	9.53	9.75	9.43	9.54	9.56	9.68	9.54	9.61	9.56	9.53
Sm_2O_3	1.14	1.19	1.00	1.11	1.17	1.33	1.24	1.16	1.30	1.15
Gd_2O_3	0.87	0.67	0.66	0.97	1.02	0.86	0.80	0.82	1.00	0.85
Dy_2O_3	0.22	0.29	0.30	0.29	0.28	0.32	0.19	0.29	0.18	0.17
Eu_2O_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**
T, млн. лет	260	260	273	268	270	264	258	259	255	252
ΔT, млн. лет	45	40	33	38	42	41	42	38	38	40

менным составом со значительными вариациями по Th, U, РЗЭ 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 К-1061 и Е-4333, соответственно.

На рис. 2.13, б большинство аналитических точек кристалла К-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_{α}, Y L_{α}, U M_{β}, Pb M_{α} и Ce L_{α}-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

Оксид	Химический состав*									
	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_2O_3	26.47	26.34	27.66	28.34	27.32	26.48	27.56	26.93	27.66	26.22
La_2O_3	15.53	14.63	15.52	15.89	15.52	14.67	16.25	15.64	15.41	14.88
Pr_2O_3	2.53	2.62	2.62	2.66	2.67	2.53	2.50	2.52	2.47	2.40
Nd_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	1965	1930	1929	1922	1969	1928	1948	1931	1944	1948
ΔT, млн. лет	90	88	92	95	93	89	92	90	94	87

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

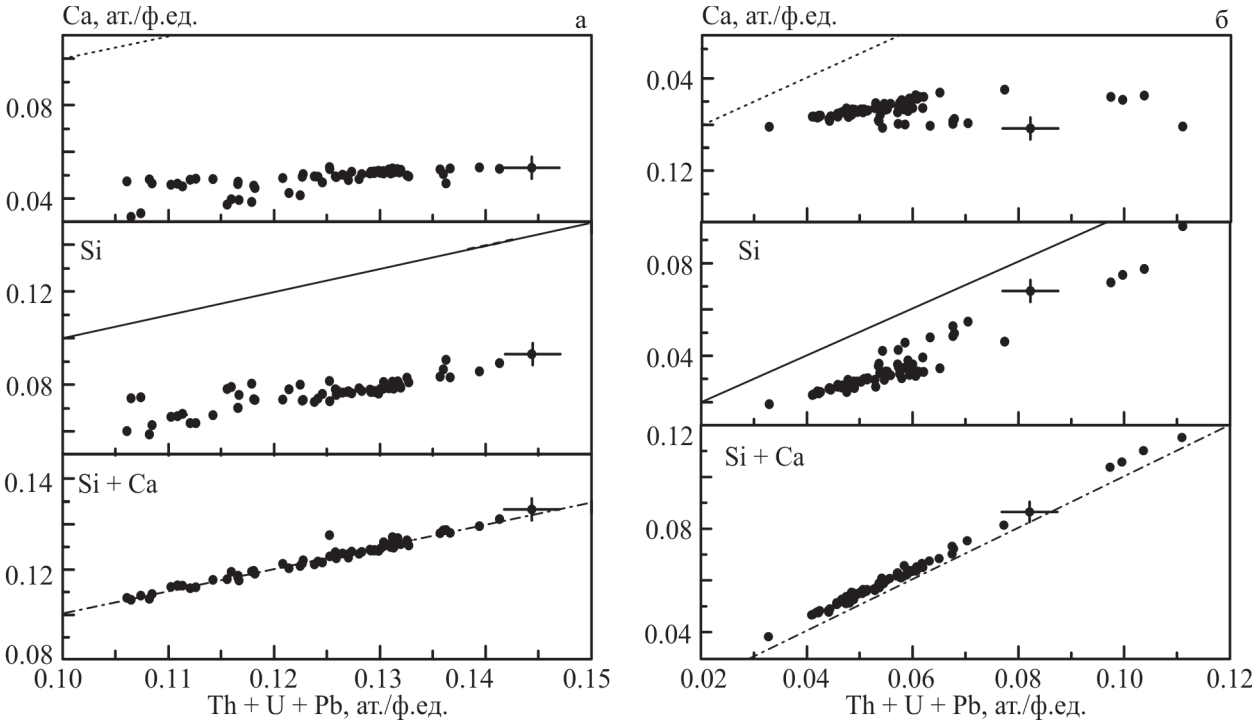


Рис. 2.16. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) в монацитах К-1366б (а) и К-1417 (б)

Fig. 2.16. Chemical composition of monazite (samples K-1366б, K-1417, Taratashsky massif, the Urals)

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

Оксид	Химический состав									
	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_2O_3	31.10	30.57	30.98	31.11	31.22	30.82	30.71	30.55	30.91	31.17
La_2O_3	16.15	16.83	16.00	16.62	16.42	16.84	16.31	16.61	15.73	16.35
Pr_2O_3	2.91	2.90	3.03	3.03	2.84	2.90	2.90	2.90	3.15	3.00
Nd_2O_3	10.42	10.33	10.79	10.67	10.40	10.10	10.58	10.34	10.69	10.73
Sm_2O_3	1.11	1.14	1.15	1.17	0.95	1.09	1.09	1.06	0.91	1.11
Gd_2O_3	0.88	0.69	0.72	0.78	0.68	0.60	0.74	0.69	0.82	0.84
Dy_2O_3	0.19	0.14	0.24	0.14	0.17	0.13	0.19	0.21	0.23	0.06
Y_2O_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**
T, млн. лет	1969	1915	1929	1875	1931	1912	1924	1920	1933	1969
ΔT, млн. лет	127	119	129	129	126	115	118	119	125	127

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 Ca 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 Pb 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

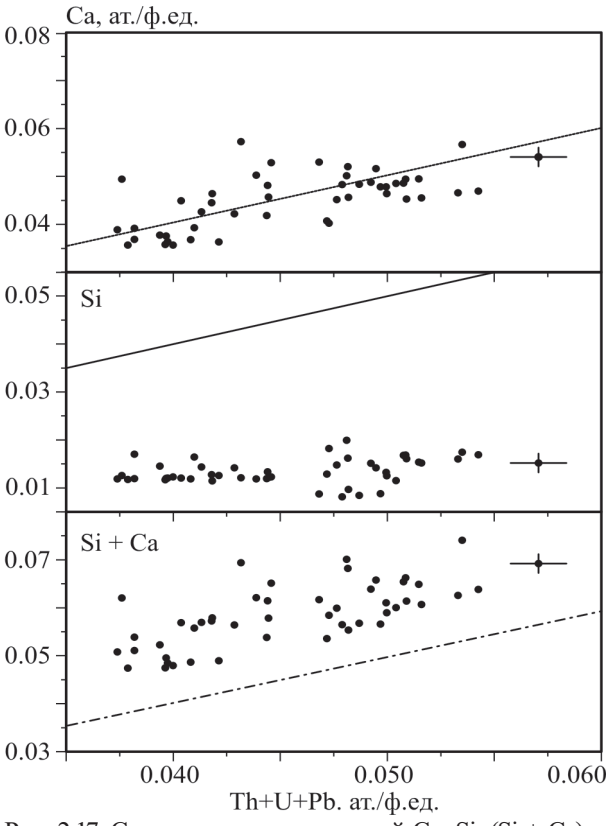


Рис. 2.17. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита 9-05

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 Ca 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 $PO_4^{3-} \leftrightarrow SiO_3^{2-} + F^-$ (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

Оксид	Химический состав										
	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_2O_5	30.10	29.55	29.87	30.04	31.47	30.01	30.13	30.04	29.97	29.79	29.82
Ce_2O_3	27.63	27.60	27.79	27.89	26.34	29.92	29.20	30.05	30.12	29.56	29.96
La_2O_3	13.74	13.90	13.99	13.66	13.34	14.71	14.24	14.95	14.64	14.84	14.61
Pr_2O_3	3.11	2.89	3.11	2.96	2.85	3.17	3.13	3.24	3.37	3.33	3.15
Nd_2O_3	11.21	11.10	11.18	11.32	11.07	11.99	12.20	12.16	11.81	12.04	12.22
Sm_2O_3	1.85	1.80	1.83	1.78	1.67	1.76	1.92	1.94	1.87	1.86	1.88
Gd_2O_3	1.62	1.43	1.47	1.61	1.43	1.14	1.33	1.11	1.22	1.16	1.35
Dy_2O_3	0.73	0.70	0.60	0.68	0.53	0.11	0.20	0.10	0.13	0.12	0.16
Eu_2O_3	0.09	0.05	0.14	0.05	0.08	0.06	0.05	0.11	0.07	0.00	0.15
Y_2O_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**
T, млн. лет	792	774	766	821	771	795	812	771	794	760	783
ΔT, 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 Ca 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. I 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

Оксид	Химический состав					
	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_2O_3	13.43	12.67	13.75	15.32	13.53	14.17
Ce_2O_3	27.15	25.76	28.10	30.13	27.52	28.43
Pr_2O_3	2.84	2.76	2.94	3.00	2.85	3.07
Nd_2O_3	10.53	10.43	10.77	10.93	10.42	10.57
Sm_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	254	270	255	264	281	260
ΔT, млн. лет	27	28	33	38	31	33

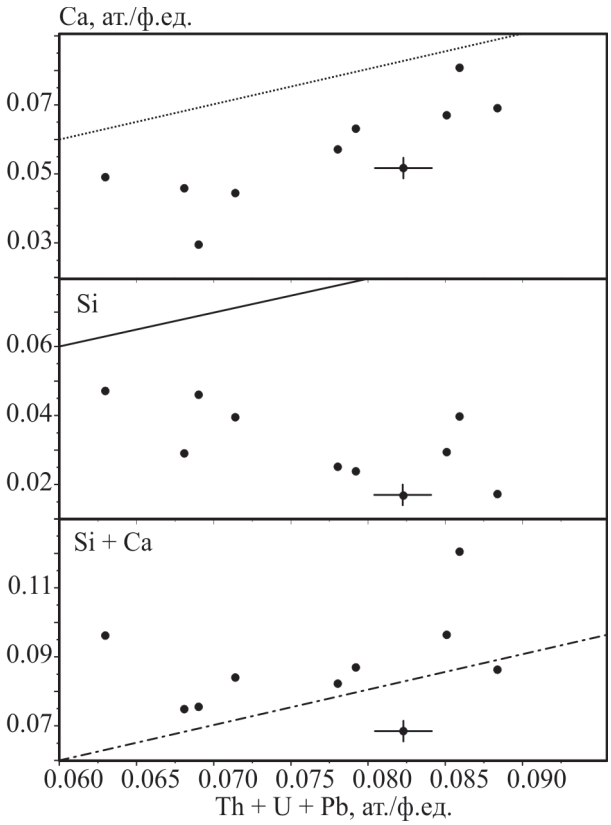


Рис. 2.18. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита Мл-6

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

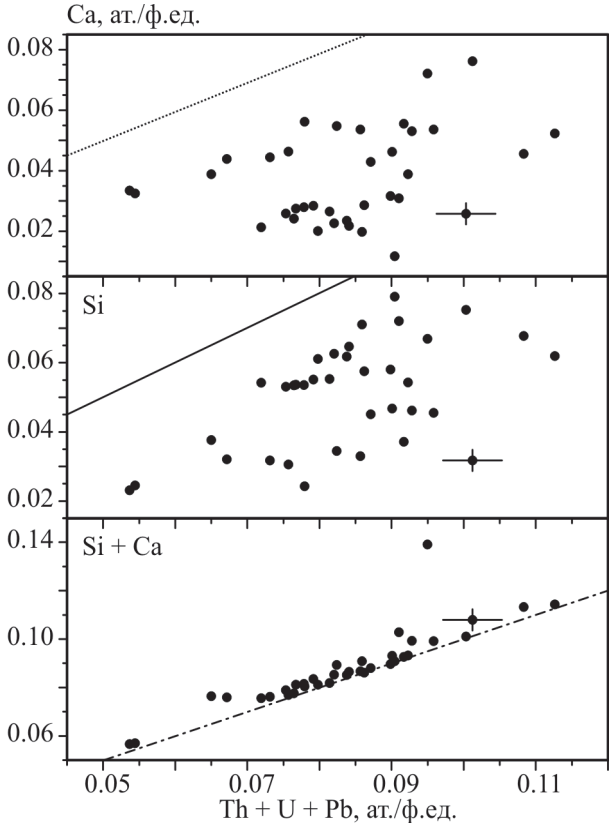


Рис. 2.19. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для зерен монацита В.-Реч.

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

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 говорить о нарушении в них замкнутости Th-U-Pb-системы (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

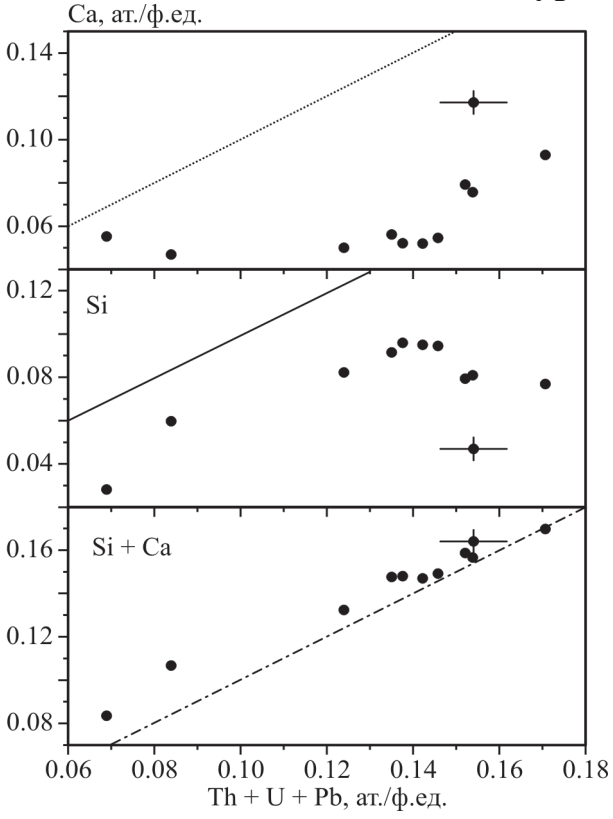
Минерал обычно тяготеет к скоплениям биотита и слагает хорошо образованные коротко-призматические индивиды размером до 100 мкм по удлинению (илл. 4, илл. 27). В табл. 2.12 приведен химический состав В.-Реч. монацита по единичным точечным микрозондовым анализам, а в табл. I представлены вариации состава 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, РЗЭ 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; Ca 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.

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.

Оксид	Химический состав									
	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_2O_3	12.50	11.93	13.05	12.74	11.20	12.79	12.80	13.90	14.64	13.64
Ce_2O_3	26.84	25.81	27.46	26.86	26.72	27.66	26.82	28.70	29.13	27.92
Pr_2O_3	2.87	2.88	2.92	2.93	3.26	3.17	2.95	3.08	2.97	2.98
Nd_2O_3	11.17	10.64	11.15	11.13	12.57	11.58	11.37	11.36	10.41	11.26
Sm_2O_3	1.72	1.64	1.60	1.85	2.46	1.73	2.11	1.53	1.36	1.69
Gd_2O_3	1.20	1.15	1.13	1.45	1.71	1.20	1.52	1.08	0.92	1.50
Dy_2O_3	0.31	0.32	0.41	0.57	0.50	0.34	0.55	0.26	0.20	0.57
Y_2O_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**
T, 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

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, РЗЭ 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)

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.

Оксид	Химический состав							
	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_2O_3	15.10	14.99	15.62	11.85	15.15	15.42	11.53	11.11
Ce_2O_3	26.84	26.82	27.82	25.66	27.33	27.28	22.82	24.78
Pr_2O_3	2.48	2.42	2.76	2.97	2.62	2.61	2.53	2.91
Nd_2O_3	9.09	9.31	9.15	10.32	9.41	9.33	9.09	10.51
Sm_2O_3	0.85	0.97	1.00	1.88	1.00	0.97	2.04	1.93
Gd_2O_3	0.36	0.44	0.47	0.98	0.44	0.31	1.58	0.90
Dy_2O_3	0.00	0.11	0.04	0.16	0.05	0.00	0.64	0.20
Eu_2O_3	0.13	0.13	0.08	0.17	0.07	0.06	0.18	0.12
Y_2O_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**	**99.47**	**99.56**	**96.93**	**99.65**
T, млн. лет	251	245	242	268	255	242	272	274
ΔT, млн. лет	26	25	27	24	27	26	24	24

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 Ca 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 предполагать 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. I представлены вариации их состава по данным для сериям из 29 и 12 анализов, представляющих как центр, так и периферию зерен 700а и 8240, соответственно.

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

Оксид	Химический состав								
	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_2O_5	30.31	29.86	30.05	30.43	30.44	29.90	29.92	30.34	29.88
Ce_2O_3	28.26	28.05	28.14	28.94	28.37	29.71	30.14	29.28	29.27
La_2O_3	13.69	13.46	13.50	14.02	13.86	14.59	15.04	14.52	14.47
Pr_2O_3	3.03	3.09	3.22	3.29	3.19	3.24	3.29	3.36	3.14
Nd_2O_3	12.68	12.80	12.89	12.53	12.60	12.88	12.81	12.80	12.98
Sm_2O_3	1.61	1.52	1.62	1.56	1.61	1.58	1.61	1.68	1.59
Gd_2O_3	1.63	1.57	1.59	1.41	1.40	0.98	0.88	1.01	1.08
Dy_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	2099	2092	2057	2011	2041	2063	2075	2064	2070
ΔT, млн. лет	192	196	195	179	195	137	140	132	129

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

Содержание	Химический состав								
	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_2	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_2O_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_2O_3	14.01	14.42	14.69	14.38	14.69	14.23	14.55	14.59	14.76
Pr_2O_3	3.41	3.29	3.44	3.37	3.52	3.48	3.54	3.61	3.37
Nd_2O_3	13.04	13.27	13.61	13.58	13.59	13.72	13.54	13.71	13.50
Sm_2O_3	2.22	1.93	1.93	1.94	2.11	2.00	2.00	1.93	1.89
Gd_2O_3	1.62	1.22	1.02	1.30	1.19	1.12	0.96	1.00	1.17
Dy_2O_3	0.36	0.26	0.04	0.12	0.08	0.09	0.05	0.07	0.11
Eu_2O_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_2O_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**
T, млн. лет	2049	2061	2039	2074	2034	2041	2048	2036	2046
ΔT, млн. лет	163	161	180	155	150	151	160	160	170

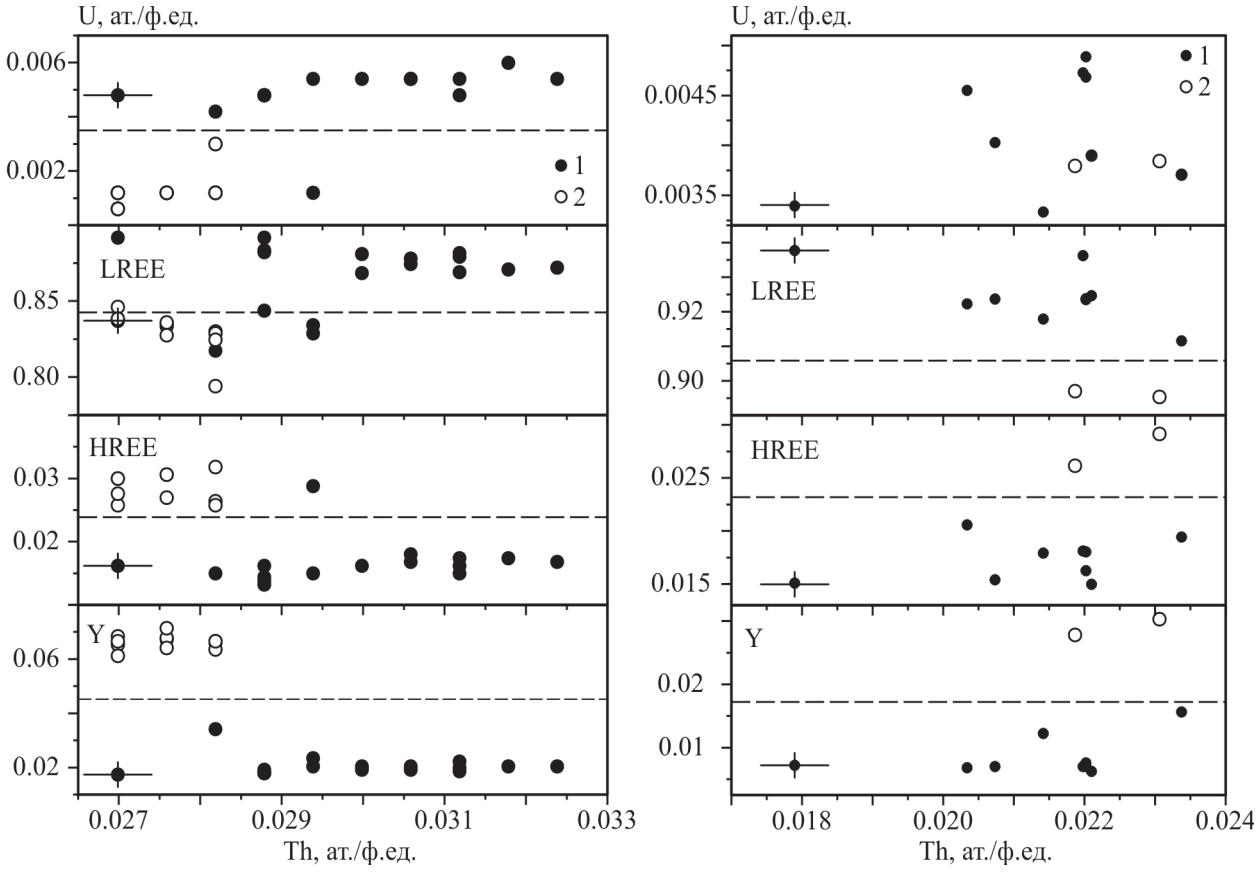


Рис. 2.21. Соотношение содержаний U, LREE, HREE, Y и Th для монацитов 700a и 8240. 1, 2 – центр зерна и его периферия

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

Зерно монацита 700a имеет зональное строение; его центральные и краевые части отчетливо различаются по содержанию РЗЭ, Y 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 Ce 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 700a 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 700a, 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. В составе LREE доля Ce 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 700a. Присутствует F в концентрации 0.03–0.04 ат./ф.ед.

В монаците 700a 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

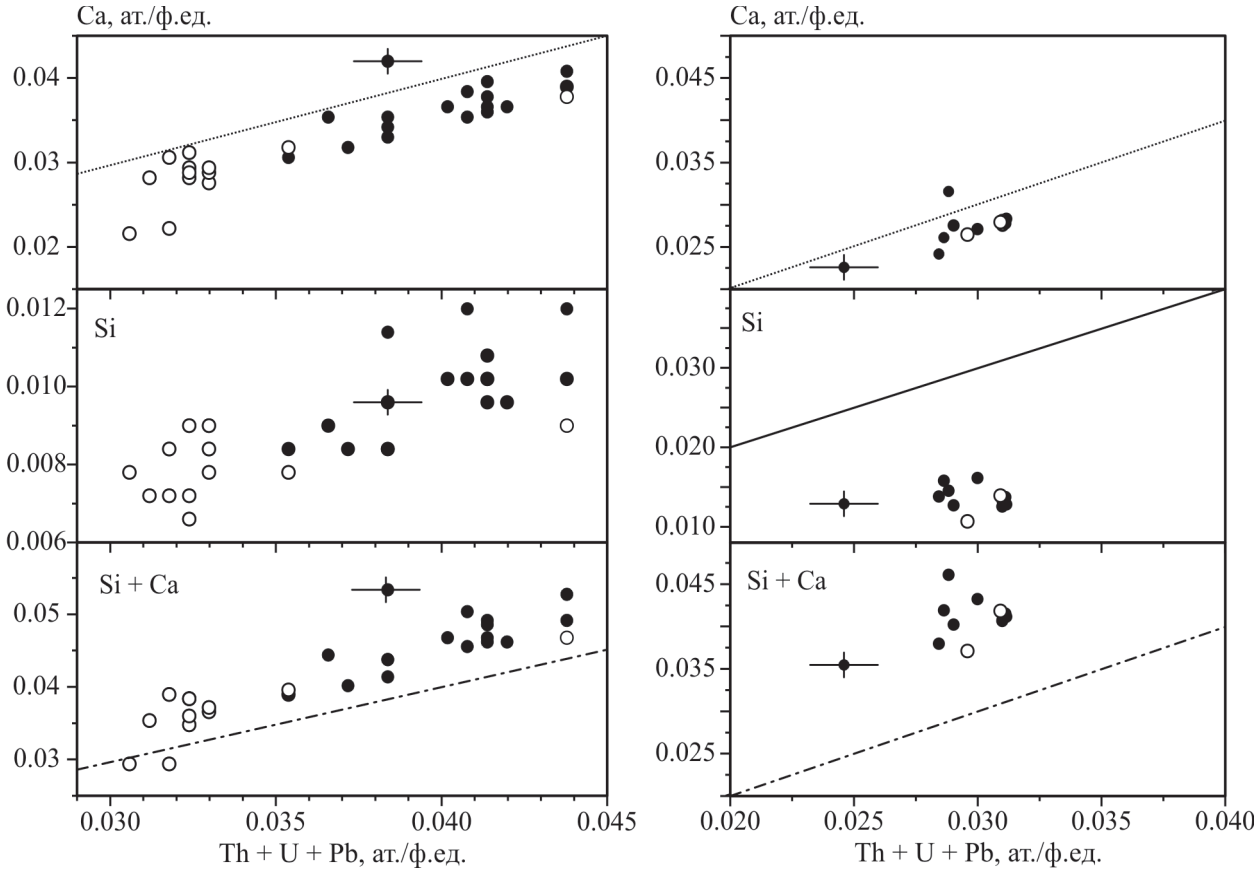


Рис. 2.22. Соотношение содержаний Ca, Si, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) для монацитов 700a и 8240. 1, 2 – центр зерна и его периферия

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 700a 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).

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

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 a и b несколько ниже, а постоянные c 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» A и B с несколько отличающимися постоянными решетки. В цитированной работе высказано предположение о том, что фаза A, расширенная на 1 % по объему, является высококристаллической и содержит захваченный радиогенный He, в то время как фаза B сильно повреждена ядрами отдачи и состоит из «островков» с решеткой, свободной от радиогенного He, 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 B доминирует над A, что соответствует наличию искажений во всей решетке; эффектов

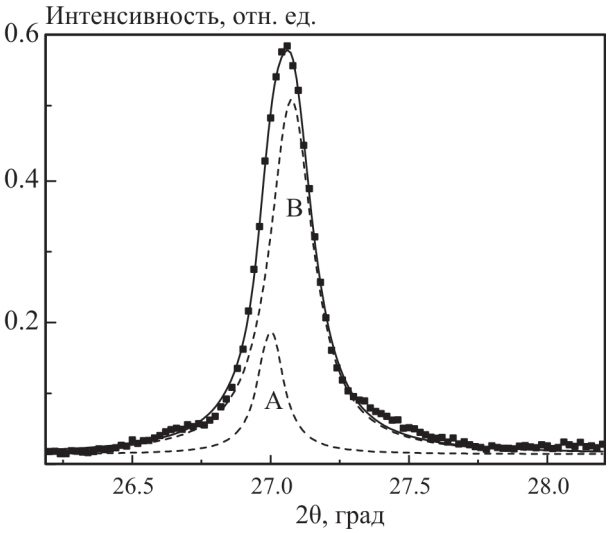


Рис. 2.23. Пик 200 на дифрактограмме монацита Оз-2 (точки) и его разложение на лоренцевы составляющие A и B (пунктир). Сплошная линия – суммарная кривая для составляющих A и B

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

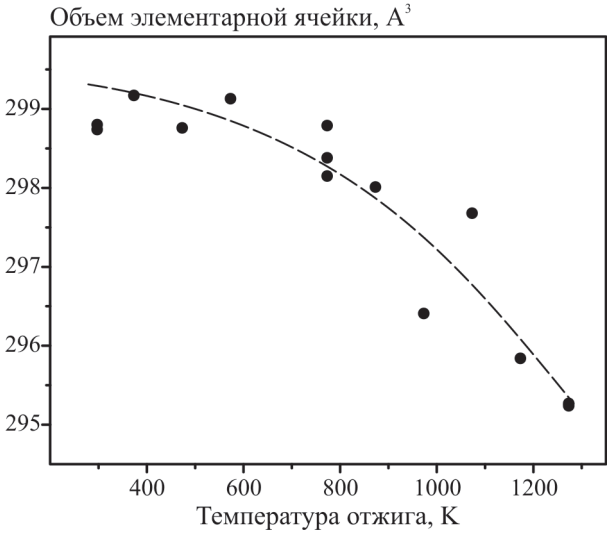


Рис. 2.24. Зависимость объема элементарной ячейки монацита Оз-2 от температуры его изохронного отжига на воздухе

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

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

С целью анализа возможного сосуществования в образце Оз-2 двух монацитовых «фаз» с различной степенью повреждения структуры рефлекс 200 в области 2θ=26–28° был разложен на две лоренцевы составляющие A и B (рис. 2.23); для составляющей A получено положение максимума 27.00° с шириной FWHM 0.11°, в то время как для составляющей B 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 B –0.20° по сравнению с 0.27–0.43° в трех пробах монацитов, исследованных авторами. Отношение интенсивностей пиков A/B в Оз-2 составляет 0.2, что, следуя представлениям авторов цитированных работ, соответствует случаю доминирования фазы с искаженной решеткой B по сравнению с A; при этом степень искажения фазы B 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 K 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

Table 2.16. Lattice constants of monazite Oz-2

№	Постоянные решетки	Монацит Оз-2		Данные работы (Ni, 1995)	
		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

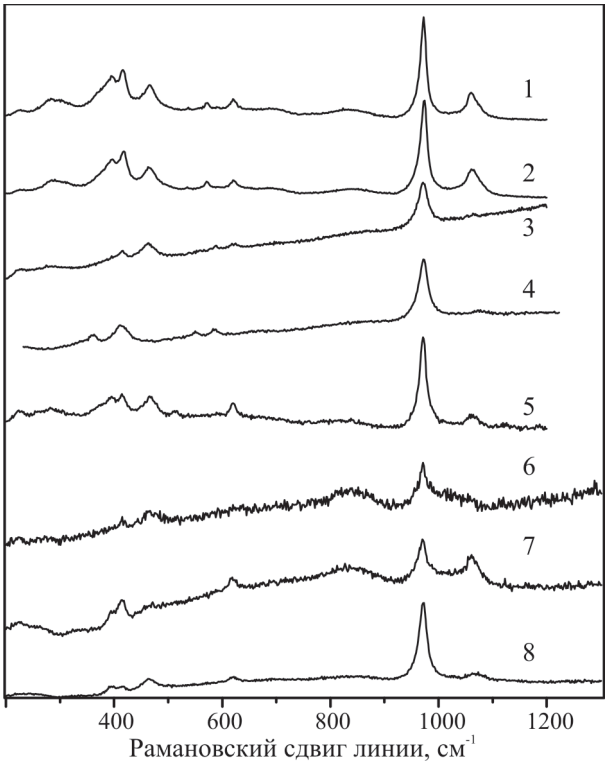


Рис. 2.25. Типичные рамановские спектры монацитов Оз-2 (центральная и периферийная зоны – 1, 2), К-244 (зоны с пониженным и повышенным содержанием Ca – 3, 4), К-340, К-193 (5, 6), К-1366б (зоны с пониженным и повышенным содержанием Th – 7, 8)

Fig. 2.25. Raman spectra of monazites

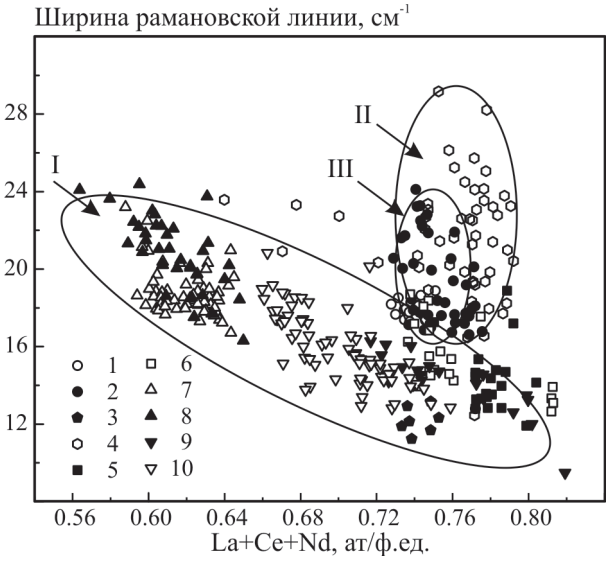


Рис. 2.26. Зависимость ширины рамановской линии ν_1 от содержания РЗЭ (La+Ce+Nd) в монацитах К-1366б (зоны с повышенным и пониженным содержанием Th – 1, 2), К-340, К-193 (3, 4), К-1035 (зоны с пониженным и повышенным содержанием U – 5, 6), К-244 (зоны с повышенным и пониженным содержанием Ca – 7, 8), Оз-2 (периферийная и центральная зоны – 9, 10)

Fig. 2.26. Raman ν_1 line width vs (La+Ce+Nd) content in monazites

отжига при температуре 1273 K 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 и К-1366б (для последнего – в зоне с пониженным содержанием Th). Известно, что наиболее структурно-чувствительной полосой на рамановском спектре монацита является полоса $\nu_1(PO_4)$, 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 разупорядочением, 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-

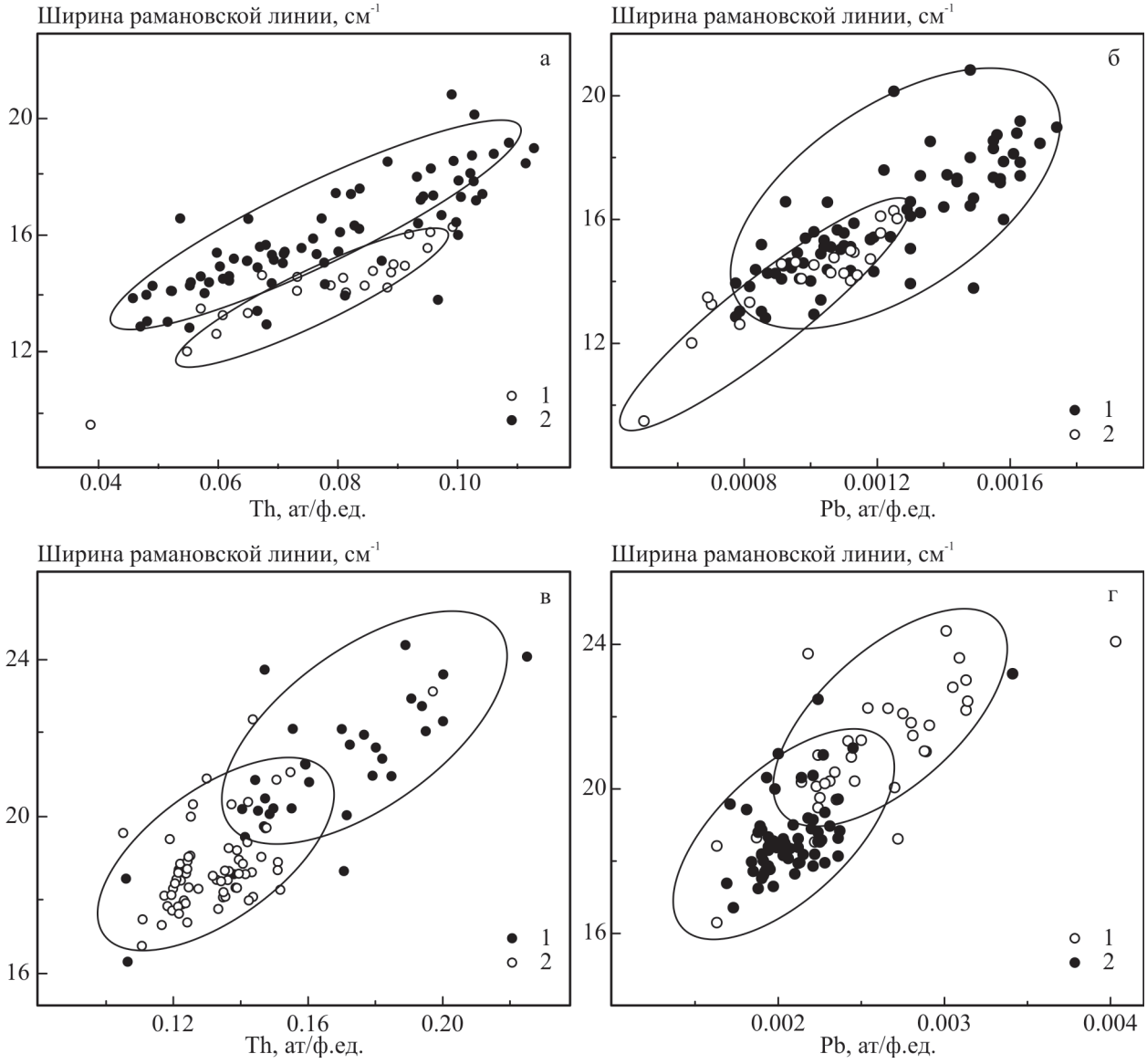


Рис. 2.27. Вариации ширины рамановской линии ν_1 в зависимости от содержания Th (а, в) и Pb (б, г) в периферийной (1) и центральной (2) зоне монацита Оз-2 (а, б) и в зоне с пониженным (1) и повышенным (2) содержанием Ca монацита К-244 (в, г)

Fig. 2.27. Raman ν_1 line width vs. Th (а, в) and Pb (б, г) in Oz-2 (а, б) and K-244 (в, г) 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 $\nu_1(PO_4)$ в зависимости от степени замещения основных РЗЭ Ce, 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 $D_{\alpha}^{расч}$ составляет для него 27.9 10^{19} α-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 ν_1 и содержания Th (рис. 2.27, а), Si и, в меньшей степени, Ca. 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 PO_4-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 Pb (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 радиационной истории зон (что было предположено для пробы Оз-2), и можно считать, что условия (и время?) формирования зон с пониженным и повышенным содержанием Ca в монаците К-244 близки. Более высокие содержания радиогенного Pb 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.