

## Фосфатные минералы-геохронометры: особенности кристаллохимии и радиационного разупорядочения, методические вопросы их микрозондового неізотопного U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования

В. А. Булатов, Д. А. Замятин, С. Л. Вотяков, Д. Д. Коровин,  
В. Н. Смирнов, С. В. Прибавкин

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,  
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: vladislavtatica@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2024 г., принята к печати 19.04.2024 г.

**Объект исследования.** Фосфатные минералы-геохронометры – международный образец сравнения монацита из пегматитов Trebilcock с возрастом  $272 \pm 2$  млн лет, монацит из пегматитов Шарташского массива, монацит, чералит и ксенотим из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, Средний Урал. **Методы.** Химический состав минералов изучен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора CAMECA SX 100; спектры комбинационного рассеяния получены на конфокальном спектрометре LabRAM HR800 Evolution. **Цель.** Исследование внутренней текстуры зерен фосфатных минералов-геохронометров на основе их элементного и спектроскопического картирования; анализ особенностей кристаллохимии и радиационного разупорядочения минералов; их микрозондовое неізотопное U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирование; отработка соответствующего алгоритма использования аналитических методик. **Результаты.** Показано, что изученные монациты относятся к чериевой разновидности с содержанием ThO<sub>2</sub> от 1.1 до 17.2, UO<sub>2</sub> – от 0 до 0.8, PbO – от 0.01 до 0.23 мас. % (при пределах обнаружения 160, 230, 110 г/т); при анализе содержания PbO фоновая линия интерполирована в модели линейного (монацит Trebilcock, монацит и чералит Пещернинского штока) и экспоненциального фона (монацит Шарташского массива). Выявлено, что для монацита реализуется как хаттонитовый, так и чералитовый тип изоморфизма; параметр нестехиометричности его состава  $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$  лежит в интервале 0.95–1.05, что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы. Анализ BSE-изображений, карт распределения интенсивности РЭ-линий Th M<sub>α</sub> и Pb M<sub>α</sub>, точечных анализов состава и результатов спектроскопического картирования параметров колебательной моды  $\nu_1(\text{PO}_4)$  свидетельствует о высокой однородности монацита Trebilcock и ярко выраженной зональности уральских монацитов. Показано, что параметры колебательной моды  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в монацитах определяются суперпозиционным влиянием двух факторов – химического и радиационного разупорядочения. Данные по содержанию U, Th, Pb для различных зон зерен монацитов использованы для выполнения неізотопного U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования: получены средневзвешенные значения возраста по зонам, выполнены изохронные построения на диаграмме ThO<sub>2</sub>\*–PbO. Полученные датировки по образцу Trebilcock удовлетворительно согласуются с литературными, датировки монацитов Пещернинского штока и Шарташского массива – с данными изотопных U–Pb-датировок по циркону. **Выводы.** Проанализированы физико-химические характеристики чералита, ксенотима и циркона в пробах Пещернинского штока; предприняты попытки U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования чералита, ксенотима и циркона. Описанный алгоритм и аналитические методики использованы в ЦКП “Геоаналитик” для микрозондового неізотопного датирования фосфатных минералов.

**Ключевые слова:** химическое датирование, монацит, чералит, ксенотим, ЭЗМА, спектроскопия, комбинационное рассеяние света

### Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, темы №№ 124020300057-6 и 123011800012-9 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН

**Для цитирования:** Булатов В.А., Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Коровин Д.Д., Смирнов В.Н., Прибавкин С.В. (2024) Фосфатные минералы-геохронометры: особенности кристаллохимии и радиационного разупорядочения, методические вопросы их микрозондового неізотопного U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования. *Литосфера*, 24(2), 376–397. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-376-397>

**For citation:** Bulatov V.A., Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Korovin D.D., Smirnov V.N., Pribavkin S.V. (2024) Phosphate geochronometer minerals: Crystal chemistry and radiation disorder, methodological issues of their microprobe non-isotope U–Th–Pb<sub>tot</sub> dating. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 376–397. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-376-397>

© В.А. Булатов, Д.А. Замятин, С.Л. Вотяков, Д.Д. Коровин, В.Н. Смирнов, С.В. Прибавкин, 2024

## Phosphate geochronometer minerals: Crystal chemistry and radiation disorder, methodological issues of their microprobe non-isotope U–Th–Pb<sub>tot</sub> dating

Vladislav A. Bulatov, Dmitriy A. Zamyatin, Sergey L. Votyakov, Dmitriy D. Korovin,  
Vladimir N. Smirnov, Sergey V. Pribavkin

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,  
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: vladislavlatica@gmail.com

Received 11.04.2024, accepted 19.04.2024

**Research subject.** Phosphate mineral geochronometers – the international reference sample of Trebilcock monazite from pegmatites with the age of  $272 \pm 2$  Ma, as well as samples of monazite from pegmatites of the Shartash massif and monazite, cheralite and xenotime from leucogranite of the Peshcherninsky stock and diorite of the Khomutinsky massif, Middle Urals. **Methods.** The composition of minerals was studied using CAMECA SX100 microprobe; Raman spectra were obtained using LabRAM HR800 Evolution confocal spectrometer. **Research aim.** Study of the internal texture of the grains of phosphate minerals on the basis of their elemental and spectroscopic mapping; analysis of the mineral crystal chemistry and estimation of auto-irradiation doses; microprobe non-isotopic U–Th–Pb<sub>tot</sub> dating of phosphate minerals; development of the appropriate algorithm for using analytical techniques. **Results.** It has been shown that the studied monazites belong to the cerium variety with ThO<sub>2</sub> content from 1.1 to 17.2; UO<sub>2</sub> – from 0 to 0.8; PbO – from 0.01 to 0.23 wt % (detection limits 160, 230, and 110 ppm). When analyzing the PbO content, the background line was interpolated into models of linear background (Trebilcock monazite, monazite and cheralite of the Peshcherninsky stock) and exponential background (monazite of the Shartash massif). It has been shown that for monazite, both huttonite and cheralite types of isomorphism are realized; the non-stoichiometric parameter of its composition  $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$  lies in the range of 0.95–1.05, which indicates the preservation of the U–Th–Pb-system. The analysis of BSE-images, intensity distribution maps of the Th M<sub>α</sub> and Pb M<sub>α</sub> RE lines, compositional point analyses and the results of spectroscopic mapping of the parameters of the ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) vibrational mode testify to high homogeneity of Trebilcock monazite and pronounced zoning of the Ural monazites. It has been shown that the parameters of the ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) vibrational mode in monazites are determined by the superposition of two factors, i.e. chemical and radiation disorder. The data on U, Th, and Pb content for different zones of monazite grains were used to perform non-isotopic U–Th–Pb<sub>tot</sub> dating: weighted average age values for the zones were obtained, and isochron plotting was made on the ThO<sub>2</sub>\* vs. PbO diagram. The datings obtained based on the Trebilcock sample are in satisfactory agreement with the literature. **Conclusions.** The dating of monazite from leucogranite of the Peshcherninsky stock and the Shartash massif are in agreement with the U–Pb isotopic dating of zircon. The physical and chemical characteristics of cheralite, xenotime, and zircon in samples from the Peshcherninsky stock were analyzed. The U–Th–Pb<sub>tot</sub> dating of cheralite, xenotime, and zircon was attempted. The described algorithm and analytical methods were used at the Geoanalitik Common Use Center for microprobe non-isotopic dating of phosphate minerals.

**Keywords:** chemical dating, monazite, cheralite, xenotime, ESMA, spectroscopy, raman scattering

### Funding information

The research was conducted within the framework of the State Assignment of the IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, topics No. 124020300057-6 and 123011800012-9 using CCP equipment “Geoanalyst” IGG UB RAN

### Acknowledgements

The authors are grateful to E.A. Pankrushina for her help in recording the RAMAN spectra and mapping the Trebilcock monazite.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы геохронологические исследования базируются преимущественно на локальных данных по U–Pb изотопному составу основного минерала-геохронометра циркона и в меньшей степени других акцессорных минералов-концентраторов радиоактивных элементов – монацита, бадделеита, титанита и др. Для минералов с высокими содержаниями U и Th, достаточно часто гетерохронных, неізотопное микрозондовое датирование (U–Th–Pb<sub>tot</sub> dating, CHIME dating) и сегодня остается практически единственным методом

оценки их возрастной эволюции. Датировки этих минералов локальными изотопными методами требуют разработки специальных методик; напротив, методы их химического датирования достаточно низкостратны и экспрессны, что очень важно при решении прикладных геологических задач.

Число публикаций, посвященных использованию химического датирования минералов из различных геологических объектов, неуклонно растет. Опубликована серия обобщающих работ, посвященных различным аспектам химического датирования (см. например, (Boatner et al., 2002; Jercinovic, Williams, 2005; Baldwin et al., 2006; Вотяков и др.,

2011; Zamyatin et al., 2017). В большинстве прикладных геохронологических работ материалovedческие аспекты исчерпываются лишь анализом BSE-изображений зерен минерала и выделением на этой основе их неоднородной внутренней структуры и гетерохронности. Лишь в единичных работах наряду с датированием минералов-геохронометров рассматриваются особенности их кристаллохимии и спектроскопических свойств. Представляется, что и сегодня классический метод неизотопного датирования в микрозондовом варианте не утратил перспективности на фоне изотопных подходов как первичный низкочастотный экспресс-метод, основанный на использовании современных микрозондов высокой чувствительности, сопоставительных схем расчета возраста, в том числе изохронного для нескольких минералов с существенно различным содержанием U и Th в сочетании с изучением локальных спектроскопических свойств минералов и их авторырадиационного повреждения методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фото-, катодолюминесцентной и ИК-Фурье спектроскопии, дифракции обратно-рассеянных электронов и др. (Kusiak et al., 2010; Вотяков, Щапова, Хиллер, 2011; Zamyatin et al., 2017).

Микрозондовое датирование заняло свою особую нишу среди других аналитических методик с кругом специфических задач, решение которых изотопными методами затруднено (Williams et al., 2017; Montel et al., 2018), в частности, это единственный метод для оценки возраста минералов с высоким содержанием U (Th), часто значимо гетерохронных, хотя характеристики метода, в частности невысокое возрастное разрешение, требование относительно высокого содержания радиогенного Pb выше предела обнаружения в 30–100 г/т, невозможность датировок минералов с повышенным содержанием Pb<sub>06</sub> (Montel et al., 1996; Cocherie, Legendre, 2007), существенно ниже таковых для изотопных методик. Сформулированные выше условия выполняются не всегда; требуются специальные исследования в каждом конкретном случае для оценки степени их выполнения.

Микрозондовое датирование, как правило, выполняется по монациту, ураниниту, тораниту и в меньшей степени ксенотиму и циркону, но исключительно с высоким (на уровне нескольких мас. %) содержанием Th и U (Parrish, 1990; Suzuki et al., 1991, 1994; Montel et al., 1996; Grew et al., 2001; Asami et al., 2002; Suzuki, Kato, 2008; Yokoyama et al., 2010; Вотяков и др., 2011; Королюк, Нигматулина, 2013; Вотяков и др., 2016; Zamyatin et al., 2017; Щапова и др., 2020). При содержании U, Th и в особенности Pb 0.1 мас. % и выше методика их измерения и расчета возраста достаточно проработана и надежна (см., например (Jercinovic, Williams, 2005; Вотяков и др., 2011; Montel et al., 2018)). При содержании этих элементов на пределе чувстви-

тельности микрозондов ( $n \cdot 10$  г/т) требуется более тщательный учет всех возможных источников погрешности измерения: взаимного наложения характеристических рентгеноэмиссионных (РЭ) линий элементов, их сдвига, неполного соответствия стандартных и анализируемых образцов, радиационной нестабильности минерала и пучка электронов, недостаточно корректной аппроксимации фоновых линий и др. Отметим, что ошибки в измерении содержания даже на уровне  $n \cdot 10$  г/т могут вызывать значимые отклонения расчетных датировок от реальных. В настоящее время решены многие вопросы устранения источников ошибки при анализе, в частности, предложено определять фоновые составляющие не в традиционном линейном приближении, а в экспоненциальном – путем анализа спектра (Jercinovic, Williams, 2005) или набора точек в области аналитической линии (“мультиточечный” метод) (Allaz et al., 2019б).

Представляется актуальным развитие методик микрозондового U–Th–Pb-датирования в приложении к минералам с номинально низким содержанием U и Th (циркона, бадделеита, ксенотима и др.), комплексирование с локальными спектроскопическими исследованиями и локальными U–Pb-изотопными ЛА-ИСП-МС-датировками минералов. Отдельный важный вопрос о разработке критериев замкнутости U–Th–Pb-системы на основе привлечения данных о внутреннем строении минералов, схемах изоморфизма и их локальных спектроскопических характеристиках; анализ влияния авторырадиационной деструкции – явления метамиктизации, типичной для минералов-концентраторов U и Th. Отметим, что монацит составляет исключение из данного правила: в природе не встречается метамиктных монацитов, так как для минерала характерно значимое термическое залечивание авторырадиационных повреждений структуры; существенную роль в процессе отжига дефектов в монаците играют высокоэнергетические  $\alpha$ -частицы. Структурное разупорядочение монацита определяется как химическим фактором, который возникает вследствие изо- и гетеровалентных замещений в катионной подрешетке ионами различного радиуса (Silva et al., 2006; Вотяков и др., 2011), так и радиационным за счет распада U и Th (Ewing et al., 2003). Определение соотношения этих двух вкладов в нарушение периодичности является актуальной задачей для получения данных о термической истории монацита. Исследованию разупорядочения монацита с использованием спектроскопии КРС посвящены работы (Podor, 1995; Seydoux-Guillaume et al., 2002; Nasdala et al., 2010; Вотяков и др., 2011; Ruschel et al., 2012), в которых показано, что вклад химического и радиационного факторов в разупорядочение структуры монацитов соизмерим в отличие от цирконов, у которых роль изоморфных замещений в уширении линий КРС пренебрежимо ма-

ла по сравнению с радиационным дефектообразованием.

В настоящей работе представлено описание алгоритма и реализованных аналитических методик микрозондового неізотопного U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования фосфатных минералов-геохронометров на примере международного образца сравнения (ОС) монацита из пегматитов Trebilcock с возрастом  $272 \pm 2$  млн лет, монацита из пегматитов Шарташского массива, монацита, чералита и ксенотима из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, Средний Урал. Алгоритм методик включал в себя 1) исследование внутренней текстуры зерен на основе их элементного и спектроскопического картирования, 2) анализ особенностей кристаллохимии минерала, 3) дискриминацию различных зон зерна и их датирование.

### АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАЗЦЫ

Аналитические данные по содержанию матричных и примесных элементов, BSE-изображения и карты распределения элементов в зернах монацита и чералита получены на микроанализаторе Cameca SX100. Калибровка содержания элементов выполнена по РЭ-линиям U M<sub>β</sub>, Th M<sub>α</sub>, Pb M<sub>α,β</sub> с применением стандартов Th-glass, U-glass и Pyromorphite из набора Chron1 (P&H Developments); для измерения содержания Pb в монаците и чералите использовалась линия Pb M<sub>α</sub>, в ксенотиме – Pb M<sub>β</sub>. Ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток зонда – 200 нА, время измерения – 140 с. Для достижения удовлетворительного отношения S/N время записи спектров в диапазонах, соответствующих линиям Pb M<sub>α,β</sub>, U M<sub>β</sub>, Th M<sub>α</sub>, достигало 3600 с. Пределы определения Th и U – 160 и 230 г/т, Pb – 110 г/т (линия Pb M<sub>α</sub>) и 160 г/т (линия Pb M<sub>β</sub>) г/т; элементное картирование зерен выполнено по интенсивности линий U M<sub>β</sub>, Th M<sub>α</sub>, Pb M<sub>α</sub>, Ce L<sub>α</sub>, Y L<sub>α</sub>, Si K<sub>α</sub>.

Традиционно фоновые составляющие РЭ-спектра аппроксимируются в линейном приближении, что вызывает некоторое завышение интенсивности фона и, соответственно, занижение измеряемого содержания элемента. Это достаточно критично при анализе проб с низким содержанием Pb; при анализе проб с пониженным содержанием Pb более корректна аппроксимация фона экспоненциальной или полиномиальной функцией (Jercinovic, Williams, 2005). Необходимо отметить, что величина занижения содержания Pb зависит также от интервала между точками на РЭ-спектре, в которых выполнены измерения аналитической линии Pb M<sub>α</sub> и фона. В настоящей работе фоновая линия была интерполирована в модели линейного фона для монацита Trebilcock, монацита и чералита Пещернинского штока и экспоненциального фона для монацита Шарташского массива.

Химическое датирование минералов выполнено, следуя работам (Вотяков и др., 2011; Замятин и др., 2017; Щапова и др., 2020) и используя рекомендации (Jercinovic, Williams, 2005; Jercinovic et al., 2012; Allaz et al., 2019b). Точечное датирование по единичным измерениям U, Th, Pb в зерне выполнено в предположении пренебрежимо малого содержания нерадиогенного Pb; оценка средневзвешенного значения по возрастным гистограммам проведена для каждого зерна монацита. Определение возраста по диаграмме ThO<sub>2</sub>\*–PbO, где ThO<sub>2</sub>\* – сумма измеренного и эквивалентного ThO<sub>2</sub>, рассчитанного по содержанию UO<sub>2</sub>, выполнено в рамках подхода (Suzuki, Kato, 2008).

Спектры КРС в области относительного волнового числа 100–1100 см<sup>-1</sup> получены с использованием конфокального спектрометра LabRAM HR800 Evolution с дифракционной решеткой 1800 штр/мм при возбуждении He-Ne-лазером (633 нм) вблизи тех же точек зерен, в которых был выполнен микрозондовый анализ. Сигнал КРС собирался объективами микроскопа Olympus 100× (NA = 0.9) и 50× (NA = 0.7) в геометрии 180° с пространственным разрешением ≈1 мкм.

*Монацит Trebilcock.* Отработка аналитических методик и алгоритма выполнена на примере международного ОС монацита Trebilcock из пегматитов района Topsham на юго-западе Maine (северо-восток США) с возрастом  $272 \pm 2$  млн лет, свойства которого описаны в работах (Tomascak et al., 1996; Fisher et al., 2011; Larson et al., 2022).

*Монацит Mnz70 (PS2013) из гранитных пегматитов Шарташского массива* отобран в щебеночном карьере у пос. Изоплит (56°51'47"N 60°44'52"E). Пегматиты детально описаны в работе (Вотяков и др., 2016); они представляют собой крутопадающие жильные тела серой окраски; по данным U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования высокоуранового циркона, время формирования заключительных пневматолит-гидротермальных фаз гранитного магматизма оценено в 300–320 млн лет. В работе исследованы зерна монацита, выделенные из пегматитов и зафиксированные в эпоксидной смоле.

*Монацит, ксенотим, чералит из лейкогранитов Пещернинского штока* (пробы Ном-24, 25), и *чералит, циркон из диоритов Хомутинского массива* (проба Ном-12).

Изучены зерна редкоземельных фосфатов из пород небольших по размеру (от сотен метров до 5 км в поперечнике) гранитоидных и габбро-гранитоидных интрузий, которые прорывают тоналиты и трондьемиты силурийского возраста в западной части Рефтинского ареала габбро-гранитоидного магматизма Восточной зоны Среднего Урала (Смирнов и др., 2018). По данным изотопного датирования цирконов на SHRIMP-II U–Pb-возраст пород этих тел составляет  $396 \pm 3$  млн лет (Коровин и др., 2023).

Выполненные исследования включали изучение монацита, ксенотима и чералита из лейкогранита Пещернинского штока, расположенного в северной части полосы развития этих интрузий, а также циркона и чералита из диорита Хомутинского массива, залегающего в южной части этой полосы. Место отбора проб лейкогранита (Ном-24, 25) – правый берег р. Пещерная в 200 м от устья, координаты –  $57^{\circ}07.069'N$ ,  $61^{\circ}36.286'E$ . Лейкограниты представляют собой массивные мелко- до среднезернистых породы белого, желтого или светло-бежевого цвета. Главными породообразующими минералами этих пород являются кварц (40–45%), олигоклаз (30–35%), ортоклаз (12–18%) и биотит ( $\approx 4\%$ ), акцессорные минералы представлены магнетитом, ильменитом, апатитом, цирконом, монацитом, ксенотимом и чералитом. По химическому составу лейкограниты относятся к калиево-натриевому ряду известково-щелочной серии ( $Na_2O + K_2O = 6.69–7.79$  мас. %,  $Na_2O/K_2O = 0.9$ ). Монацит из лейкогранитов образует вытянутые или округлые индивиды размером до 180 мкм, некоторые из них находятся в сростании с апатитом. Ксенотим встречается достаточно редко в виде зерен изометричной формы, обычно находящихся в сростаниях с зернами циркона. В биотите обнаружено включение зерна чералита в сростании с апатитом размером около 70 мкм. Основная часть чералита имеет размер около 15 мкм.

Место отбора пробы диорита Хомутинского массива (Ном-12) – в 1.5 км на юг от пос. Белокаменный, координаты –  $56^{\circ}55.343'N$ ,  $61^{\circ}34.315'E$ . Диориты представляют собой среднезернистые породы серого цвета. Главными породообразующими минералами являются лабрадор (75–80%), амфибол (20–25%), пироксен ( $<1\%$ ), акцессорные минералы представлены магнетитом, ильменитом, апатитом, цирконом и чералитом. По химическому составу диориты относятся к калиево-натриевому ряду известково-щелочной серии ( $Na_2O + K_2O = 3.92–4.05$  мас. %,  $Na_2O/K_2O = 4$ ). Зерно чералита в диорите располагается в интерстиции между зернами плагиоклаза в сростании с цирконом. В работе исследованы зерна чералита и циркона в плоскопараллельных полированных шлифах.

#### СОСТАВ, ТЕКСТУРА ЗЕРЕН, КАРТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, МИКРОЗОНДОВОЕ U–Th–Pb<sub>tot</sub>-ДАТИРОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### Монацит Trebilcock из пегматитов района Topsham (северо-восток США)

Изученный кристалл монацита относится к цериновой разновидности ( $Ce_2O_3$  от 18.9 до 21.8 мас. %) с высоким содержанием  $La_2O_3$  (до 8.6),  $Nd_2O_3$  (до

10.9) и  $Pr_2O_3$  (до 3.2 мас. %) (табл. 1, рис. 1, 2). Содержание Th составляет от 12.6 до 15.2; U – от 0.52 до 0.70; Pb – от 0.165 до 0.214 мас. % (при анализе Pb в данном монаците фоновая линия в области Pb  $M_a$  была интерполирована в рамках традиционной модели линейного фона, что вполне обоснованно, так как содержание Pb достаточно высокое). В настоящей работе в зависимости от содержания Pb в пробе фоновая линия была интерполирована как в модели линейного фона (монацит Trebilcock, монацит и чералит Пещернинского штока), так и экспоненциального (монацит Шарташского массива). Ниже показано, что при интерполяции фона линейной функцией происходит занижение содержания Pb, причем относительная величина этого занижения в первую очередь зависит от его содержания. Зависимость, представленная на рис. 6д, свидетельствует о том, что при содержании Pb выше 0.1 мас. % занижение этой величины в модели линейного фона не превышает 0.003 мас. %; при этом стандартное отклонение результатов анализа (параметр  $3\sigma$ ) составляет в среднем 0.008–0.01 мас. %. Заметим, что величина занижения содержания Pb зависит также от интервала между точками на РЭ-спектре, в которых выполнены измерения аналитической линии Pb  $M_a$  и фона (рис. 5а). При анализе проб с пониженным содержанием Pb применение аппроксимации фона линейной функцией некорректно (Jercinovic, Williams, 2005).

Анализ данных по составу монацита Trebilcock (см. табл. 1) позволяет предположить, что в минерале реализуются как хаттонитовая  $2P3\bar{E}^{3+} \rightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Ca^{2+}$ , так и чералитовая  $P3\bar{E}^{3+} + P^{5+} \rightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Si^{4+}$  схемы изоморфизма (см. рис. 1). В подавляющем числе аналитических точек кристалла параметр нестехиометричности его состава  $\beta = (Si + Ca)/(Th + U + Pb + S)$  лежит в интервале 0.95–1.05 (см. рис. 1), что согласно работе (Suzuki, Kato, 2008) свидетельствует о сохранности (замкнутости) U–Th–Pb-системы. Анализ BSE-изображений, карт распределения элементов и точечных анализов состава кристалла указывает на то, что он достаточно однороден, тем не менее нами дискриминированы три (I–III) зоны, в которых интенсивности РЭ-линий Th  $M_a$  и Ce  $L_a$  несколько различны (см. рис. 2а, б).

На рис. 2ж представлены типичные спектры КРС, полученные с локальностью порядка 1 мкм для монацита Trebilcock в области относительно волнового числа 100–1100  $cm^{-1}$ , а на рис. 3в – их фрагменты в области 870–1050  $cm^{-1}$ . Фиксируется до 10 колебательных мод, две из которых  $\nu_2(PO_4)$  и  $\nu_1(PO_4)$  при 418 и 974  $cm^{-1}$ , соответственно, имеют наибольшую интенсивность. В табл. 1 представлены значения ширины линии  $\nu_1(PO_4)$  на половине ее высоты (далее FWHM). На картах распределения положения и ширины FWHM линий 418 и 974  $cm^{-1}$  во фрагменте кристалла размером 500 × 500 мкм

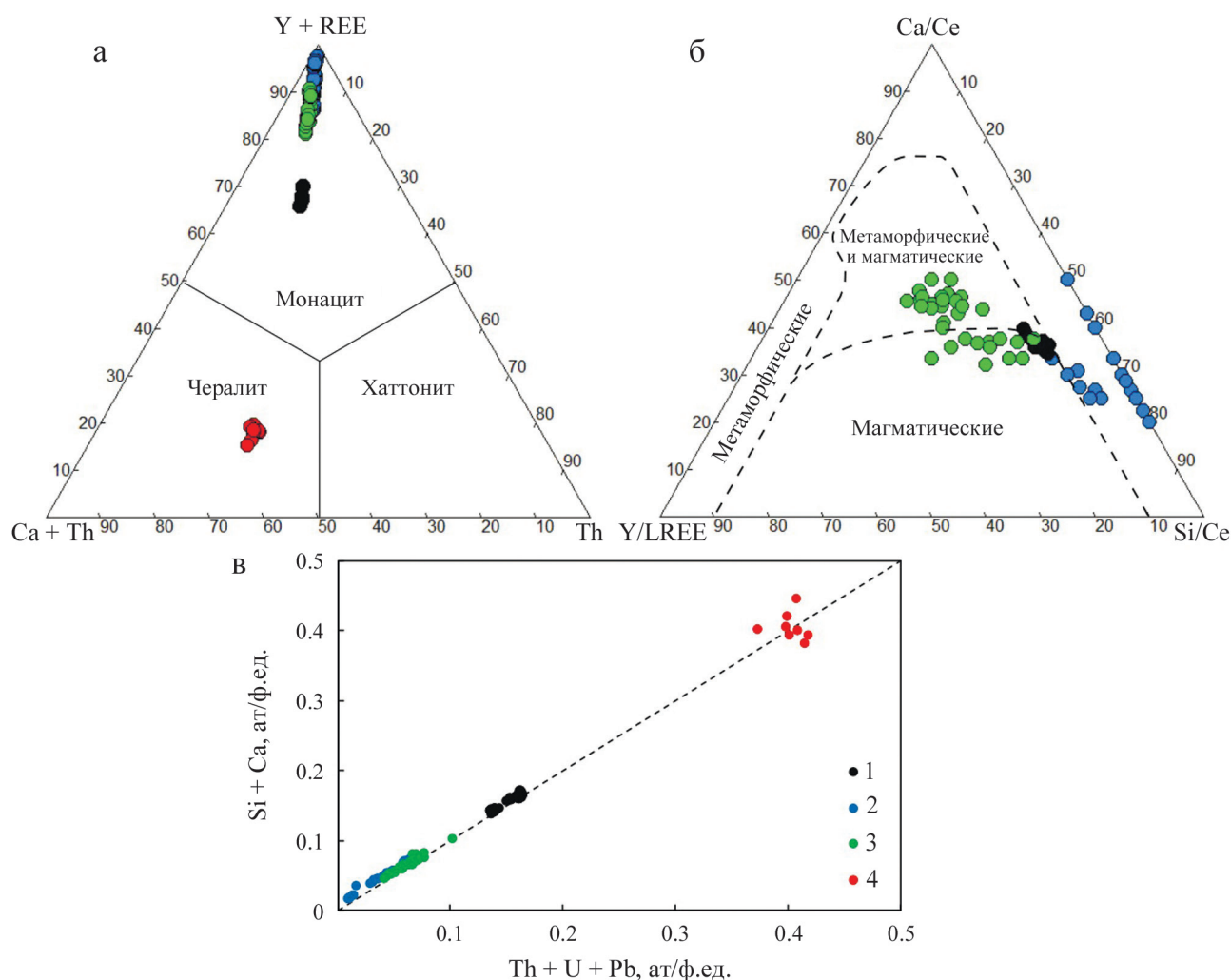
**Таблица 1.** Содержание оксидов (мас. %), возраст (млн лет), доза автооблучения ( $10^{18}$   $\alpha$ -распл/г) и ширина линии  $\nu_1(PO_4)$  FWHM ( $cm^{-1}$ ) монацитов из пегматитов Trebilcock и Шарташского массива, монацитов и чаролитов из лейкогранитов Пещеринского штока

**Table 1.** Oxide content (wt %), age (Ma), self-irradiation dose ( $10^{18}$   $\alpha$ -part/g) and linewidth  $\nu_1(PO_4)$  FWHM ( $cm^{-1}$ ) of Trebilcock monazites and those of the Shartash massif, monazites and charolites of the Peshcherninsky stock

Проба	Зо-на	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EuO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	SrO	FeO	MnO	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	PbO	SO <sub>2</sub>	Сум-ма	Воз-раст	Доза	FWHM
Монацит Trebilcock	I	28.17	18.88	7.03	10.23	2.89	3.53	2.54	1.08	H.o.	2.92	1.71	2.27	0.11	H.o.	0.54	17.05	0.78	0.22	0.01	100	272±2	54.0	22.55
	II	27.38	20.36	7.88	10.1	2.84	3.18	2.12	0.88	0.07	2.23	1.52	2.4	0.14	H.o.	0.53	16.45	0.69	0.21	0.01	99		50.9	21.57
	III	28.19	21.38	8.5	10.36	2.95	H.o.	1.98	0.86	0.09	2.16	1.4	2.09	0.16	H.o.	0.57	14.81	0.59	0.19	0.02	99.5		46.8	20.11
Шарташский массив, монацит Mnz70	I	27.77	32.81	23.11	3.95	2.00	H.o.	0.11	H.o.	0.36	0.27	0.43	1.34	H.o.	H.o.	H.o.	6.62	0.12	0.08	H.o.	99.0	306±12	21.7	12.85
	II	28.20	33.74	23.28	4.06	2.20	H.o.	0.07	H.o.	0.37	0.29	0.38	0.97	H.o.	H.o.	H.o.	4.83	0.09	0.06	H.o.	98.5	360±17	18.5	11.51
	III	28.41	33.90	23.75	4.02	2.29	H.o.	0.07	H.o.	0.38	0.21	0.31	0.85	H.o.	H.o.	H.o.	3.91	0.07	0.05	H.o.	98.2	336±17	12.0	10.71
	IV	29.67	34.47	25.53	4.26	2.19	H.o.	0.09	H.o.	0.38	0.21	0.31	0.44	H.o.	H.o.	H.o.	1.50	0.02	0.03	H.o.	99.1	363±38	6.5	8.78
Пещеринский шток, чаролит Chrl-I	–	24.41	6.84	3.33	2.71	0.78	0.64	H.o.	0.26	H.o.	1.42	6.83	2.68	0.36	4.50	0.23	44.77	0.06	0.07	H.o.	99.9	38.4±6	179*	–
	–	26.04	5.48	3.36	3.03	0.76	0.40	0.47	0.23	H.o.	1.75	7.22	2.51	0.43	4.37	0.17	41.25	0.36	0.12	H.o.	97.9	65.3±9	169*	–
	–	25.09	7.66	3.39	2.73	0.84	0.39	0.71	0.32	H.o.	1.61	8.14	1.68	0.27	2.78	0.20	43.34	H.o.	0.08	H.o.	99.6	43.9±8	172*	–
Пещеринский шток, монацит Mnz-I	I	30.13	28.92	14.48	10.59	3.43	1.42	0.91	0.4	H.o.	1.52	0.77	0.52	0.15	0.05	0.66	4.58	0.03	0.08	0.2	99.4	397±9	35.6	16.64
	II	29.93	27.68	12.95	11.08	3.35	1.75	1.12	0.55	0.10	1.95	0.91	0.71	0.12	0.02	0.71	5.91	0.02	0.10	0.15	99.6		24.6	14.83
	III	30.46	25.48	12.2	10.06	3.21	1.38	0.99	0.72	0.10	2.91	1.13	0.76	0.19	0.16	0.62	8.04	0.37	0.15	0.07	99.0		19	13.27
Пещеринский шток, монацит Mnz-II	I	30.37	26.51	13.02	10.14	3.33	1.66	1.07	0.62	0.11	2.62	1.06	0.74	0.17	0.11	0.65	6.89	0.47	0.14	0.15	99.8	393±10	33.1	16.64
	II	30.79	26.91	13.57	10.11	3.21	1.54	0.83	0.63	H.o.	2.78	0.94	0.52	0.15	0.02	0.66	5.76	0.37	0.12	0.08	99.7		29.6	14.83
	III	30.4	29.89	15.94	10.07	3.35	1.32	0.82	0.31	H.o.	1.12	0.7	0.42	0.24	H.o.	0.67	3.6	0.04	0.07	0.27	99.6		18.6	13.27
Пещеринский шток, монацит Mnz-III	–	30.54	25.98	9.06	12.49	3.65	2.89	1.69	0.79	0.08	2.81	0.9	0.72	0.17	0.05	0.73	6.71	0.1	0.13	0.05	99.5	403±9	30	–
	–	29.72	24.67	9.11	11.83	3.49	2.33	1.82	1	0.06	3.66	0.86	0.93	0.12	H.o.	0.68	7.42	0.08	0.13	0.07	98.6		–	–
	–	30.37	25.18	7.75	12.7	3.72	3.25	2.04	0.89	H.o.	3.12	1.06	0.65	0.11	0.02	0.72	7.23	0.11	0.13	0.04	99.7		–	–

Примечание. H.o. – здесь и в табл. 2 – не обнаружено; \* доза автооблучения для чаралита рассчитана с использованием датировки монацита в 397.9 млн лет.

Note. H.o. – here and in the Table 2 – not detected; \* self-irradiation dose for cheralite was calculated using the age of Mnz-I monazite 397.9 Ma.



**Рис. 1.** Тройные диаграммы конечных членов хаттонита, чералита и монацита (а) и отношений содержания  $\text{Ca/Ce-Si/Ce-Y/LREE}$  в монацитах Trebilcock (1) и Mnz70 (I–IV) Шарташского массива (2), монацитах Mnz-I–III (3) и чералите Chrl-I Пещернинского штока (4) (б); соотношение  $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb})$  vs.  $(\text{Si} + \text{Ca})$  (пунктир –  $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb}) = (\text{Si} + \text{Ca})$ ) (в).

Зоны магматических и метаморфических монацитов согласно (Wu L.-G. et. al., 2019).

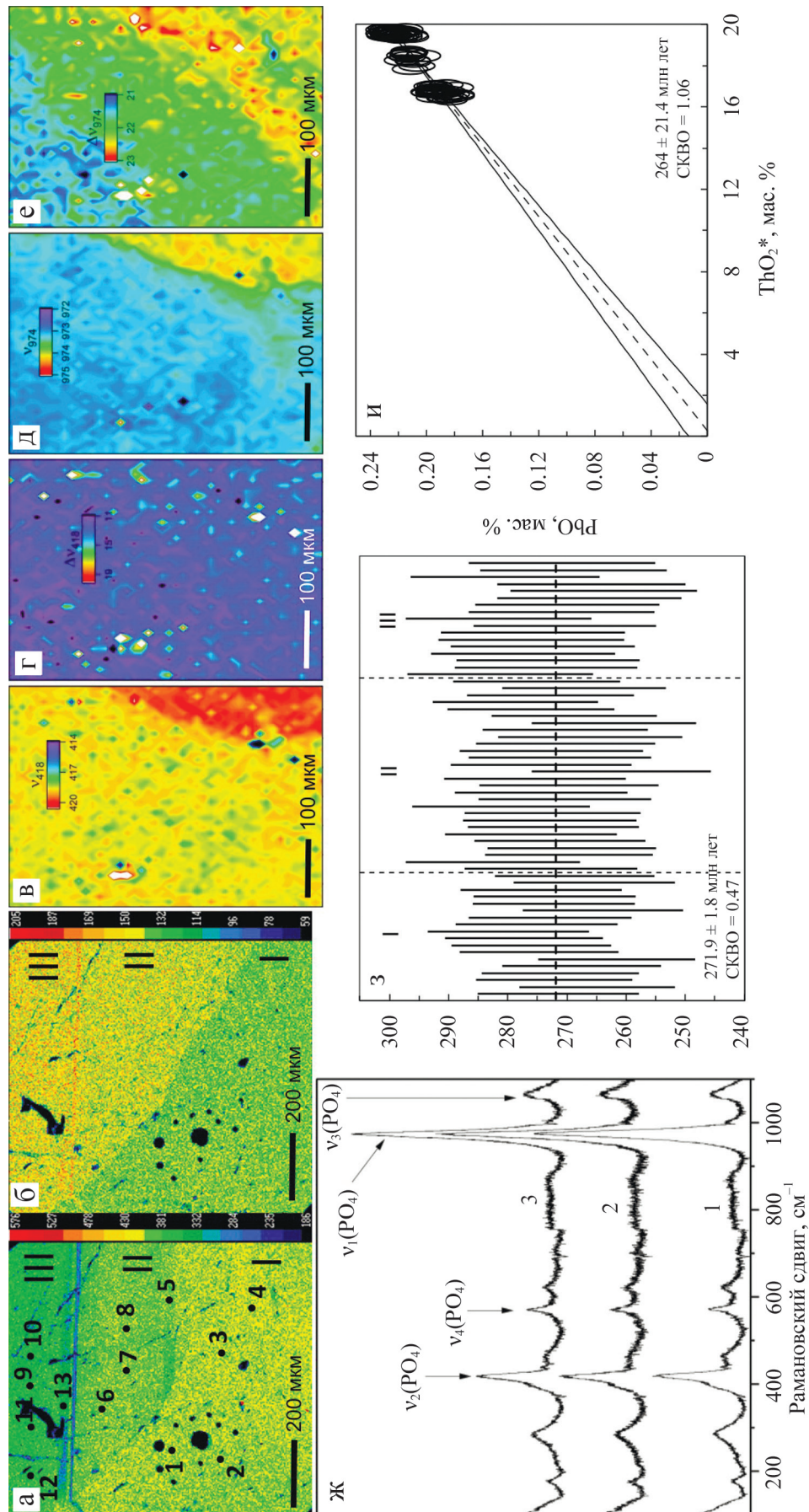
**Fig. 1.** Ternary diagram of monazite end-members: cheralite, huttonite, and monazite (a) and content of  $\text{Ca/Ce-Si/Ce-Y/LREE}$  in Trebilcock monazites (1) and Mnz70 (I–IV) of the Shartash massif (2), Mnz-I–III monazites (3) and charolites (4) of the Peshcherninsky stock;  $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb})$  vs.  $(\text{Si} + \text{Ca})$  (dotted line –  $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb}) = (\text{Si} + \text{Ca})$ ) (в).

Zones of igneous and metamorphic monazites according to (Wu L.-G. et. al., 2019).

(см. рис. 2в–е) отчетливо видно, что вариации параметров линий по кристаллу незначительны, что свидетельствует об его однородности. На рис. 4а представлены данные по соотношению ширины FWHM и положения колебательной линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в различных аналитических точках кристалла монацита Trebilcock, а также усредненные значения по трем различным зонам кристалла.

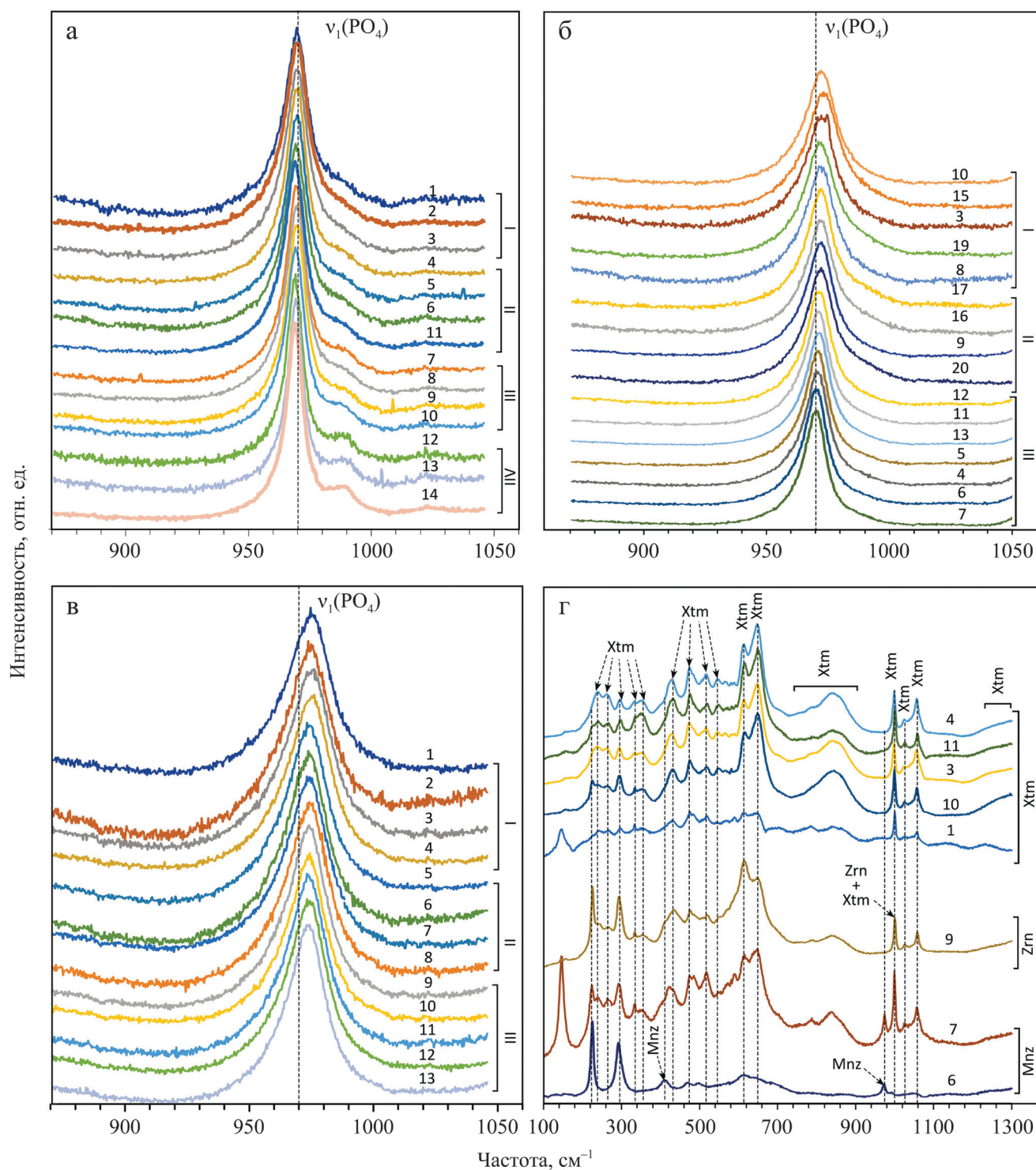
В последние годы метод конфокальной спектроскопии КРС активно применяется для характеристики структурного состояния как природных, так и синтетических монацитов (Švecová et al., 2016;

Baughman et al., 2017; Zietlow et al., 2017). Колебательные моды в кристаллической структуре монацита (Boatner et al., 1988) могут быть представлены в терминах неприводимых представлений точечной группы  $C2h$  как  $\Gamma = A_g(6T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) + A_u(5T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) + B_g(6T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) + B_u(4T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4)$ , где T и R – поступательные и вращательные соответственно решеточные моды, в которых участвуют ионы Ln и  $\text{PO}_4$ ;  $\nu_i$  – собственные моды невзаимодействующих  $\text{PO}_4$  тетраэдров ( $i = 1-4$ ) (Silva et al., 2006). Анализ спектров КРС ортофосфатов  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ,



**Рис. 2.** Монацит Trebilcock: карты распределения интенсивности линий  $Th M_{\alpha}$  (а, б); карты распределения ширины FWHM (в, г) и ширины FWHM (д, е) колебательных линий  $v_2(PO_4)$  (в, г) и  $v_1(PO_4)$  (д, е); спектры КРС (ж); вариации  $U-Th-Pb_{tot}$ -возраста для трех зон кристалла I-III (з) и диаграмма  $ThO_2^*$  vs.  $PbO$  (и).

**Fig. 2.** Trebilcock monazite:  $Th M_{\alpha}$  (a) and  $Ce L_{\alpha}$  (б) lines mapping of the crystal fragment and spectroscopic mapping of the position (в, д) and FWHM width (г, е) of vibrational modes 418 (в, г) and 974  $cm^{-1}$  (д, е); Raman spectra (ж);  $U-Th-Pb_{tot}$  age variations for different zones I-III (з) and  $ThO_2^*$  vs.  $PbO$  diagram (и).

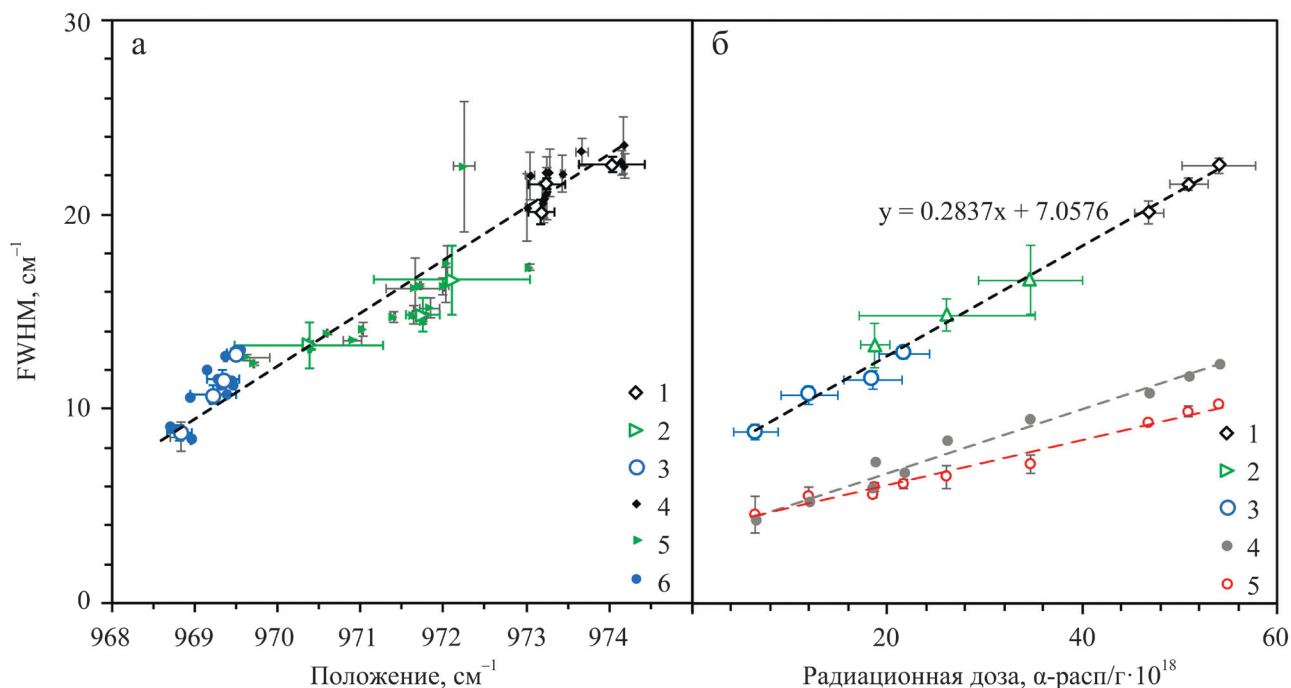


**Рис. 3.** Фрагменты спектров КРС в области колебательной моды  $\nu_1(\text{PO}_4)$  монацитов Mnz70 Шарташского массива (а), Mnz-I-II Пещернинского штока (проба Hom-24) (б), Trebilcock (в); минералов ксенотима, циркона и монацита Пещернинского штока (проба Hom-25) (г).

Номера у спектров согласно рис. 6–9; I–IV – зоны в зернах монацита.

**Fig. 3.** Raman spectra near  $\nu_1(\text{PO}_4)$  band in monazite Mnz70 of the Shartash massif (a), in Mnz-I-II of the Peshcherninsky stock (Hom-24 sample) (б), in Trebilcock (в); in xenotime, zircon and monazite of the Peshcherninsky shaft (Hom-25 sample) (г).

Spectrum numbers according to Fig. 6–9; I–IV – zones in monazite grains.



**Рис. 4.** Диаграмма ширина FWHM vs. положение линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в различных аналитических точках кристаллов монацита Trebilcock (1, 4), Mnz-I–III Пещернинского штока (2, 5) и Mnz70 Шарташского массива (3, 6) (1–3 – средние значения по различным зонам кристаллов) (а); диаграмма ширина FWHM vs. доза автооблучения для средних значений по различным зонам в монацитах Trebilcock (1), Mnz-I–III (2), Mnz70 (3) и расчетные значения радиационного (4) и химического (5) вкладов в ширину линии FWHM (б).

**Fig. 4.** Diagram FWHM vs. position of  $\nu_1(\text{PO}_4)$  band in various analytical points of monazite crystals Trebilcock (1, 4), Mnz-I–III of the Peshcherninsky stock (2, 5) and Mnz70 of the Shartash massif (3, 6) (1–3 – average values in the different zones) (a); diagram FWHM vs. irradiation dose for average values in the different zones in monazites Trebilcock (1), Mnz-I–III (2), Mnz70 (3) and calculated values of radiation (4) and chemical (5) contributions to the linewidth FWHM (b).

Nd, Sm, Eu и Gd) представлен в работах (Begun et al., 1981; Silva et al., 2006). Установлено не менее 12 решеточных мод в области ниже  $450 \text{ cm}^{-1}$ ; мода  $\approx 470 \text{ cm}^{-1}$  связана с колебанием  $\nu_2$ ; в области частот выше  $970 \text{ cm}^{-1}$  фиксируется пять мод, приписываемых  $\nu_1$  и  $\nu_3$  (Silva et al., 2006). Наиболее интенсивная линия при  $970 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая симметричным валентным колебаниям  $\text{PO}_4$ -тетраэдров  $\nu_1(\text{PO}_4)$ ; ее уширение связано с искажением ближнего порядка, в частности, длин связей P–O в тетраэдрах, находящихся вблизи дефекта; рост плотности дефектов приводит к увеличению ширины.

Вариации спектров КРС в твердых растворах РЗЭ и при гетеровалентном замещении Ln на U, Th и Ca исследованы в серии работ:  $\text{La}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4$ ,  $\text{La}_{1-2x}\text{U}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4$  – в (Podor, 1995),  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$  – в (Schlenz et al., 2019),  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$  – в (Hirsch et al., 2017),  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$  – в (Meng et al., 2016). В работе (Schlenz et al., 2019) для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$  показано, что увеличение ширины FWHM и асимметрии полос с ростом “x” может быть связано с изменениями длины связи и вариациями локального окружения Ln–O и P–O.

Спектры КРС природных Се-монацитов изучены в работах (Вотяков и др., 2011; Ruschel et al., 2012). В первой из цитированных работ показано наличие двух трендов изменения ширины линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  от содержания РЗЭ (La + Ce + Nd): линейного роста ширины от 12 до  $23 \text{ cm}^{-1}$  при уменьшении (Ce + La + Nd) от 0.8 до 0.6 ат/ф.ед. и отклонения от данной зависимости – существенного уширения линии в образцах с нарушением чералитовой и хаттонитовой схем зарядовой компенсации примесей. Первый тренд интерпретирован как проявление химического разупорядочения структуры, второй – как проявление вторичных химических преобразований. В работе (Ruschel et al., 2012) установлено, что “химическое” уширение линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в природном Се-монаците можно описать эмпирической формулой  $\text{FWHM}_{\text{хим}} = 3.95 + 26.66 \cdot (\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{Ca})$  (ат/ф.ед.). При известном составе монацита данное соотношение позволяет оценить вклады как химического, так и радиационного уширения полосы. В природном монаците с высокой накопленной дозой автооблучения радиационное разупорядочение сосуществует с химическим.

По содержанию U, Th, Pb при пределе их обнаружения 230, 160, 110 г/т для 72 аналитических точек зерна монацита выполнены расчеты средневзвешенных значений возраста; получено, что они составляют для зон I–III  $271.1 \pm 3.1$ ,  $272 \pm 2.7$ ,  $272.9 \pm 3.7$  млн лет, соответственно, (см. рис. 2а, б); по выборке для всего зерна получена значение в  $271.9 \pm 1.8$  млн лет (см. рис. 2з, и), что удовлетворительно согласуется с опубликованными ранее датировками в  $272 \pm 2$  млн лет монацита Trebilcock (Tomascak et al., 1996; Fisher et al., 2011; Larson et al., 2022). Следуя работе (Ewing et al., 2003), по датировке монацита в 272 млн лет и содержанию U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза  $D_\alpha$ , которая могла бы быть получена минералом в результате автооблучения: она составляет  $(48–55) \times 10^{18}$  α-расп/г и достаточна для полной аморфизации структуры минерала, тем не менее последний характеризуется вполне упорядоченной структурой. Известно, что в ходе геологической эволюции в монаците происходит залечивание авторадационных повреждений структуры; существенную роль в этом процессе играют высокоэнергетические α-частицы, возникающие при распаде U и Th.

На рис. 4б представлено соотношение дозы автооблучения и ширины линии КРС, полученные для трех средних значений в различных зонах монацита Trebilcock, а также значения химического вклада  $FWHM_{хим}$  в ширину линии, вычисленные по приведенной выше эмпирической формуле. Оценки радиационного вклада  $FWHM_{рад}$  в экспериментальную ширину линии выполнены нами по разности между наблюдаемой шириной и расчетным значением  $FWHM_{хим}$ . Сопоставление значений  $FWHM_{хим}$  и  $FWHM_{рад}$  указывает на близость радиационного и химического фактора в разупорядочении структуры монацита Trebilcock.

### Монацит Mnz70 из гранитных пегматитов Шарташского массива, Средний Урал

Изученное зерно относится к цериевой разновидности монацита ( $Se_2O_3$  до 33.8 мас. %) с высоким содержанием  $La_2O_3$  (до 25.7),  $Nd_2O_3$  (до 3.9) и  $Pr_2O_3$  (до 2 мас. %) (см. табл. 1). Для зерна характерна выраженная секториальная зональность (рис. 5); на основе анализа BSE-изображений, карт распределения интенсивности Th  $M_\alpha$  и точечных анализов состава выделяется, как минимум четыре (I–IV) зоны; содержание  $ThO_2$  варьирует в них от 1.5 до 6.8;  $UO_2$  – от 0.01 до 0.11;  $SiO_2$  – от 0.36 до 1.31 мас. % (см. табл. 1); вариации по зонам содержания остальных примесей находятся в пределах погрешности измерения. Содержание Pb в зерне монацита Шарташа достаточно низкое (порядка 0.010–0.093 мас. %), вследствие чего при микрозондовом анализе Pb для определения фона нами использована экспоненциальная функция. На рис. 5а пред-

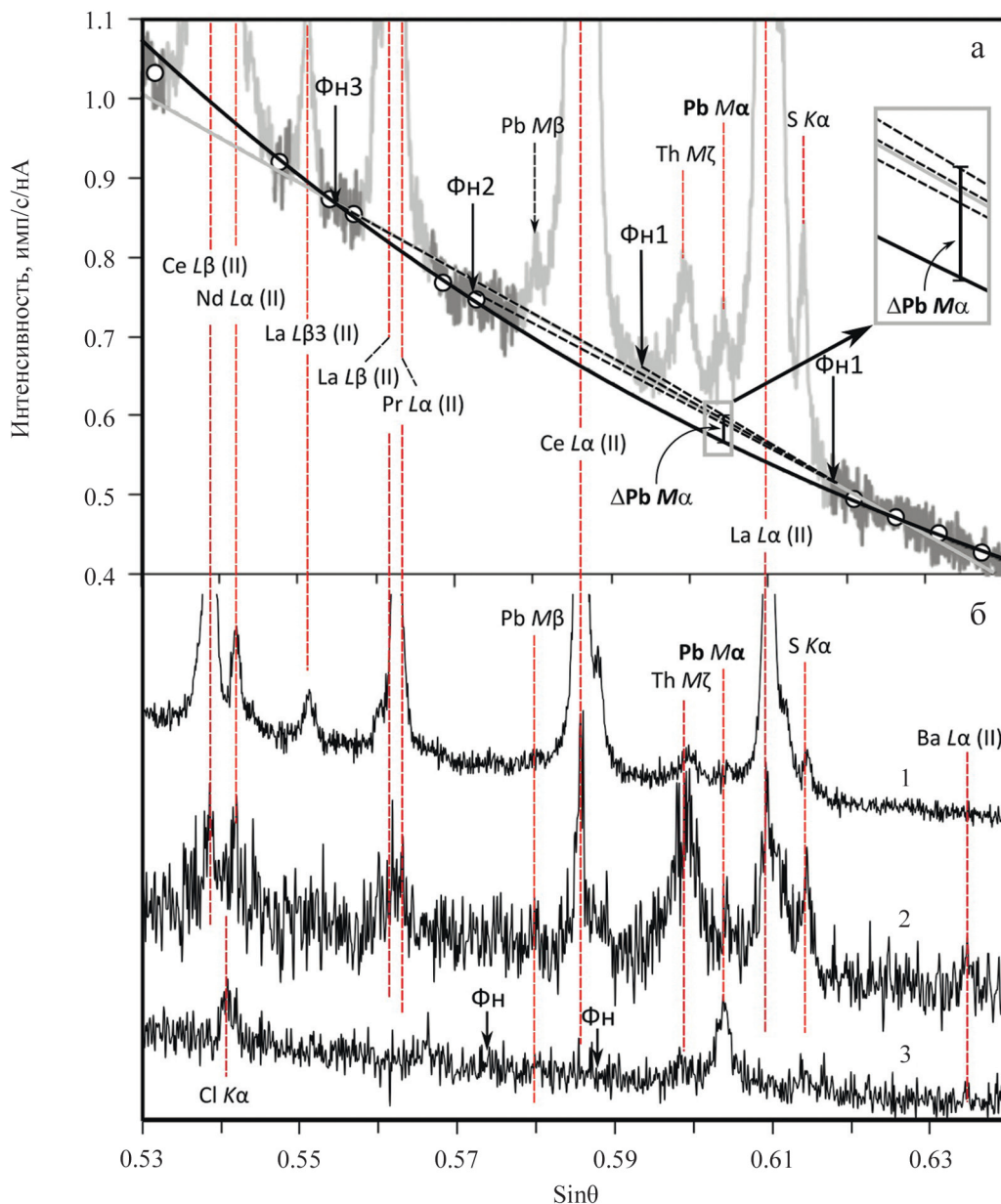
ставлены результаты аппроксимации фона экспоненциальной и линейной функциями по участкам РЭ-спектра, свободным от характеристических линий элементов, а также разница  $\Delta Pb M_\alpha$  между ними в положении характеристической линии Pb  $M_\alpha$ , которая вызывает “занижение содержания” на величину  $\Delta Pb = Pb_{лин} - Pb_{нелин}$  (г/т) (здесь  $Pb_{лин, нелин}$  – содержание при линейной и нелинейной аппроксимации фона). При этом нами использовано “мультиточечное” определение фона, не требующее специального программного обеспечения и заключающееся в регистрации спектра с большим шагом спектрометра (см. рис. 5). Предложенный подход позволяет достаточно экспрессно выполнять аппроксимацию фона экспоненциальной функцией.

Форма и интенсивность фоновой линии определяются значением среднего атомного номера в окрестности аналитической точки в зерне (Jercinovic, Williams, 2005), вследствие этого величина  $\Delta Pb M_\alpha = (Pb_{лин} M_\alpha - Pb_{нелин} M_\alpha)$  вычислялась нами для каждого спектра в выделенных зонах I–IV зерна монацита Шарташа. Усредненные значения  $\Delta Pb$  составляют по зонам I–IV 35, 65, 92, 117 г/т соответственно. Очевидно, что с уменьшением абсолютного содержания Pb значимость этой поправки увеличивается (см. рис. 4д), в частности, относительное занижение  $\Delta Pb/Pb$  для зоны I со средним содержанием Pb в 810 г/т составляет всего 4%; напротив, для зон II–IV с содержанием 712, 480, 204 г/т относительное занижение увеличивается до 10, 19, 58% соответственно (при расчетах содержания Pb значение интенсивности фона для РЭ-линии Pb  $M_\alpha$  определялось как  $Pb_{лин} M_\alpha + \Delta Pb M_\alpha$ ).

Анализ данных по составу монацита Шарташа (см. табл. 1) позволяет предположить, что в минерале реализуются как хаттонитовая, так и чералитовая схемы изоморфизма (см. рис. 1). В подавляющем числе аналитических точек зерна параметр нестехиометричности  $\beta = 0.95–1.05$  (см. рис. 1), что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы.

На рис. 3а представлены фрагменты спектра КРС в области  $870–1050 \text{ см}^{-1}$ , полученные с локальностью порядка 1 мкм для монацита Шарташа, а на рис. 4а – данные по соотношению ширины  $FWHM$  и положения колебательной линии  $\nu_1(PO_4)$  в различных аналитических точках этого монацита, а также усредненные данные по четырем различным зонам кристалла (см. табл. 1).

Данные по содержанию U, Th, Pb с пределами обнаружения 317, 158, 128 г/т, полученные для 60 аналитических точек различных зон зерна, использованы для проведения возрастных оценок. Установлено, что средневзвешенные значения возраста по зонам I–IV составляют  $306 \pm 13$ ,  $360 \pm 17$ ,  $338 \pm 17$  и  $359 \pm 41$  млн лет, соответственно; по выборке для всего зерна –  $330.5 \pm 8.7$  млн лет (рис. 6е). На гистограмме явно выделяется два возрастных кластера  $306 \pm 13$  (СКВО = 0.22) и  $349 \pm 12$  млн лет



**Рис. 5.** РЭ-спектры в области линии Pb M<sub>α</sub> в монаците Mnz70 Шарташского массива (а), в монаците (1), чералите (2) и ксенотиме (3) Пещернинского штока (б).

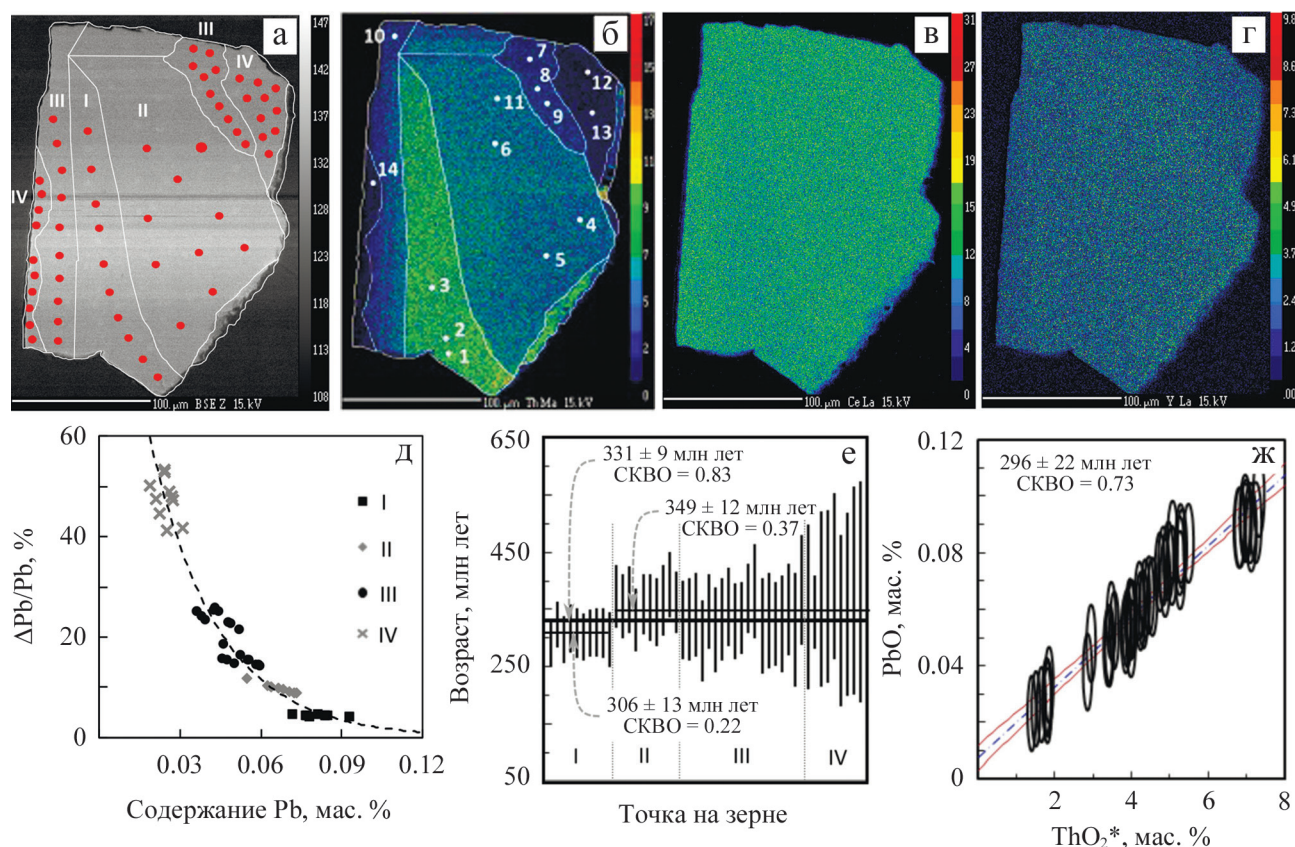
ΦН – точки спектра, в которых измерялся фон линий Pb M<sub>α</sub> (а) и Pb M<sub>β</sub> (б) в линейной модели; на врезке увеличенный в 4 раза фрагмент, демонстрирующий различие линий фона в зависимости от выбора точек для их аппроксимации.

**Fig. 5.** X-ray electron spectra near Pb M<sub>α</sub> line in monazite Mnz70 of the Shartash massif (a), in monazite (1), cheralite (2), and xenotime (3) of the Peshcherninsky spot (б).

ΦН – points of the spectrum at which the background of the Pb M<sub>α</sub> (a) and Pb M<sub>β</sub> (б) lines was measured in the linear model; the inset shows a fourfold enlarged fragment of the spectrum.

(СКВО = 0.37), соответствующих зоне I и зонам II–IV, соответственно. Учитывая периферийное положение зон II–IV в зерне монацита, можно предположить, что в них могла быть нарушена U–Th–Pb-система минерала. Отмечено, что первый кластер данных близок как к значениям в 305–302 млн лет,

полученным по SHRIMP-датировкам циркона из гранитов Шарташского массива, так и к микрозондовой U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датировке в 303.3 ± 3.1 млн лет, полученной нами ранее для высокоуранового циркона Шарташа (Вотяков и др., 2016). Заметим, что линия регрессии на диаграмме ThO<sub>2</sub>\* vs. PbO, по-



**Рис. 6.** Монацит Mnz70 Шарташского массива: BSE-изображение с красными точками микрозондового анализа в зонах I–IV (а); карты распределения интенсивности линий Th M $\alpha$  (б), Ce L $\alpha$  (в), Y L $\alpha$  (г) в зерне; соотношение содержания Pb и относительного различия в содержании Pb, рассчитанном при линейной и экспоненциальной аппроксимации фона в области линии Pb M $\alpha$  (д); вариации значений точечного U–Th–Pb<sub>tot</sub>-возраста для различных зон I–IV (е) и диаграмма ThO<sub>2</sub>\* vs. PbO (ж).

**Fig. 6.** Monazite Mnz70 of the Shartash massif: BSE image with red dots of microprobe analysis in zones I–IV (a); Th M $\alpha$  (б), Ce L $\alpha$  (в), and Y L $\alpha$  (г) lines mapping of the grain; Pb content vs. relative difference in the Pb content calculated with linear and exponential approximation of background near Pb M $\alpha$  line (д); U–Th–Pb<sub>tot</sub> age variations for different zones I–IV (е) and ThO<sub>2</sub>\* vs. PbO diagram (ж).

строенная по данным для всех аналитических точек из зон I–IV (рис. 6ж), дает значение “возраста” в  $296 \pm 22$  млн лет (СКВО = 0.73), но при этом пересечение регрессии с осью PbO фиксируется выше нуля в точке 75 г/т (при пределе обнаружения Pb в 128 г/т), что может указывать как на наличие Pb<sub>нерад</sub>, так и на некорректность объединения данных для аналитических точек из всех зон зерна.

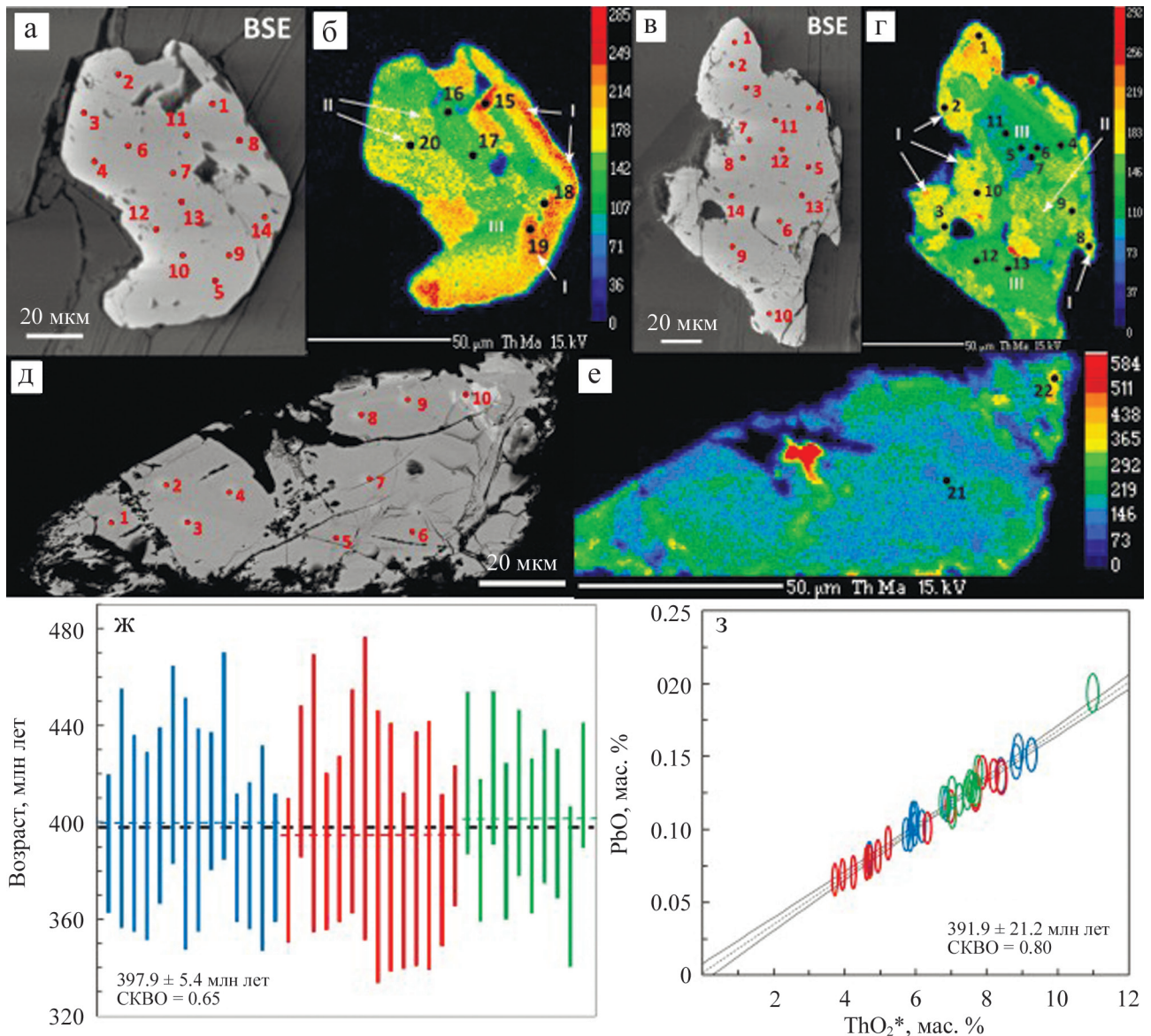
По полученным датировкам монацита Mnz70 и содержанию U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза D<sub>а</sub>, которая могла бы быть получена им в результате автооблучения: она составляет в зонах I–IV от 21.7 до 18.5, 12 и  $6.5 \times 10^{18}$  α-расп/г.

На рис. 4 представлено соотношение средних значений по различным зонам монацита Mnz70 дозы автооблучения и ширины линии КРС, а также рассчитанные значения химического вклада FWHM<sub>хим</sub> в ширину линии. Оценки радиационного

вклада FWHM<sub>рад</sub> в ширину линии выполнены нами по разности между экспериментально наблюдаемой шириной и расчетным значением FWHM<sub>хим</sub>. Сопоставление значений FWHM<sub>хим</sub> и FWHM<sub>рад</sub> указывает на близость радиационного и химического фактора в разупорядочении структуры монацита Шарташа.

#### Фосфатные минералы (монацит, чералит, ксенотим) и циркон из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, Средний Урал

В пробе лейкогранита Нот-24 обнаружены три зерна монацита (далее Mnz-I–III), имеющие размеры 50–100 мкм (рис. 7а–е); на оптическом изображении вокруг монацитов выделяются округлые и повторяющие форму зерен “радиационные дворики”, свидетельствующие о существен-



**Рис. 7.** Монацит в лейкограните Пещернинского штока (проба Ном-24): BSE-изображение зерен Mnz-I–III с красными точками микрозондового анализа (а, в, д); карты распределения интенсивности линии Th  $M_{\alpha}$  с черными точками регистрации рамановского спектра (б, г, е); вариации  $U-Th-Pb_{tot}$ -возраста (ж) и диаграмма  $ThO_2^*$  vs.  $PbO$  (з) для трех зерен Mnz-I–III (выделено голубым, красным и зеленым цветом).

**Fig. 7.** Monazites in the leucogranite of the Peshcherninsky stock (Hom-24 sample): BSE images of Mnz-I–III grains with red dots of microprobe analysis (a, v, d); Th  $M_{\alpha}$  line mapping of the grains with black dots recording Raman spectrum (б, г, е);  $U-Th-Pb_{tot}$  age variations (ж) and  $ThO_2^*$  vs.  $PbO$  diagram (з) for three Mnz-I–III grains (highlighted in blue, red and green).

ном радиационном облучении вещающей матрицы биотита. Монациты преимущественно Ce-состава (см. табл. 1): содержание  $Ce_2O_3$  варьирует в диапазоне 24.7–29.9;  $La_2O_3 = 7.8$ –15.9;  $Nd_2O_3 = 9.8$ –12.7;  $Pr_2O_3 = 3.1$ –3.7;  $Sm_2O_3 = 1.2$ –3.2;  $ThO_2 = 3.6$ –11;  $UO_2 = 0.01$ –0.47;  $SiO_2 = 0.4$ –2.3;  $Y_2O_3 = 0.26$ –3.7;  $CaO = 0.26$ –1.2;  $PbO = 0.07$ –0.19 мас. % (данные по 38 точкам). Вследствие достаточно высокого содержания Pb в данном монаците фоновая ли-

ния в области Pb  $M_{\alpha}$  была интерполирована нами в модели линейного фона. На основе анализа BSE-изображений зерен монацита, карт распределения Th, Ce, Y в зернах (см. рис. 7а–е) и точечных анализов состава выделен ряд зон, которые значительно различаются по содержанию примесей.

Анализ данных по составу монацита лейкогранита Ном-24 (см. табл. 1) позволяет предположить, что в минерале реализуются как хаттонито-

вая, так и чералитовая схемы изоморфизма. В подавляющем числе точек зерен монацита параметр нестехиометричности  $\beta = 0.95\text{--}1.05$  (см. рис. 1), что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы. Представляется, что зерна монацита не подвергались существенным вторичным изменениям и сохранили возрастную информацию.

На рис. 3б представлены фрагменты спектра КРС в области  $870\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ , полученные с локальностью порядка 1 мкм для зерен монацита Mnz-I–III, а на рис. 4а – данные по соотношению ширины FWHM и положения колебательной линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в различных аналитических точках трех зерен монацита Mnz-I–III, а также усредненные данные по различным зернам. Видно, что ширина FWHM варьируют от 15 до 27  $\text{см}^{-1}$ . Отмечено, что линия уширена в зонах с повышенным содержанием Th.

Анализ всех данных по ширине FWHM и положению колебательной линии  $\nu_1(\text{PO}_4)$ , полученных нами для различных генетических типов монацитов, свидетельствует о значимой корреляции уширения и высокочастотного сдвига линии. Отметим, что уширение связано с искажением ближнего порядка, в частности, длин связей P–O в тетраэдрах, находящихся вблизи дефекта; рост плотности дефектов приводит к увеличению ширины. Частота колебательной моды зависит от приведенной массы колеблющихся атомов  $\mu$  и от силовой постоянной их взаимодействия  $k$ . При замещении тяжелых атомов на более легкие (уменьшении  $\mu$ ), а также при формировании более сильной ковалентной связи (увеличении  $k$ ) частота моды, как правило, увеличивается. Напротив, увеличение межатомных расстояний, при прочих равных условиях, приводит к уменьшению частоты колебаний.

Заметим, что на диаграмме, представляющей соотношение частоты колебательной моды  $\nu_3(\text{SiO}_4)$   $B_{1g}$  и ее ширины в цирконе, фиксируется тренд на уширение и смещение этой линии, но в низкочастотную область, что интерпретируется как связанное с нарушением ближнего порядка и расширением элементарной ячейки кристаллической фракции. Сдвиг колебательной моды  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  в цирконе зависит от содержания U, степени радиационных повреждений, возраста минерала, а также от распределения повреждений в образце. С увеличением возраста пробы радиационное повреждение становится основным фактором, поскольку преимущественно оно влияет на кристаллическую структуру, с которой связаны параметры спектров КРС.

По содержанию U, Th, Pb при пределе их обнаружения 230, 160, 110 г/т для 38 аналитических точек зерен монацита выполнены расчеты средневзвешенных значений возраста; они составляют по зернам Mnz-I–III  $397.1 \pm 8.9$ ,  $393.1 \pm 9.8$ ,  $403.3 \pm 9.4$  млн лет, соответственно; по выборке для всех зерен –  $397.9 \pm 5.4$  млн лет (рис. 7ж). Полученные датировки близки к таковым в  $396 \pm 3$  млн лет, полу-

ченным по SHRIMP данным для сосуществующего с монацитом циркона.

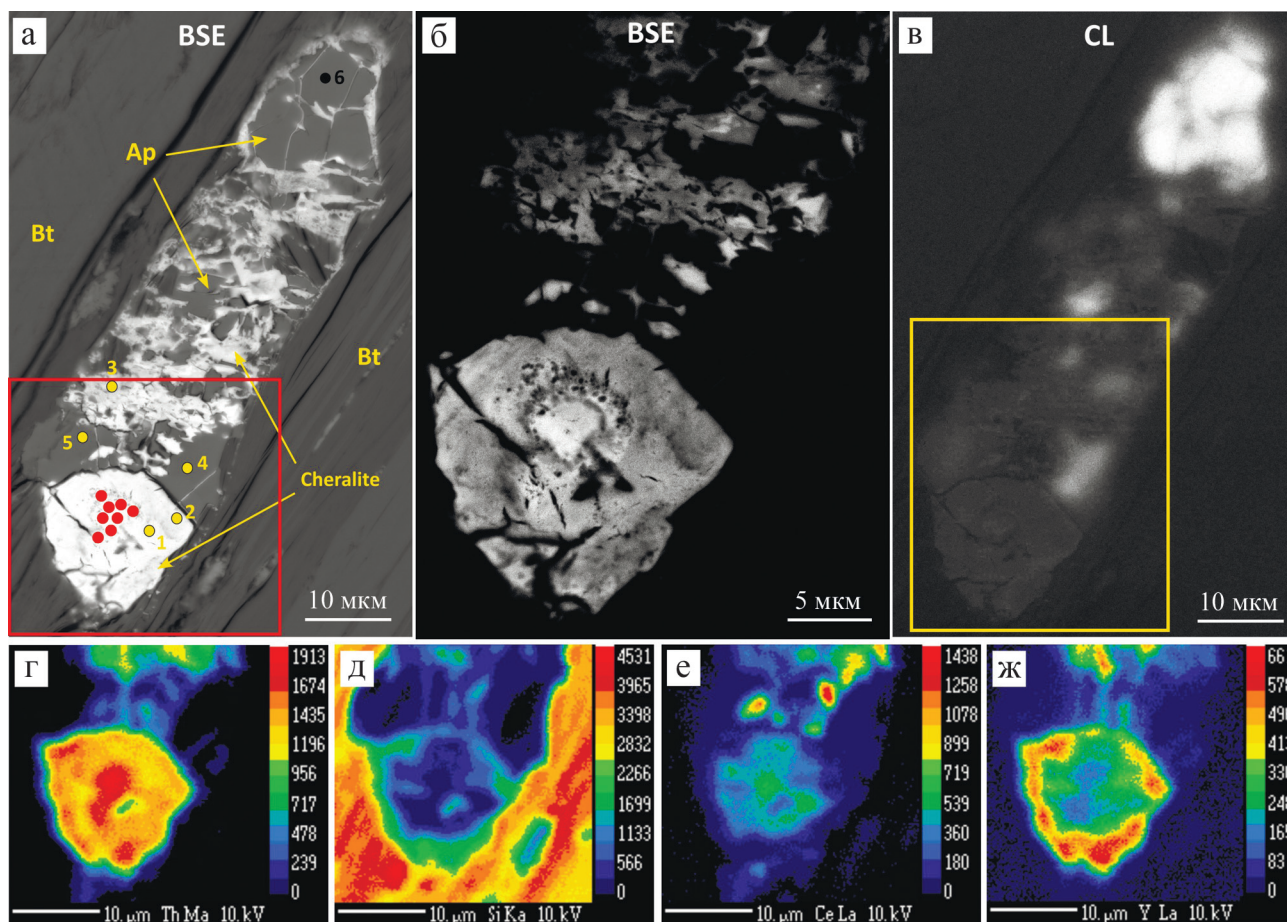
Линия регрессии на диаграмме  $\text{ThO}_2^* \text{ vs. PbO}$ , построенная по данным для всех аналитических точек зерен Mnz-I–III (рис. 7з), дает датировку в  $391.9 \pm 21.2$  млн лет (СКВО = 0.8), при этом пересечение регрессии с осью PbO фиксируется в точке, близкой к нулю.

По датировкам монацита в 392 млн лет и содержанию U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза  $D_a$ , которая могла бы быть получена минералом в результате автооблучения: она составляет по различным зернам монацита Mnz-I–III от 34.7 до 26.1 и  $18.7 \times 10^{18}$   $\alpha$ -расп/г. Доза достаточна для полной аморфизации структуры минерала, тем не менее последний характеризуется вполне упорядоченной структурой.

На рис. 4 представлено соотношение средних значений по различным зернам монацита Mnz-I–III дозы автооблучения и ширины линии КРС, а также расчетные значения химического вклада  $\text{FWHM}_{\text{хим}}$  в ширину линии. Оценки радиационного вклада  $\text{FWHM}_{\text{рад}}$  в ширину линии выполнены по разности между экспериментально наблюдаемой шириной линии и расчетным значением  $\text{FWHM}_{\text{хим}}$ . Сопоставление значений  $\text{FWHM}_{\text{хим}}$  и  $\text{FWHM}_{\text{рад}}$  указывает на близость радиационного и химического фактора в разупорядочении структуры монацита Mnz-I–III.

В пробе лейкогранита Нот-24 обнаружены зерна чералита и апатита. На рис. 8 представлено их срастание; морфологически минералы представляют собой единое образование, верхняя часть которого имеет состав преимущественно апатита, а нижняя – чералита; средняя часть представляет собой чередование минералов. Состав чералита представлен в табл. 1: распределение элементов неоднородное – в центральной части повышено содержание Th и Ce, в краевых – Si и Y; содержание  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  варьирует в диапазоне 5.5–7.7;  $\text{La}_2\text{O}_3 = 3.3$ ;  $\text{Nd}_2\text{O}_3 = 2.7\text{--}3.0$ ;  $\text{Pr}_2\text{O}_3 = 0.8$ ;  $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0.4\text{--}0.6$ ;  $\text{ThO}_2 = 41.2\text{--}44.8$ ;  $\text{UO}_2 < 0.3$ ;  $\text{SiO}_2 = 1.7\text{--}2.7$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1.4\text{--}1.6$ ;  $\text{CaO} = 6.8\text{--}8.1$ ;  $\text{PbO} = 0.07\text{--}0.12$  мас. %. Чералит в отличие от монацита характеризуется повышенным содержанием Th, Ca, Fe, Si и пониженным содержанием легких РЗЭ. При этом содержание U = 0.01–0.36 и Pb = 0.06–0.14 мас. % в чералите и монаците находится на одном уровне. В отличие от монацитов Mnz-I–III “радиационные дворники” вокруг чералита Chrl-I не проявлены в явном виде и носят фрагментарный характер, несмотря на значительно более высокое содержание Th.

Параметр нестехиометричности состава чералита  $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$  существенно отклоняется от 1 (см. рис. 1), что является признаком нарушения U–Th–Pb-системы и преобразования минерала в результате вторичных процессов. Вероятно, образование чералита и апатита происходи-



**Рис. 8.** Чералит и апатит в лейкограните Пещернинского штока (проба Ном-24): BSE- (а, б) и CL- (в) изображения зерна Chrl-I с красными точками микрозондового анализа и желтыми точками регистрации спектра КРС; карты распределения интенсивности линий Th M<sub>α</sub> (г), Si K<sub>α</sub> (д), Ce L<sub>α</sub> (е) и Y L<sub>α</sub> в зернах (ж).

Красный прямоугольник – область рис. 7б; желтый – область картирования рис. 7г–ж.

**Fig. 8.** Cheralite and apatite in the leucogranite of the Peshcherninsky stock (Hom-24 sample): BSE- (a, б) and CL- (в) images with red dots of microprobe analysis and yellow dots of Raman spectrum recording; Th M<sub>α</sub> (г), Si K<sub>α</sub> (д), Ce L<sub>α</sub> (е), and Y L<sub>α</sub> lines (ж) mapping of the grains.

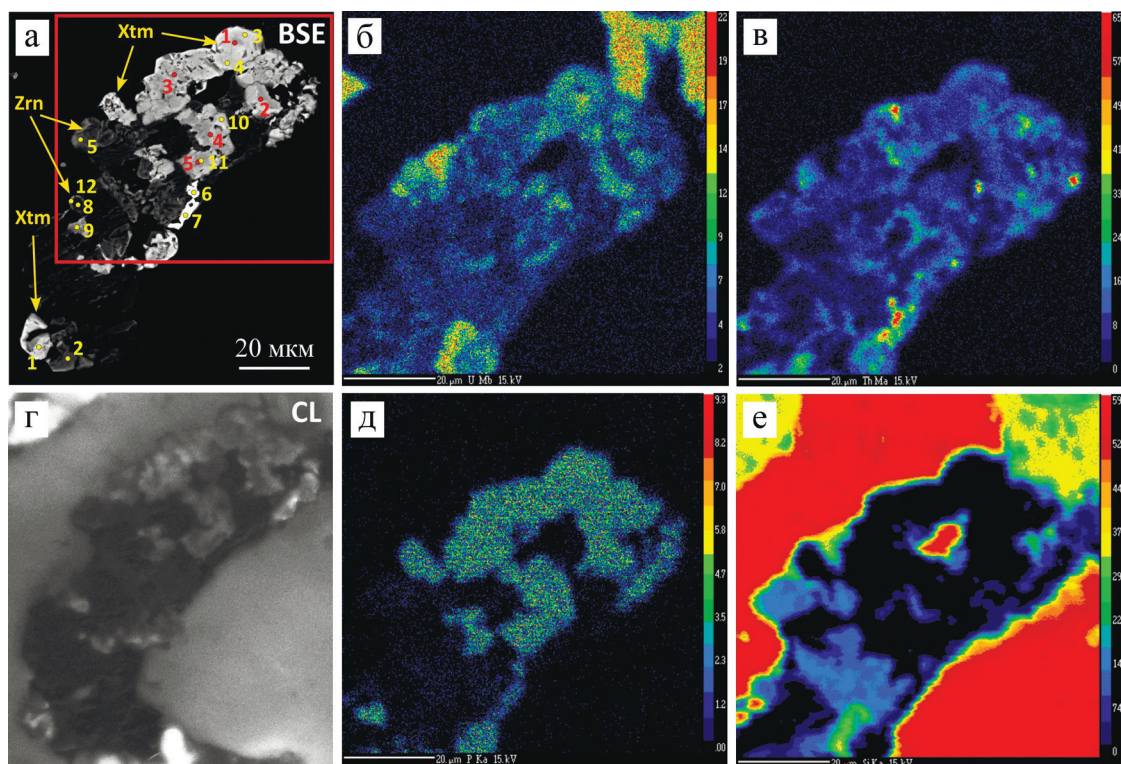
The red rectangle is the region of Fig. 7б; the yellow rectangle is the mapping region of Fig. 7г–ж.

ло на поздних стадиях в результате вторичных процессов. Вопрос о механизме образования чералита требует отдельного рассмотрения.

В спектре КРС фрагмент, который, по-видимому, связан с чералитом, проявляется только один малоинтенсивный пик в области 963–965 см<sup>-1</sup>, по-видимому, связанный с включениями фазы апатита. Данные спектроскопии КРС свидетельствуют о существенной радиационной деструкции чералита и наличии субмикронных включений апатита, что проявляется и на BSE-изображениях минерала (см. рис. 8б). Спектры КРС апатита типичны для минерала: наиболее интенсивная линия наблюдается в области 965–966 см<sup>-1</sup>, при этом она существенно (до 15 см<sup>-1</sup>) уширена, что типично для апатитов, накопивших значительную радиационную дозу.

Выполнить микрозондовое U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирование чералита удастся лишь на качественном уровне со значительной погрешностью; полученные датировки значительно моложе таковых для монацита. По времени накопления дефектов, оцененному по датировке минерала, и содержанию в нем U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза D<sub>α</sub>, полученная в результате автооблучения: она составляет по различным зернам 170–178 × 10<sup>18</sup> α-расп/г.

В пробе лейкогранита Ном-25 обнаружены монацит, ксенотим и циркон. На рис. 9 представлено срастание зерен этих минералов, имеющих размеры 5–30 мкм. Данные по составу ксенотима представлены в табл. 2. Распределение элементов U, Th, P, Si неоднородное во всем срастании; со-



**Рис. 9.** Ксенотим и циркон в лейкограните Пещернинского штока (проба Ном-25): BSE- (а) и CL- (г) изображения зерен Xtm-I и Zirc-I с красными точками микрозондового анализа и желтыми точками регистрации спектра КРС; карты распределения интенсивности линий U M<sub>β</sub> (б), Th M<sub>α</sub> (в), P K<sub>α</sub> (д), Si K<sub>α</sub> (е) в зернах.

**Fig. 9.** Xenotime and zircon in the diorite of the Peshcherninsky stock (Hom-25 sample): BSE- (a) and CL- (б) images with red dots of microprobe analysis and yellow dots for Raman spectrum recording; U M<sub>β</sub> (б), Th M<sub>α</sub> (в), P K<sub>α</sub> (д), and Si K<sub>α</sub> lines mapping of grains (e).

**Таблица 2.** Содержание оксидов (мас. %) и возраст (млн лет) ксенотима из диорита Хомутинского массива

**Table 2.** Oxide content (wt %) and age (Ma) of xenotime of the Peshcherninsky stock

Проба	Точка	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Xtm-I	1	36.13	41.47	3.89	5.15	4.96	1.88	0.54	0.2	0.12	0.46	0.75
	2	35.51	41.03	3.61	4.74	4.92	1.97	0.62	0.27	H.o.	0.44	0.77
	3	35.7	41.4	3.8	4.73	5.04	2.09	0.56	0.16	H.o.	0.51	0.69
Проба	Точка	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	PbO	SO <sub>2</sub>	Сумма	Возраст
Xtm-I	1	0.24	0.09	0.54	0.08	0.05	0.8	0.9	0.05	0.01	98.4	317
	2	0.31	0.3	0.73	1	0.11	0.88	0.55	0.03	0.02	97.9	294
	3	0.31	0.16	0.55	0.57	0.21	0.81	0.62	0.04	H.o.	98.1	316

держание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> варьирует в диапазоне 35.5–36.1; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 41.0–41.5; Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3.6–3.9; Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4.7–5.2; Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.0; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.9; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.5; Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.7; Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.3; ThO<sub>2</sub> = 0.8; UO<sub>2</sub> = 0.9; SiO<sub>2</sub> = 0.5–0.7; FeO < 0.57; TiO<sub>2</sub> < 0.2; CaO < 0.3; PbO = 0.03–0.05 мас. %. Спектры КРС в точках 3-4 и 10-11 (см. рис. 3г) соответствуют фазе ксенотима; в точке 9 – циркону с дополнительными линиями ксенотима; в точках 6-7 – монациту с дополнительными линиями циркона и ксенотима. Кроме описан-

ных в спектрах КРС наблюдается интенсивная линия в области 145 см<sup>-1</sup>, которая, по-видимому, обусловлена вмещающими минералами и не связана ни с цирконом, ни с монацитом, ни с ксенотимом. Отметим, что минералы срастания неоднородны и содержат включения, что проявляется в полифазных спектрах КРС циркона и монацита. Минералы значительно изменены и, по-видимому, образовались в результате более поздних вторичных процессов.

В пробе диорита Ном-12 обнаружены зерна чералита и циркона. На рис. 10 представлено срастание зерен этих минералов, имеющих форму частично идеоморфных кристаллов с проявленными границами. Циркон содержит значительное количество включений округлой формы. По BSE-изображению и карте распределения U в цирконе (см. рис. 10а, г) выделяется два домена: в первом содержание U достигает 2.53, Th – 1.22, Pb – 0.132, Fe = 0.13–0.16 и Ca = 0.035–0.1 мас. %; во втором содержание U до 0.26, Th – 0.04, Pb – 0.007, Fe = 0.19–0.2 и Ca = 0.05–0.12 мас. %. Повышенное содержание неформульных элементов Fe и Ca в цирконе указывает на изменение его состава при вторичных воздействиях. Спектры КРС минерала вырождены – колебательные линии практически не проявляются, что свидетельствует об его существенной радиационной деградации.

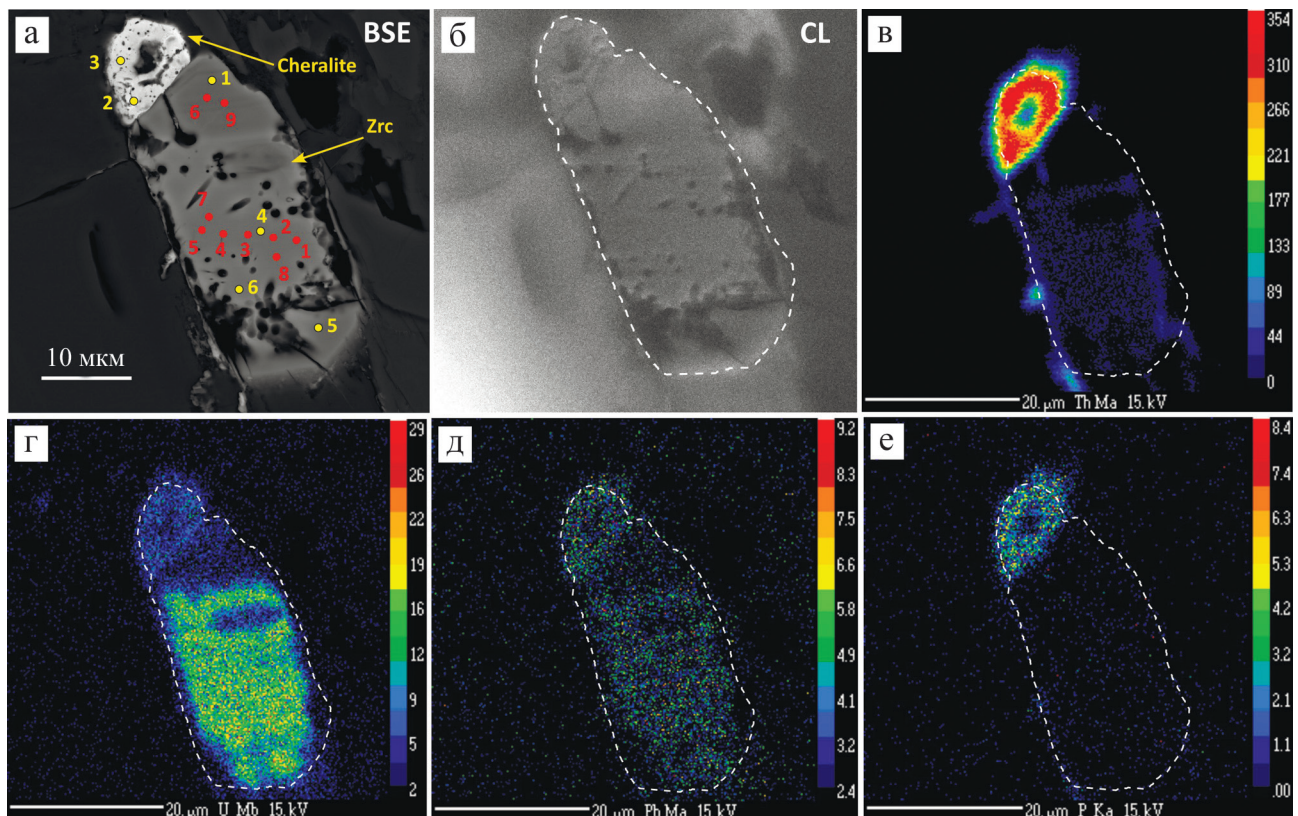
Выполнить микрозондовое U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирование циркона удастся лишь на качественном уровне со значительной погрешностью; получен-

ные датировки значительно моложе таковых для монацита.

Чералит имеет выраженную фазовую неоднородность – содержит минеральные включения по всему объему (см. рис. 10а). В центре более крупное скопление минералов с низким содержанием Th (см. рис. 10в). Спектры КРС минерала вырождены – колебательные линии практически не проявляются, что свидетельствует об его радиационной деградации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе представлено описание алгоритма и реализованных аналитических методик микрозондового неізотопного U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования фосфатных минералов – монацита, чералита и ксенотима, включающие 1) исследование внутренней текстуры зерен на основе их элементного и спектроскопического картирования; 2) анализ особенностей кристаллохимии минералов; 3) дискримина-



**Рис. 10.** Чералит и циркон в диорите Хомутинского массива (проба Ном-12): BSE- (а) и CL- (б) изображения зерен Chrl-II и Zirc-II с красными точками микрозондового анализа и желтыми точками регистрации спектра КРС; карты распределения интенсивности линий Th M<sub>α</sub> (в), U M<sub>β</sub> (г), Pb M<sub>α</sub> (д) и P K<sub>α</sub> (е) в зернах.

**Fig. 10.** Cheralite and zircon in the leucogranite of the Peshcherninsky stock (Hom-12 sample): BSE- (a) and CL- (б) images with red microprobe analysis dots and yellow dots for Raman spectrum recording; Th M<sub>α</sub> (в), U M<sub>β</sub> (г), Pb M<sub>α</sub> (д), and P K<sub>α</sub> (е) lines mapping of the grains.

цию различных зон зерна, их датирование, оценку доз автооблучения.

2. Апробация алгоритма и аналитических методик выполнена на примере международного образца сравнения монацита Trebilcock из пегматитов возрастом  $272 \pm 2$  млн лет, а также образцов монацита, чералита и ксенотима из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, монацита из пегматитов Шарташского массива, Средний Урал.

3. Показано, что изученные монациты относятся к цериевой разновидности ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$  до 34.4 мас. %) с содержанием  $\text{ThO}_2$  от 1.1 до 17.2;  $\text{UO}_2$  – от 0 до 0.8;  $\text{PbO}$  – от 0.01 до 0.23 мас. % (пределы обнаружения выше 160, 230, 110 г/т); при анализе содержания  $\text{PbO}$  фоновая линия интерполирована в модели линейного (монацит Trebilcock, монацит, чералит и ксенотима Пещернинского штока и Хомутинского массива) и экспоненциального фона (монацит Шарташского массива). Показано, что для монацита реализуется как хаттонитовый, так и чералитовый тип изоморфизма; параметр нестехиометричности его состава  $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$  лежит в интервале 0.95–1.05, что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы.

4. Анализ BSE-изображений, карт распределения интенсивности РЭ-линий Th  $M_\alpha$  и Pb  $M_\alpha$ , точечных анализов состава и результатов спектроскопического картирования параметров колебательной моды  $\nu_1(\text{PO}_4)$  свидетельствует о высокой однородности монацита Trebilcock и ярко выраженной зональности уральских монацитов.

5. Показано, что параметры колебательной моды  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в монацитах определяются суперпозиционным влиянием двух факторов – химического и радиационного разупорядочения.

6. Данные по содержанию U, Th, Pb для различных зон зерен монацитов использованы для выполнения неизотопного U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования: получены средневзвешенные значения возраста по зонам, выполнены изохронные построения на диаграмме  $\text{ThO}_2^* \text{ vs. PbO}$ . Полученные датировки по образцу Trebilcock удовлетворительно согласуются с литературными, датировки монацита лейкогранита Пещернинского штока и пегматитов Шарташского массива – с данными изотопных U–Pb-датировок по циркону.

7. Проанализированы физико-химические характеристики чералита, ксенотима, монацита и циркона в пробах Пещернинского штока; предприняты попытки их U–Th–Pb<sub>tot</sub>-датирования.

8. Описанный алгоритм и аналитические методики использованы в ЦКП “Геоаналитик” для микрозондового неизотопного датирования фосфатных минералов.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Е.А. Панкрушиной за помощь в регистрации спектров КРС и картирование кристалла монацита Trebilcock.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотьяков С.Л., Прибавкин С.В., Замятин Д.А. (2016) Химическое датирование циркона из гранитных пегматитов Шарташского Массива (Средний Урал). *Докл. АН*, **470**(1), 83–86.
- Вотьяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В. (2011) Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U–Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования (Ред. Н.П. Юшкина). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 336 с.
- Замятин Д.А., Вотьяков С.Л., Ферштатер Г.Б., Замятина М.Д. (2017) Химическое датирование и рамановская спектроскопия монацита из гранитов Адуйского Массива (Средний Урал). *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 163, 200–209.
- Коровин Д.Д., Смирнов В.Н. (2023) Первая U–Pb (SHRIMP-II) датировка гранитов Рефтинского массива (Восточная зона Среднего Урала). *Изв. Коми НЦ УрО РАН*, **2**(60), 14–23.
- Королук В.Н., Нигматулина Е.Н. (2013) Регистрация  $M_\alpha$ -линии свинца в фосфатах редких земель на микроанализаторе JEOL JXA-8100. *Журн. аналитич. химии*, **68**(9), 781–787.
- Смирнов В.Н., Иванов К.С., Ронкин Ю.Л., Серов П.А., Гердес А. (2018) Изотопный состав Sr, Nd и Hf в породах Рефтинского габбро-диорит-тоналитового комплекса (Восточный склон Среднего Урала): петрологические и геологические следствия. *Геохимия*, (6), 499–513.
- Щапова Ю.В., Вотьяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. (2020) Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 424 с.
- Allaz J.M., Jercinovic M.J., Williams M.L. (2019a) U–Th–Pb total dating of ree-phosphate by electron microprobe. *Book of Tutorials and Abstracts of the 13 EMAS Regional Workshop on “Microbeam analysis in Earth Sciences”*. Norway, Trondheim, 285–310.
- Allaz J.M., Williams M.L., Jercinovic M.J., Goemann K., Donovan J. (2019b) Multipoint background analysis: Gaining precision and accuracy in microprobe trace element analysis. *Microsc. Microanal.*, **25**(1), 30–46.
- Asami M., Suzuki K., Grew E.S. (2002) Chemical Th–U–total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, East Antarctica: evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precamb. Res.*, **114**(3), 249–275.
- Baldwin J.A., Bowring S.A., Williams M.L., Mahan K.H. (2006) Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study. *Lithos*, **88**, 173–200.

- Baughman J.S., Flowers R.M., Metcalf J.R., Dhansay T. (2017) Influence of radiation damage on titanite He diffusion kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **205**, 50-64.
- Begun G.M., Beall G.W., Boatner L.A., Gregor W.J. (1981) Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *J. Raman Spectrosc.*, **11**(4), 273-278.
- Boatner L.A. (2002) Synthesis, structure and properties of monazite, pretulite and xenotime *Phosphates. Rev. Miner. Geochem.*, **48**, 87-122.
- Boatner L.A., Sales B.C. (1988) Monazite [for radwaste solidification]. *Radioactive Waste Forms for the Future*. (Eds W. Lutze, R.C. Ewing). North-Holland. Amsterdam, 495-564.
- Cocherie A., Legendre O. (2007) Potential minerals for determining U–Th–Pb chemical age using electron microprobe. *Lithos*, **93**(3-4), 288-309.
- Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. (2003) Radiation effects in zircon. *Zircon. Rev. Miner. Geochem.* (Eds J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin), **53**, 387-425.
- Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longerich H.P. (2011) Sm–Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chem. Geol.*, **284**, 1-20.
- Grew E.S., Suzuki K., Asami M. (2001) CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica. *Polar Geosci.*, **14**, 99-118.
- Hirsch A., Kegler P., Alencar I., Ruiz-Fuertes J., Shelyug A., Peters L., Schreinemachers C., Neumann A., Neumeier S., Liermanne H.P., Navrotsky A., Roth G. (2017) Structural, vibrational, and thermochemical properties of the monazite-type solid solution La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.*, **245**, 82-88.
- Jercinovic M.J., Williams M.L. (2005) Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects. *Amer. Miner.*, **90**(4), 526-546.
- Jercinovic M.J., Williams M.L., Allaz J., Donovan J.J. (2012) Trace analysis in EPMA. IOP conference series: materials science and engineering. *IOP Publ.*, **32**(1), 012012.
- Kusiak M.A., Dunkley D.J., Suzuki K., Kachlik V., Kędzior A., Lekki J., Opluštil S. (2010) Chemical (non-isotopic) and isotopic dating of Phanerozoic zircon – A case study of durbachite from the Třebíč Pluton, Bohemian Massif. *Gondw. Res.*, **17**(1), 153-161.
- Larson K.P., Shrestha S., Cottle J.M., Guilmette C., Johnson T.A., Gibson H.D., Gervais F. (2022) Re-evaluating monazite as a record of metamorphic reactions. *Geosci. Front.*, **13**(2), 101340.
- Meng C., Ding X., Zhao J., Li W., Ren C., Yang H. (2016) Preparation and characterization of cerium-gadolinium monazites as ceramics for the conditioning of minor actinides. *Progress in Nuclear Energy*, **89**, 1-6.
- Montel J.M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A. (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.*, **131**, 37-53.
- Montel J.M., Kato T., Enami M., Cocherie A., Finger F., Williams M., Jercinovic M. (2018) Electron-microprobe dating of monazite: The story. *Chem. Geol.*, **484**, 4-15.
- Nasdala L., Ruschel K., Rhede D., Wirth R., Kerschhofer-Wallner L., Kennedy A.K., Groschopf N. (2010) Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Østfold, Norway. *Chimia*, **64**, 705-711.
- Parrish R.R. (1990) U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canad. J. Earth Sci.*, **27**, 1431-1450.
- Podor R. (1995) Raman spectra of the actinide-bearing monazites. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1353-1360.
- Ruschel K., Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Töb-bens D.M., Škoda R., Finger F., Möller A. (2012) A Raman spectroscopic study on the structural disorder of monazite-(Ce). *Miner. Petrol.*, **105**(1-2), 41-55.
- Schlenz H., Dellen J., Kegler P., Gatzen C., Schreinemachers C., Shelyug A., Klinkenberg M., Navrotsky A., Bosbach D. (2019) Structural and thermodynamic mixing properties of La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> monazite-type solid solutions. *J. Solid State Chem.*, **270**, 470-478.
- Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M., Heinrich W. (2002) Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chem. Geol.*, **191**, 165-181.
- Silva E.N., Ayala A.P., Guedes I., Paschoal C.W.A., Moreira R.L., Loong C.K., Boatner L.A. (2006) Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates. *Optic. Mat.*, **29**(2), 224-230.
- Suzuki K., Adachi M., Kajizuka I. (1994) Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazite. *Earth Planet Sci. Lett.*, **128**, 391-405.
- Suzuki K., Adachi M., Tanaka T. (1991) 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.*, **75**, 141-147.
- Suzuki K., Kato T. (2008) CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondw. Res.*, **14**, 569-586.
- Švecová E., Čopjaková R., Losos Z., Škoda R., Nasdala L., Čícha J. (2016) Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Miner. Petrol.*, **110**(6), 747-765.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1996) U-Pb Monazite Geochronology of Granitic Rocks from Maine: Implications for Late Paleozoic Tectonics in the Northern Appalachians. *J. Geol.*, **104**(2), 185-195.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1998) Sm–Nd isotope systematics and the derivation of granitic pegmatites in southwestern Maine. *Canad. Mineralog.*, **36**, 327-337.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Mahan K.H., Dumond G. (2017) Electron microprobe petrochronology. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 153-182.
- Wu L.-G., Li X.-H., Ling X.-X., Yang Y.-H., Li Ch.-F., Li Y.-L., Mao Q., Li Q.-L., Putlitz B. (2019) Further Characterization of the RW-1 Monazite: A New Working Reference Material for Oxygen and Neodymium Isotopic Microanalysis. *Minerals*, **9**(10), 583. <https://doi.org/10.3390/min9100583>
- Yokoyama K., Shigeoka M., Goto A., Terada K., Hidaka H., Tsutsumi Y. (2010) U–Th-total Pb ages of Uraninite and Thorite from Granitic Rocks in the Japanese Islands. *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci.*, **36**, 7-18.

- Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L. (2017) Effect of radiation damage in natural zircon of the silicon K-beta X-ray emission line. *Book of Tutorials and Abstracts of the 15th European Workshop on "Modern developments and applications in microbeam analysis"* and IUMAS-7 Meeting. Germany, Konstanz, 484-485.
- Zietlow P., Beirau T., Mihailova B., Groat L.A., Chudy T., Shelyug A., Navrotsky A., Ewing R., Schlüter J., Škoda R., Bismayer U. (2017) Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **232**(1-3), 25-38.

## REFERENCES

- Allaz J.M., Jercinovic M.J., Williams M.L. (2019a) U-Th-Pb total dating of ree-phosphate by electron microprobe. *Book of Tutorials and Abstracts of the 13 EMAS Regional Workshop on "Microbeam analysis in Earth Sciences"*. Norway, Trondheim, 285-310.
- Allaz J.M., Williams M.L., Jercinovic M.J., Goemann K., Donovan J. (2019b) Multipoint background analysis: Gaining precision and accuracy in microprobe trace element analysis. *Microsc. Microanal.*, **25**(1), 30-46.
- Asami M., Suzuki K., Grew E.S. (2002) Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, East Antarctica: evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precamb. Res.*, **114**(3), 249-275.
- Baldwin J.A., Bowring S.A., Williams M.L., Mahan K.H. (2006) Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study. *Lithos*, **88**, 173-200.
- Baughman J.S., Flowers R.M., Metcalf J.R., Dhansay T. (2017) Influence of radiation damage on titanite He diffusion kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **205**, 50-64.
- Begun G.M., Beall G.W., Boatner L.A., Gregor W.J. (1981) Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *J. Raman Spectrosc.*, **11**(4), 273-278.
- Boatner L.A. (2002) Synthesis, structure and properties of monazite, pretilite and xenotime *Phosphates*. *Rev. Miner. Geochem.*, **48**, 87-122.
- Boatner L.A., Sales B.C. (1988) Monazite [for radwaste solidification]. *Radioactive Waste Forms for the Future*. (Eds W. Lutze, R.C. Ewing). North-Holland. Amsterdam, 495-564.
- Cocherie A., Legendre O. (2007) Potential minerals for determining U-Th-Pb chemical age using electron microprobe. *Lithos*, **93**(3-4), 288-309.
- Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. (2003) Radiation effects in zircon. *Zircon. Rev. Miner. Geochem.* (Eds J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin), **53**, 387-425.
- Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longerich H.P. (2011) Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chem. Geol.*, **284**, 1-20.
- Grew E.S., Suzuki K., Asami M. (2001) CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica. *Polar Geosci.*, **14**, 99-118.
- Hirsch A., Kegler P., Alencar I., Ruiz-Fuertes J., Shelyug A., Peters L., Schreinemachers C., Neumann A., Neumeier S., Liermanne H.P., Navrotsky A., Roth G. (2017) Structural, vibrational, and thermochemical properties of the monazite-type solid solution  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$ . *J. Solid State Chem.*, **245**, 82-88.
- Jercinovic M.J., Williams M.L. (2005) Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects. *Amer. Miner.*, **90**(4), 526-546.
- Jercinovic M.J., Williams M.L., Allaz J., Donovan J.J. (2012) Trace analysis in EPMA. IOP conference series: materials science and engineering. *IOP Publ.*, **32**(1), 012012.
- Korolyuk V.N., Nigmatulina E.N. (2013) Registration of the Ma-line of lead in rare earths phosphates on the JEOL JXA-8100 microanalyzer. *Zhurn. Neorg. Khimii*, **68**(9), 781-787. (In Russ.)
- Korovin D.D., Smirnov V.N. (2023) The first U-Pb (SHRIMP-II) dating of granites of the Reftinsky massif (Eastern zone of the Middle Urals). *Izvestiya Komi NTs UrO RAN*, **2**(60), 14-23. (In Russ.)
- Kusiak M.A., Dunkley D.J., Suzuki K., Kachlik V., Kędzior A., Lekki J., Opluštil S. (2010) Chemical (non-isotopic) and isotopic dating of Phanerozoic zircon – A case study of durbachite from the Třebíč Pluton, Bohemian Massif. *Gondw. Res.*, **17**(1), 153-161.
- Larson K.P., Shrestha S., Cottle J.M., Guilmette C., Johnson T.A., Gibson H.D., Gervais F. (2022) Re-evaluating monazite as a record of metamorphic reactions. *Geosci. Front.*, **13**(2), 101340.
- Meng C., Ding X., Zhao J., Li W., Ren C., Yang H. (2016) Preparation and characterization of cerium-gadolinium monazites as ceramics for the conditioning of minor actinides. *Progress in Nuclear Energy*, **89**, 1-6.
- Montel J.M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A. (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.*, **131**, 37-53.
- Montel J.M., Kato T., Enami M., Cocherie A., Finger F., Williams M., Jercinovic M. (2018) Electron-microprobe dating of monazite: The story. *Chem. Geol.*, **484**, 4-15.
- Nasdala L., Ruschel K., Rhede D., Wirth R., Kerschhofer-Wallner L., Kennedy A.K., Groschopf N. (2010) Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Østfold, Norway. *Chimia*, **64**, 705-711.
- Parrish R.R. (1990) U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canad. J. Earth Sci.*, **27**, 1431-1450.
- Podor R. (1995) Raman spectra of the actinide-bearing monazites. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1353-1360.
- Ruschel K., Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Többs D.M., Škoda R., Finger F., Möller A. (2012) A Raman spectroscopic study on the structural disorder of monazite-(Ce). *Miner. Petrol.*, **105**(1-2), 41-55.
- Schlenz H., Dellen J., Kegler P., Gatzert C., Schreinemachers C., Shelyug A., Klinkenberg M., Navrotsky A., Bosbach D. (2019) Structural and thermodynamic mixing properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$  monazite-type solid solutions. *J. Solid State Chem.*, **270**, 470-478.
- Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M., Heinrich W. (2002) Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chem. Geol.*, **191**, 165-181.

- Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Chervyakovskaya M.V., Pankrushina E.A. (2020) Minerals concentrators of d- and f-elements: local spectroscopic and LA-ISP-MS studies of composition, structure and properties, geochronological applications. Novosibirsk, Publishing House of the SB RAS, 424 p. (In Russ.)
- Silva E.N., Ayala A.P., Guedes I., Paschoal C.W.A., Moreira R.L., Loong C.K., Boatner L.A. (2006) Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates. *Optic. Mat.*, **29**(2), 224-230.
- Smirnov V.N., Ivanov K.S., Ronkin Y.L., Serov P.A., Gerdes A. (2018) Isotopic composition of Sr, Nd and Hf in rocks of the Reftin gabbro-diorite-tonalite complex (Eastern slope of the Middle Urals): petrological and geological consequences. *Geokhimiya*, (6), 499-513. (In Russ.)
- Suzuki K., Adachi M., Kajizuka I. (1994) Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **128**, 391-405.
- Suzuki K., Adachi M., Tanaka T. (1991) 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.*, **75**, 141-147.
- Suzuki K., Kato T. (2008) CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondw. Res.*, **14**, 569-586.
- Švecová E., Čopjaková R., Losos Z., Škoda R., Nasdala L., Cícha J. (2016) Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Miner. Petrol.*, **110**(6), 747-765.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1996) U-Pb Monazite Geochronology of Granitic Rocks from Maine: Implications for Late Paleozoic Tectonics in the Northern Appalachians. *J. Geol.*, **104**(2), 185-195.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1998) Sm–Nd isotope systematics and the derivation of granitic pegmatites in southwestern Maine. *Canad. Mineralog.*, **36**, 327-337.
- Votyakov S.L., Pribavkin S.V., Zamyatin D.A. (2016) Chemical dating of zircon from granite pegmatites of the Shartash Massif (Middle Urals). *Dokl. Akad. Nauk*, **470**(1), 83-86. (In Russ.)
- Votyakov S.L., Shchapova Yu.V., Khiller V.V. (2011) Crystal chemistry and physics of radiation-thermal effects in a number of U-Th-containing minerals as a basis for their chemical microprobe dating. (Ed. N.P. Yushkina). Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 336 p. (In Russ.)
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Mahan K.H., Dumond G. (2017) Electron microprobe petrochronology. *Rev. Mineral. Geochem.*, **83**(1), 153-182.
- Wu L.-G., Li X.-H., Ling X.-X., Yang Y.-H., Li Ch.-F., Li Y.-L., Mao Q., Li Q.-L., Putlitz B. (2019) Further Characterization of the RW-1 Monazite: A New Working Reference Material for Oxygen and Neodymium Isotopic Microanalysis. *Minerals*, **9**(10), 583. <https://doi.org/10.3390/min9100583>
- Yokoyama K., Shigeoka M., Goto A., Terada K., Hidaka H., Tsutsumi Y. (2010) U–Th-total Pb ages of Uraninite and Thorite from Granitic Rocks in the Japanese Islands. *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci.*, **36**, 7-18.
- Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L. (2017) Effect of radiation damage in natural zircon of the silicon K-beta X-ray emission line. *Book of Tutorials and Abstracts of the 15th European Workshop on "Modern developments and applications in microbeam analysis" and IUMAS-7 Meeting*. Germany, Konstanz, 484-485.
- Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Fershtater G.B., Zamyatina M.D. (2017) Chemical dating and Raman spectroscopy of monazite from granites of the Adui Massif (Middle Urals). *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 163, 200-209. (In Russ.)
- Zietlow P., Beirau T., Mihailova B., Groat L. A., Chudy T., Shelyug A., Navrotsky A., Ewing R., Schlüter J., Škoda R., Bismayer U. (2017) Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **232**(1-3), 25-38.