ЛИТОСФЕРА, 2012, № 4, с. 158–172

УДК: 550.93

СПЕКТРОСКОПИЯ И ФИЗИКА МОНАЦИТА: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕШЕНИИ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ УРАЛА

© 2012 г. С. Л. Вотяков* Ю. В. Щапова*, В. В. Хиллер*, Н. С. Виноградова*, С. П. Главатских*, А. В. Поротников*, О. Л. Галахова*, Э. Г. Вовкотруб, В. Н. Стрекаловский**, А. Л. Ивановский***, М. В. Кузнецов***, М. В. Рыжков***, Е. В. Шалаева*****

**Институт геологии и геохимии УрО РАН*
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7
E-mails: Votyakov@igg.uran.ru, Shchapova@igg.uran.ru, Khiller@igg.uran.ru.
***Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*
620219, г. Екатеринбур, ул. С. Ковалевской, 22
****Институт химии твердого тела УрО РАН*
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Поступила в редакцию 31.05.2012 г.

Представлены результаты исследований в области микрозондового химического датирования U-Th-содержащих минералов; на примере ряда уральских монацитов рассмотрены особенности их кристаллохимии и радиационного разупорядочения. Показано, что изучение состава, зональности, изоморфизма и спектроскопических свойств монацитов – необходимые этапы, предшествующие химическому датированиию и создающие основу для выявления возрастной гетерогенности зерен. В ряде случаев они позволяют констатировать факт вторичных преобразований минералов с отбраковкой части аналитических данных для повышения корректности определения возраста. Представляется, что классический метод химического датирования в микрозондовом варианте и сегодня не утратил своей перспективности на фоне широко используемых изотопных подходов как первичный и низкозатратный экспресс-метод.

Ключевые слова: *химическое датирование,* U-Th-*содержащие минералы, спектроскопия, монацит.*

В последние годы активно развивается локальная геохронология, в частности, метод химического (неизотопного) микрозондового датирования U-Th минералов (например, [18, 24, 29], практически единственный для оценки возраста монацита, уранинита и других минералов с высокими содержаниями U и Th, часто полихронных. Датировки последних методами изотопной геохронологии в масс-спектрометрическом варианте с ионным "зондированием" или лазерной абляцией проб встречаются со значительными сложностями и не всегда применимы. Химическое датирование этих минералов возможно при условии, что содержание нерадиогенного Pb пренебрежимо мало, и их U-Th-Pb система является закрытой. Наиболее часто датируются монациты: в них содержание нерадиогенного Pb, как правило, менее 1 г/т, а потери радиогенного реализуются лишь в отдельных случаях, в частности, в некоторых пробах из древних метаморфических комплексов. Большое число зарубежных работ посвящено применению химической методики для датирования монацитов из древних пород – метаморфитов, гнейсов и гранитоидов архейских и докембрийских щитов Африки, Мадагаскара, Индии. В ряде публикаций датируются также монациты из молодых (с возрастом менее 100 млн. лет) пород из областей альпийской складчатости. Датировки других минералов с низкими содержаниями U и Th, таких как циркон, бадделеит, ксенотим, – единичны, причем корректность ряда из них остается под вопросом. Несмотря на широкий опыт использования метода для датирования монацита, и сегодня остается нерешенным ряд вопросов, касающихся исследования в нем физики радиационных эффектов и поиска на этой основе материаловедческих критериев замкнутости его U-Th-Pb системы. Напротив, в последние годы вопросам кристаллохимии и радиационной стойкости циркона – основного минерала-геохронометра посвящено достаточно много публикаций [23]; представляется актуальным выполнение сопоставительного анализа радиационных свойств циркона и монацита.

В России в области химического датирования известны лишь отдельные публикации; в последние годы нами начаты работы по датированию U-Th минералов из геологических объектов Урала [2]. В центре внимания изотопных геохронологических исследований находятся разнообразные проблемы геологической эволюции Уральского складчатого пояса: датирование пород сложных по стро-

ению полихронных метаморфических комплексов, осадочных пород и связанных с ними месторождений полезных ископаемых западного склона, магматитов Тагильской вулканогенной зоны, гранитоидных комплексов восточного склона, ультраосновных пород и др. Актуальна проблема неоднозначности и недостаточной надежности датирования пород по данным изучения одной изотопной системы; сложны для интерпретации случаи значимых расхождений возрастов по данным разных изотопных систем (Rb-Sr и U-Pb в цирконах), либо одной системы в разных минералах (U-Pb в цирконах и монацитах, Ar-Ar в слюдах, амфиболах и полевых шпатах). Важным вопросом остается интерпретация результатов изучения U-Pb системы в полихронном цирконе, выявление генераций цирконов, синхронных разным этапам эволюции метаморфических (магматических) пород. Для Урала актуальна интенсификация геохронологических исследований – датирование новых объектов, повышение достоверности датировок и определенности интерпретации данных, проведение измерений для разных изотопных систем одних и тех же объектов, изучение кристаллохимических особенностей минералов-геохронометров. Особое значение в этой связи занимают локальные геохронологические методики, в частности, химический микрозондовый, как первичный низкозатратный экспресс-метод датирования единичных зерен U-Th минералов. Актуальны работы по проведению подобного датирования геохронологически малоизученных объектов и районов.

Цель работы – изучение особенностей кристаллохимии и физики радиационных процессов в природных монацитах различного генезиса как основы для обоснования и интерпретации результатов электронно-микрозондового химического датирования, иллюстрация применения метода на примере образцов монацита Тараташского массива (Южный Урал).

Объекты исследования: Химическое датирование выполнено для зерен акцессорного монацита из биотит-амфибол-плагиоклазового пегматита, залегающего среди гранитизированных метаморфических пород Тараташского массива, и из очковых гнейсов массива (пробы К-1366б и К-1417, соответственно). Кристаллохимические особенности изучены как для указанных образцов, так и, в сопоставительных целях, для монацитов из пегматитов “самоцветной полосы” восточного склона Среднего Урала (Адуйский массив), из пегматитов Ильменских гор, верхнепалеозойских гранитоидов, Ильмено-Вишневогорского метаморфического комплекса, а также для синтетических аналогов $CePO_4$, $LaPO_4$ и $NdPO_4$, полученных методом твердофазных реакций.

Методики. Исследование локального химического состава монацитов [7], а также изучение рентгеноэмиссионных (РЭ) PK_β-линий выполнены на микрозонде Cameca SX 100 при пространственном разрешении порядка 1–2 мкм. Химическое датирование образцов проводилось на основе расчетов по оригинальной программе авторов [1] и модифицированной программе Isoplot 3.66 [17] в рамках трех альтернативных подходов: из единичного определения содержания U, Th, Pb в точке зерна минерала, следуя [18]; из Th/Pb-U/Pb изохроны, следуя [13], а также из ThO_2*-PbO изохроны с оценкой содержания нерадиогенного Pb, следуя [30] (здесь $ThO_2^* = ThO_2 + UO_2^{экв}$, а $UO_2^{экв}$ – содержание U, пересчитанное в эквивалентное содержание Th, способное произвести то же количество Pb за время жизни минерала). Следуя [12, 13], с целью снижения погрешности датировки при построении ThO_2*-PbO изохрон использовалось введение виртуальной точки с координатами, равными абсолютной погрешности определения ThO_2* и PbO в минерале.

Рентгенографические исследования выполнены порошковым методом на дифрактометре XRD-7000 с использованием Cu K_α-излучения. Электронно-микроскопические исследования фрагментов монацита после их истирания, ультразвукового диспергирования в изобутиловом спирте и осаждения суспензии на угольную пленку толщиной до 50 Å, нанесенную на медную сетку, проведены на просвечивающем микроскопе JEM-200 CX (ЦКП ИФМ УрО РАН). Рамановские спектры в диапазоне 100–1300 $см^{-1}$ получены на микрозонде Renishaw 1000 с аргоновым лазером (длина волны 514 нм) в неполяризованном свете на решетке 1800 штр/мм при пространственном разрешении 1–2 мкм, глубине анализируемого слоя менее 5 мкм и спектральном разрешении 2.5 $см^{-1}$. Измерения проводились в точках зерен с определенным химическим составом (ЦКП ИВЭХ УрО РАН). Рентгено-фотоэлектронные (РФЭ) спектры в диапазоне энергий связи 0–1000 эВ получены на спектрометре ESCALAB MK II при спектральном разрешении – 0.8–0.9 эВ и погрешности измерения энергии связи – 0.1 эВ; возбуждение проводилось линией Mg$K_{\alpha 1,2}$ (1253.6 эВ); калибровка энергий связи – по линии Au4$f_{7/2}$ (84.0 эВ); поправка на зарядку образца – по энергии линии C1*s* (284.5 эВ); чистка поверхности выполнялась в вакууме алмазным скребком (ЦКП ИХХТ УрО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

I. Состав и кристаллохимия монацитов Тараташского массива.

Состав и кристаллохимия монацитов Тараташского массива (табл. 1) достаточно типична для природных проб: вариации содержания оксидов Th, U, Pb, P, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Y, Si, Ca по данным для серий из 62 и 95 точечных анализов образцов К-1366б

Таблица 1. Типичный химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) монацитов Тараташского массива

Оксид	Проба, номер точки на зерне									
	К-1366б*					К-1417**				
	1	7	12	14	30	1	2	3	4	5
ThO_2	12.67	12.66	10.24	10.47	10.79	4.74	5.26	4.35	4.14	4.73
UO_2	0.31	0.34	0.29	0.14	0.29	0.08	0.10	0.09	0.10	0.07
PbO	1.20	1.18	0.96	0.93	1.03	0.44	0.47	0.40	0.37	0.43
P_2O_5	26.69	27.21	28.02	27.31	27.67	29.03	28.76	29.30	29.24	29.63
Ce_2O_3	26.47	26.34	27.66	28.34	27.32	31.10	30.57	30.98	31.11	31.22
La_2O_3	15.53	14.63	15.52	15.89	15.52	16.15	16.83	16.00	16.62	16.42
Pr_2O_3	2.53	2.62	2.62	2.66	2.67	2.91	2.90	3.03	3.03	2.84
Nd_2O_3	8.62	8.87	8.92	9.14	9.12	10.42	10.33	10.79	10.67	10.40
Sm_2O_3	0.97	0.97	0.92	1.02	1.04	1.11	1.14	1.15	1.17	0.95
Gd_2O_3	0.67	0.53	0.69	0.64	0.76	0.88	0.69	0.72	0.78	0.68
Dy_2O_3	0.15	0.17	0.14	0.08	0.23	0.19	0.14	0.24	0.14	0.17
Y_2O_3	0.61	0.70	0.67	0.24	0.70	0.81	0.82	0.94	0.94	0.60
SiO_2	2.05	1.95	1.50	1.85	1.59	0.67	0.89	0.65	0.62	0.62
CaO	1.15	1.21	1.10	0.78	1.12	0.58	0.52	0.53	0.55	0.63
Сумма	99.62	99.40	99.25	99.50	99.85	99.12	99.42	99.19	99.48	99.38
T, млн. лет	1965	1930	1929	1922	1969	1969	1915	1929	1875	1931
ΔT, млн. лет	90	88	92	95	93	127	119	129	129	126

Примечание. *, **относительные погрешности определения Th, U, Pb – 3, 3, 1 и 3, 7, 2 отн. %, соответственно.

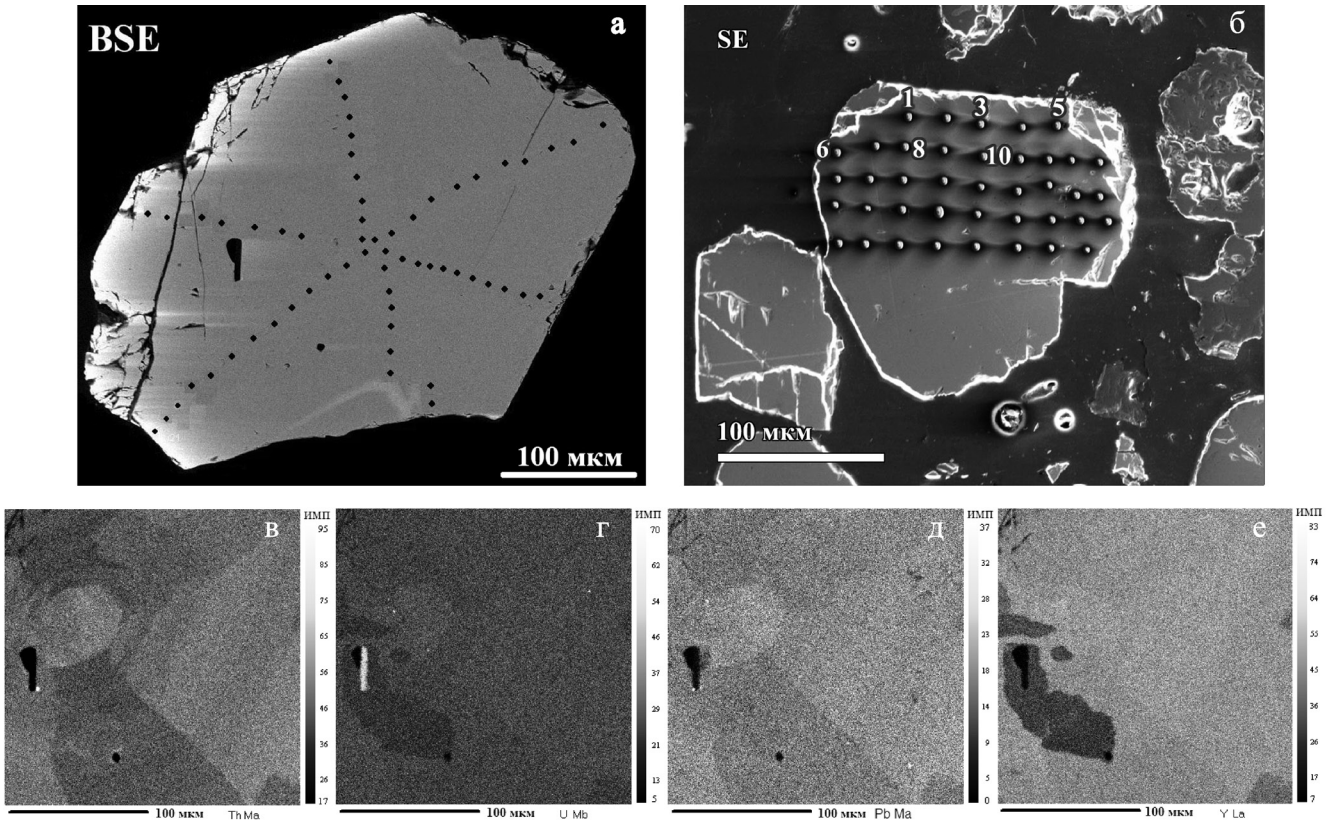

Рис. 1. BSE-изображение монацита К-1366б (а, в-е) и SE-изображения монацита К-1417 (б) Тараташского массива; в–е – центральный участок зерна К-1366б в рентгеновском излучении ThM_α, UM_β, PbM_α и YL_αлиний. Обозначено положение аналитических точек (а) и следов выгорания минерала после микрозондового анализа (б).

и 1417 составляют, соответственно: 10.24–13.78, 0.10–0.38, 0.87–1.29, 26.42–28.02, 25.71–28.47, 14.25–16.25, 2.34–2.75, 8.51–9.38, 0.88–1.14, 0.18–0.72, 1.46–2.30, 0.74–1.23 и 3.22–10.75, 0.07–0.44, 0.30–0.97, 26.38–29.96, 27.60–31.64, 15.11–17.30, 2.71–3.32, 9.43–10.82, 0.81–1.37, 0.37–1.15, 0.49–

2.36, 0.43–0.83 мас %. Зерна К-1366б имеют короткопризматический габитус с размером до 200–300 мкм по удлинению; в рентгеновском излучении Th M_α, U M_β, Pb M_α и Y L_α-линий наблюдается секториальная зональность с неким "ядром" (рис. 1); зерна К-1417 кристаллографической огранки не имеют; размер индивидов – до 400–500 мкм по удлинению; в отдельных зернах проявлена спайность; зональности не выявлено.

В монацитах Тараташского массива развиты изовалентные замещения легких РЗЭ на тяжелые и Y, а также гетеровалентные замещения РЗЭ на Th^{4+} и U^{4+} (табл. 1); компенсация избыточного заряда последних осуществляется ионами Si и (или) Ca по хаттонитовой $РЗЭ^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Si^{4+}$ и (или) чералитовой $2РЗЭ^{3+} \leftrightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Ca^{2+}$ схемам изоморфизма [28]. При этом в образце К-1366б достаточно строго выполняется условие зарядовой компенсации примесей Th (U) с близкими вкладами хаттонитовой и чералитовой схем: значение параметра $\beta = (Si + Ca)/(Th + U + Pb)$ не отклоняется от 1 более чем на 2% (рис. 2), что, согласно [31], свидетельствует о замкнутости Th-U-Pb системы минерала. В монаците К-1417 преобладает хаттонитовая схема компенсации заряда Th (U): содержание Si и Th изменяется практически пропорционально от 0.03 до 0.10 ат/ф.ед., в то время как содержание Ca сохраняется постоянным (0.02–0.03 ат/ф.ед.); значение параметра β составляет 1.04–1.16 (рис. 2); для половины точек его отклонения от 1 превышают 10%, что указывает на возможные потери радиогенного Pb. Представляется, что при датировке точки с повышенными значениями β в монаците К-1417 должны быть отбракованы.

Особенности состава и структуры монацитов из пегматитов Адуйского массива и Ильменских гор, верхнепалеозойских гранитоидов, Ильмено-Вишневогорского метаморфического комплекса детально описаны нами в [2]. В частности, для образцов монацита Адуйского массива (крупные индивиды из пегматитовой жилы, залегающей в биотитовых гранитах) получены данные, указывающие на вторичные преобразования периферийных областей зерен в термохимических процессах рекристаллизации или растворения-осаждения: на периферии наблюдаются зоны сложной формы, обедненные Y и U и содержащие многочисленные микровключения YPO_4 и $CaTh(PO_4)_2$; в центральной

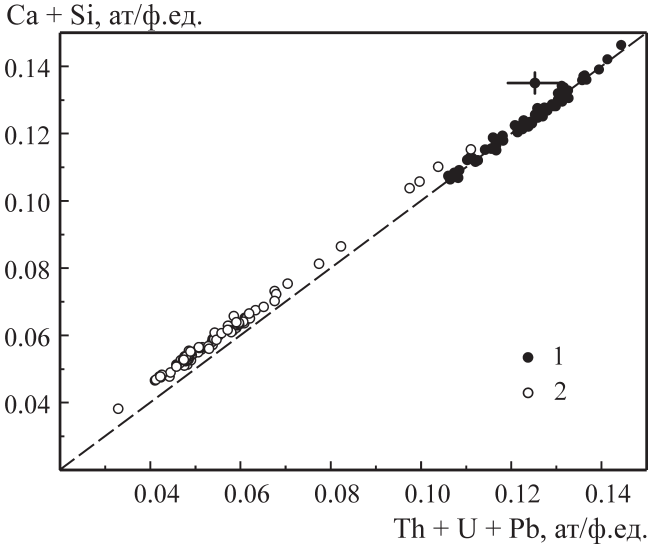

Рис. 2. Соотношение содержаний (Ca + Si) и (Th + U + Pb) в монацитах Тараташского массива (1, 2 – К-1366б и 1417).

части сохранились не преобразованные концентрические зоны, обогащенные Y и U, различающиеся содержанием Th (0.05–0.12 ат./ф.ед.); при этом внутри каждой из зон параметр β в пределах 5% близок к единице, то есть Th-U-Pb система внутри зон оставалась замкнутой. Для ряда образцов, напротив, получены свидетельства нарушения Th-U-Pb системы в процессе вторичных преобразований; так, в монацитах Ильмено-Вишневогорского комплекса (зерна размером до 150 мкм), существенно неоднородных по составу, параметр β заметно превышает единицу (1.06 – 1.66).

II. Радиационное разупорядочение структуры монацита Адуйского массива.

А. Данные рентгеновской дифракции. Дифрактограмма монацита Адуйского массива характеризуется узкими четкими рефлексами моноклинной структуры (пространственная группа P2(1)/n), что свидетельствует о достаточно высокой степени кристалличности; постоянные решетки *a* и *b* несколько ниже таковых в синтетических аналогах, а *c* и β, напротив, – выше (табл. 2); для сравнения см. описание структуры монацита в [20]. Несмотря на высокую кристалличность, параметры решет-

Таблица 2. Параметры решетки монацита Адуйского массива и его синтетических аналогов

Параметры решетки	Монацит		Синтетические аналоги		
	По положению рефлексов	По данным полнопрофильного анализа (программа FullProf)	$CePO_4$	$LaPO_4$	$NdPO_4$
a, Å	6.778	6.787	6.798	6.841	6.746
b, Å	6.995	6.996	7.025	7.074	6.957
c, Å	6.471	6.478	6.473	6.508	6.411
β, °	103.487	103.74	103.47	103.28	103.67

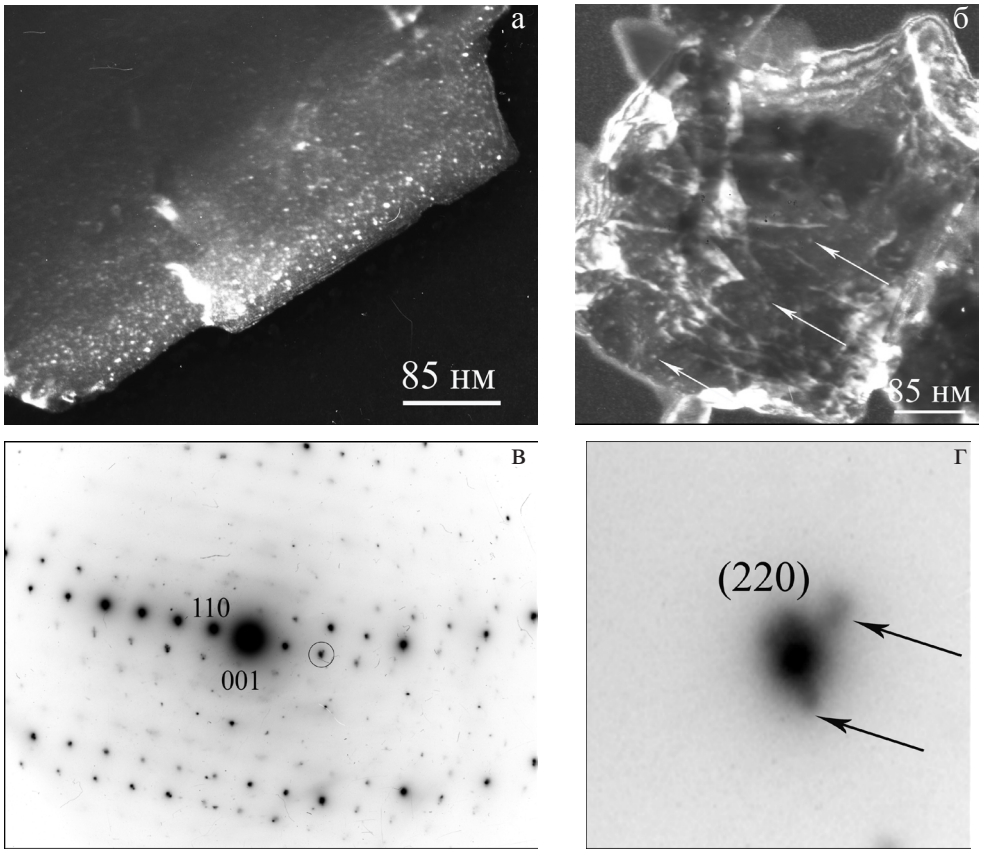

Рис. 3. Темнопольные электронно-микроскопические изображения фрагментов монацита Адуйского массива.

Изображения врефлексе $(220)_м$ из центральной (а) и в рефлексе $(020)_м$ из периферической области кристалла (б); электронно-дифракционная картина фрагмента из центральной области (в), ось зоны $[–110]_м$, указан темнопольный рефлекс $(220)_м$; тонкая структура дифракционного рефлекса $(220)_м$ (г).

ки при лабораторном отжиге до температур 1000°С значимо изменяются, объем элементарной ячейки уменьшается на 1.3%; наблюдаемый эффект может быть обусловлен термозалечиванием авторадиационных повреждений решетки. На наличие радиационных повреждений указывает и форма линии рефлекса 200 в области 2θ = 26–28°: в исследованном образце рефлекс не элементарен и может быть представлен двумя лоренцевыми составляющими с максимумами 27.00 и 27.08° шириной 0.11 и 0.20°, соответственно. Параметры компонент близки полученным в [25, 26] для двух сосуществующих в природных кристаллах монацитовых "фаз" – А и В с различающимися постоянными решетки. Высококристаллическая фаза А, расширенная на 1% по объему, содержит захваченный радиогенный Не; фаза В, поврежденная ядрами отдачи, состоит из "островков", решетка которых расширена за счет атомов внедрения и сжата за счет вакансий, но при этом она не содержит радиогенного Не. В древних пробах фаза В доминирует, что свидетельствует о наличии искажений во всей решетке, но при этом аморфизации минерала не фиксируется [25, 26]. Для монацита Адуйского массива форма рефлекса 200 чувствительна к лабораторному отжигу: при этом отношение площадей компонент А/В возрастает, а ширина компоненты В уменьшается. Таким образом, при отжиге происходит восстановление структуры фазы В монацита и уменьшение ее относительной доли, тем самым по динамике изменения при отжиге формы рефлекса диагностируется наличие в разупорядочении структуры монацита радиационной составляющей.

Б. Данные просвечивающей электронной микроскопии. Электронно-дифракционные картины фрагментов центральной и периферической зоны кристалла Адуйского массива, как правило, точечные и соответствуют сечениям обратной решетки монацита с пространственной группой P2(1)/n. Диффузные гало и дебаевские дифракционные кольца не наблюдаются, что указывает на отсутствие зон с аморфной и нетекстурированной поликристаллической структурой. Для большинства фрагментов из центральной зоны, на темнопольных электронно-микроскопических изображениях в структурных рефлексах монацита наблюдается дифракционный контраст типа "ряби" (рис. 3а, б). Такая картина свидетельствует о структурно-фазовой неоднородности образца и наличии областей со структурой, отличной от струк-

туры матрицы. Размер областей неоднородности образца не превышает 3 нм, причем плотность этих областей в центральной зоне выше, чем в периферийной. На электронно-дифракционных картинах, полученных с этих кристаллов (рис. 3в, г), обнаружена тонкая структура дифракционных отражений. В окрестности рефлекса $(220)_м$ большей интенсивности, в котором получены темнопольные изображения, присутствуют малоинтенсивные дифракционные отражения с меньшими межплоскостными расстояниями, и, соответственно, параметрами решетки. Видно, что эти отражения имеют малую разориентацию относительно основного матричного отражения. Следовательно, наблюдаемый темнопольный дифракционный контраст обусловлен, главным образом, различием структурных факторов и некоторой разориентацией матричной основной фазы и наноразмерных областей.

Полученные результаты аналогичны приведенным в [26], где наблюдался "крапчатый" дифракционный контраст на светлопольных изображениях с размером неоднородностей от 5 нм в монаците с возрастом 24.2 млн. лет до 80 нм в монаците с возрастом порядка 1800 млн. лет и возрастание плотности неоднородностей для более древних кристаллов. Авторы связали этот контраст с эффектами слабой разориентации решетки неоднородностей относительно решетки матрицы; наноразмерные области были приписаны радиационно-разупорядоченным участкам структуры. Различие параметров решетки по [19, 26] обусловлено эффектом "расширения" структуры матричной фазы за счет радиогенного гелия.

Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования свидетельствуют о существовании наноразмерной (до 3 нм) структурно-фазовой неоднородности в исследованном монаците. Нано-области представляют собой "фазу" монацита с уменьшенными, относительно основной матрицы, постоянными решетки. Структурно-фазовая неоднородность может быть связана с явлением радиационного разупорядочения монацита. Плотность нано-областей в непреобразованной центральной зоне монацита повышена по сравнению с более преобразованной периферической зоной.

В. Данные рамановской спектроскопии. На рамановских спектрах монацита Адуйского массива наблюдаются достаточно узкие интенсивные линиии; на спектрах проб другого генезиса и возраста (из пегматитов Ильменских гор, гранитоидов Урала, Ильмено-Вишневогорского метаморфического комплекса и др.) интенсивность и ширина рамановских линий значимо варьируют (рис. 4). Монацит Тараташского массива характеризуется малоинтенсивными, наиболее уширенными линиями, что свидетельствует об относительно низкой степени совершенства его структуры. Установлено, что линия ν_1, обусловленная симметричными валентными колебаниями PO_4, наиболее "структурно-чувствительна": ее ширина $\Delta\nu_1$ отражает степень совершенства структуры минерала (данные по вариациям $\Delta\nu_1$ в исследованных пробах представлены на рис. 5). Выделяется два (I-II) тренда изменения $\Delta\nu_1$: в рамках тренда I, объединяющего большинство монацитов, изменение содержания (Ce + La + Nd) сопровождается изменением ширины линии, что свидетельствует об определяющем влиянии на $\Delta\nu_1$ химического разупорядочения структуры. Подобное отмечалось ранее для синтетических твердых растворов $РЗЭ_{1-2x}Th_xCa_xPO_4$ и $РЗЭ_{1-2x}U_xCa_xPO_4$ [21]; в исследованных нами синтетических фосфатах Ce, La и Nd ширина $\Delta\nu_1$ практически фиксирована и составляет порядка 5 $см^{-1}$. Для образцов из тренда I выявляется ряд индивидуальных особенностей: в частности, для монацита Адуйского массива отмечена корреляция $\Delta\nu_1$ с содержанием Th и Si (в меньшей степени Ca), что, по-видимому, обусловлено искажениями фосфорно-кислородной подрешетки при вхождении катионов Th с компенсацией заряда ионами Si (Ca) и статистическими вариациями состава катионов в ближайшем окружении PO_4-тетраэдров.

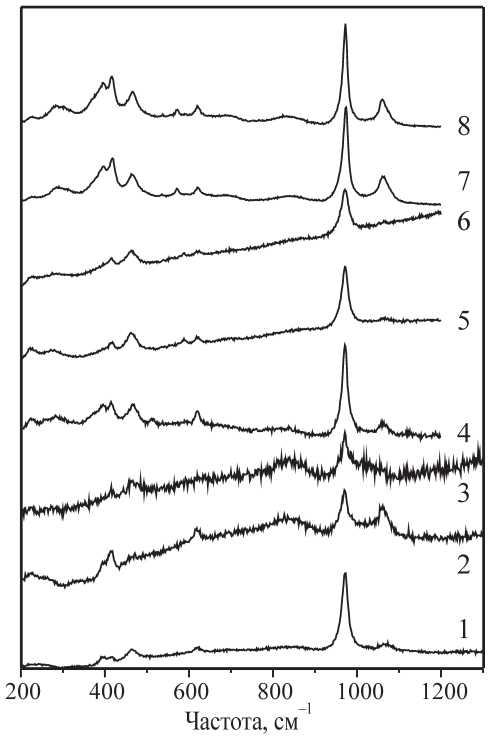

Рис. 4. Рамановские спектры монацита Тараташского массива.

1, 2 – зоны пробы К-1366б с пониженным и повышенным содержанием Th в сопоставлении со спектрами монацитов пегматитов Ильменских гор (6, 5 – зоны К-244 с пониженным и повышенным содержанием Ca), ильмено-вишневогорского метаморфического комплекса (3, 4 – К-193, 340), Адуйского массива (7, 8 – центральная и периферическая зоны Оз-2).

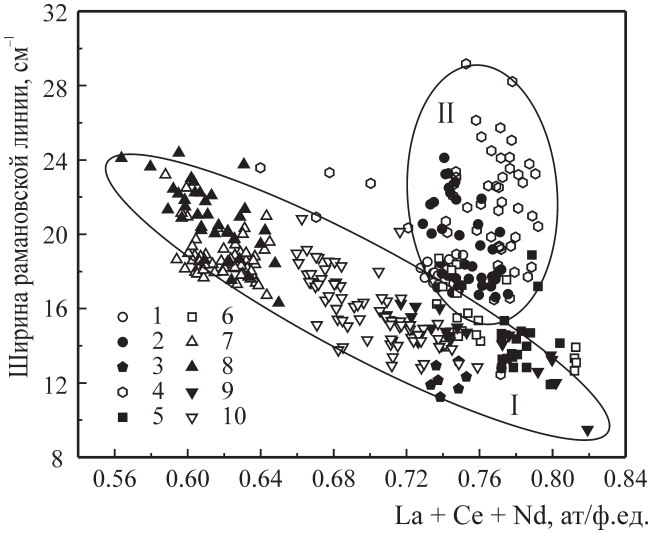

Рис. 5. Соотношение ширины рамановской линии ν_1 и содержания (La + Ce + Nd) в монацитах.

1–2 – зоны пробы К-1366б с пониженным и повышенным содержанием Th, 3–4 – ильмено-вишневогорский метаморфический комплекс (К-340, 193); 5–6 – зоны К-1035 с пониженным и повышенным содержанием U, 7–8 пегматитов Ильменских гор (зоны К-244 с повышенным и пониженным Ca), 9–10 – Адуйского массива (периферийная и центральная зоны Оз-2).
I, II – тренды изменения ν_1 в зависимости от содержания РЗЭ.

В рамках тренда II уширение линий не коррелирует со степенью замещения лантаноидов, причем это реализуется в монацитах с наиболее значимыми нарушениями схем зарядовой компенсации примесей Th (U) из Ильмено-Вишневогорского комплекса и Тараташского массива. Можно предположить, что эти пробы испытали вторичные химические преобразования – выщелачивание элементов, гидратацию и др., вызывающие заметные искажения структуры минерала и, как следствие, уширение рамановских линий. Значительный возраст пробы Тараташского массива в совокупности с высоким содержанием в ней Th и, как следствие, высокой ($27.9\cdot10^{19}$ α-расп/г) дозой автооблучения позволяет предполагать, что радиационный фактор также играет значимую роль в разупорядочении структуры и уширении линии ν_1.

С целью анализа влияния радиации на структуру монацита (на примере пробы Адуйского массива) нами выполнено лабораторное облучение ионами He с энергией 3 МэВ на циклотроне У-120 флюэнсом $5\cdot10^{16}$ ион/см^2; подобное воздействие без учета эффектов термозалечивания должно приводить к дополнительному радиационному повреждению структуры D_{dpa} на величину порядка 0.1 смещ/ат (оценки проведены по соотношению $D_{dpa} = n\cdot F/\rho$, где n – число атомных смещений, вызванных одним ионом на единице длины пробега, F – флюэнс, ρ – атомная плотность). Однако экспериментально роста радиационного повреждения структуры в этой пробе нами не установлено: после облучения рамановские линии не уширяются, а напротив, несколько сужаются (при этом природная доза автооблучения образца Адуйского массива составляет 1.77–2.26 смещ/ат.). Предположено, что при лабораторном облучении реализуется радиационный автоотжиг дефектов и залечивание нарушений с уменьшением степени дефектности матрицы (температура образца во время облучения не превышала 120°C). По-видимому, радиационный отжиг дефектов при облучении α-частицами – характерное свойство фосфатных минералов; аналогичный эффект наблюдался ранее в апатите [27].

Таким образом, в монаците, в отличие от циркона [2], уширение рамановских линий в первую очередь обусловлено структурной неупорядоченностью химической природы, связанной с вхождением примесных элементов (образованием твердых растворов) [11, 21, 22, 32]; радиационное разупорядочение вносит дополнительный вклад. Уширение рамановских линий, вызванное автооблучением и радиационными повреждениями, термочувствительно: оно уменьшается при лабораторном отжиге и рекристаллизации монацита. Разнообразие схем изоморфизма, структурные искажения решетки радиационной природы, возможность термического восстановления структуры в процессе геологической истории, а также фазовый распад при химических и термических воздействиях приводят к сложной зависимости параметров рамановских спектров монацита от его состава, возраста и дозы облучения.

Г. Данные рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. На РФЭ-спектре монацита Адуйского массива фиксируются линии фото- и Оже-электронной эмиссии от P, O, La, Ce, Nd и Th; в синтетических аналогах $CePO_4$, $LaPO_4$ и $NdPO_4$ наблюдаются линии P, O и соответствующего РЗЭ. По интенсивностям линий на спектрах нами выполнена оценка химического состава приповерхностного (толщиной порядка 5 нм) слоя монацита: в нем относительное содержание фосфатов Ce, La, Nd и Th составляет 0.385 : 0.358 : 0.051 : 0.207, что, в целом, согласуется и с микрозондовыми оценками.

Спектры внутренних электронных состояний Ce3*d*-церия в монаците и в синтетическом $CePO_4$ практически не различаются (рис. 6а): они содержат линии $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ с основной и сателлитной составляющими; форма и положение линий однозначно указывают на валентное состояние Ce^{3+}. В $LaPO_4$ линия основного состояния La3$d_{5/2}$ имеет энергию связи 835.2 эВ; высокоэнергетический сателлит – на расстоянии 3.4 эВ (рис. 6б); соотношение интенсивностей линий, энергия связи основного состояния и энергетический сдвиг сателлитной структуры свидетельствуют о валентном состоянии La^{3+}. Для монацита параметры спектра La и Nd подобны таковым

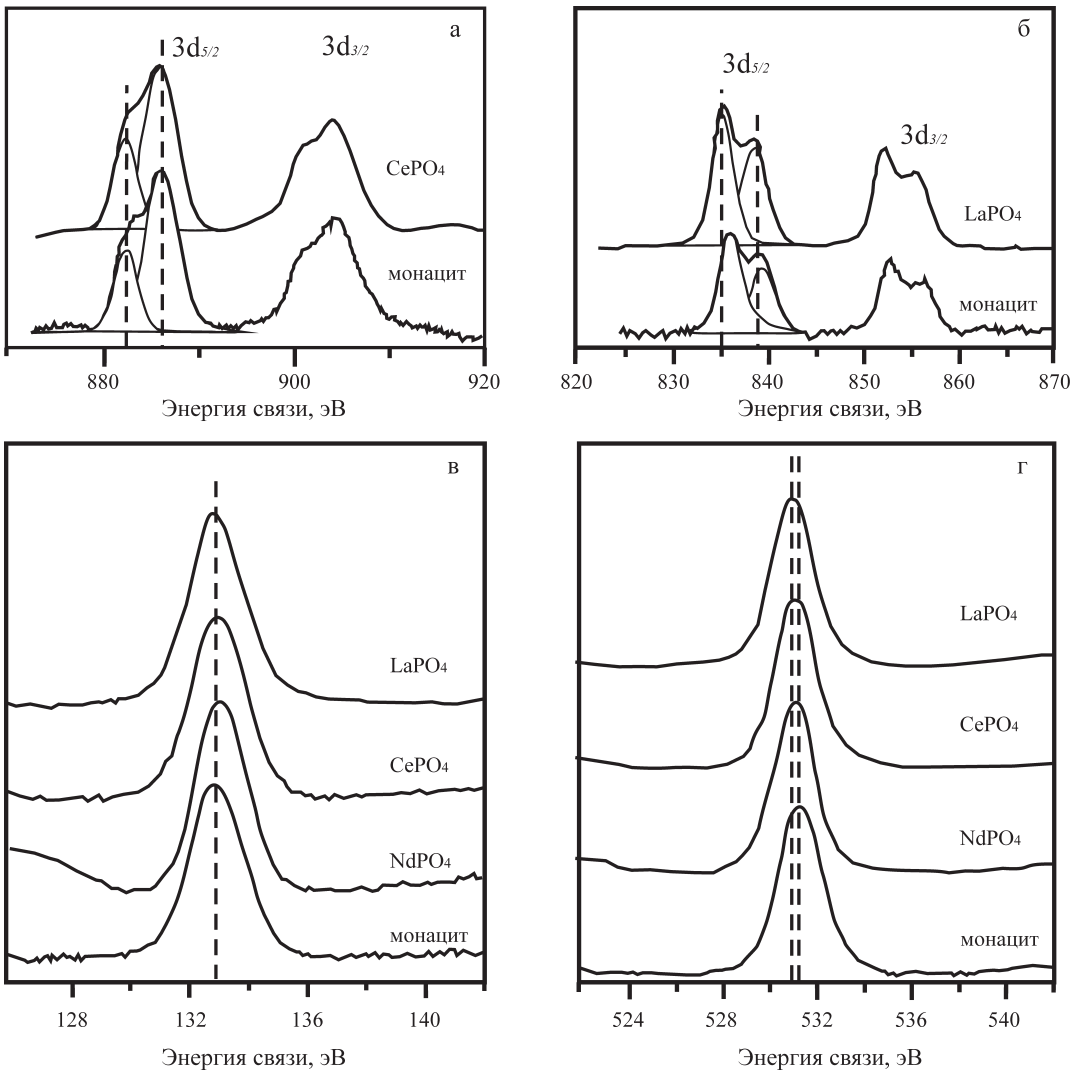

Рис. 6. РФЭ-спектры Ce3*d*-церия (а), La3*d*-лантана (б), P2*p*-фосфора (в) и O1*s*-кислорода (г) в монаците и его синтетических аналогах.

в $LaPO_4$ и $NdPO_4$ за исключением их интегрального сдвига в область более высоких энергий связи на величину 0.7 и 1.5 эВ, соответственно (рис. 6а, б). Спектр Th4*f* в монаците имеет максимум $4f_{7/2}$-уровня при 335.8 эВ; форма спектра свидетельствует о единственном валентном состоянии (Th^{4+}); литературные данные о положении линий Th в монаците и фосфатах Th нам неизвестны; энергия связи Th4*f* в монаците значимо отличается от таковой в ThO_2.

Спектр P2*p*-фосфора в монаците, а также в синтетических аналогах представлен монолинией с энергией связи 133.0 ± 0.1 эВ; $p_{3/2}$- и $p_{1/2}$-состояния не разрешены (рис. 6в). В монаците спектр O1*s*-кислорода также представлен монолинией (рис. 6г), отвечающей состоянию этого элемента в узлах идеальной решетки фосфатной матрицы, при этом монолиния O1*s*-кислорода сдвинута на 0.4 эВ в область более высоких энергий связи, относительно таковой в синтетических аналогах (530.9 ± 0.1 эВ). В целом, спектры O1*s*-кислорода и P2*p*-фосфора в монаците свидетельствуют об отсутствии каких-либо дополнительных кристаллохимических форм этих элементов кроме O^{2-} и P^{5+} в регулярных позициях структуры монацита, т.е. в монаците по РФЭ-спектрам не обнаружено дефектообразования в кислородной подрешетке авторадиационной природы с усложнением формы линии O1s-кислорода и появлением в ней дополнительных составляющих. Заметим, что автооблучение циркона приводит к существенным изменениям РФЭ-спектров O1*s*-кислорода и в меньшей степени – Si2p-кремния (и валентной полосы); это обусловлено образованием кислородных вакансий и увеличением ковалентности межатомных связей в области этих дефектов в цирконе [8]. Формирование вакансий в цирконе отражает начальный этап полимеризации структуры минерала за счет появления цепочечных фрагментов Si–O–Si. Таким образом, кристаллическая решетка монацита в отличие от циркона существенно по-иному “откликает-

ся" на воздействие авторадиации – она не склонна к дефектообразованию (образованию вакансий кислорода) и аморфизации.

Д. Расчетные оценки степени повреждения. Для интерпретации полученных экспериментальных данных по радиационной деструкции минерала нами методом Монте-Карло по программе SRIM [34] выполнено моделирование этого процесса для монацита состава $CePO_4$, стимулированного распадом изотопов $^{238}U \rightarrow ^{234}Th \rightarrow \ldots \rightarrow ^{206}Pb$ и $^{232}Th \rightarrow ^{228}Ra \rightarrow \ldots \rightarrow ^{208}Pb$ при средней энергии α-частиц, возникающих при распаде изотопов ^{238}U (^{232}Th), порядка 5.5 (6.3) МэВ и ядер отдачи – 100 и 115 кэВ, соответственно [15]; при этом, как известно, α-частицы распространяются на существенно большие расстояния, чем тяжелые ядра отдачи. Общее количество вакансионных дефектов в поврежденном слое за счет облучения α-частицами с энергией 5.5 МэВ составляет 120 ат/α-част, что более чем на 25% меньше, чем при аналогичном облучении циркона; при этом глубина проникновения α-частиц в монаците составляет около 17 мкм (в цирконе – порядка 16 мкм). Установлено, что количество атомных смещений, индуцированных α-частицами на порядок меньше, чем число смещений, вызванное ядрами отдачи: 100 смещ/α-част и 1000–2000 смещ/ядр, соответственно. При этом основная доля повреждений, стимулированных α-частицами, приходится на конец их траектории в минерале, а на начальных участках движения их высокая кинетическая энергия расходуется на ионизацию и колебания решетки.

Используя численные оценки величины атомных смещений, возникающих в процессе каждого α-распада, по аналогии с [14], нами определена ожидаемая в предположении о сохранности повреждений в процессе эволюции монацита степень его авторадиационного повреждения D_{dpa}, равная количеству смещений, приходящихся на один атом. Для монацита Адуйского массива эта величина составляет 1.8–2.3 смещ/ат, т.е. значимо превышает 1, что должно означать полную аморфизацию минерала. Для проб К-1366б и 1417 Тараташского массива значения еще выше: 28 и $12 \cdot 10^{19}$ α-расп/г (для монацитов из пегматитов самоцветной полосы Урала, верхнепалеозойских гранитоидов и др. значения D_{dpa} – промежуточные). Различие изученных монацитов по дозе автооблучения в первую очередь является следствием их существенно различного возраста. В целом, модельные оценки противоречат экспериментальным фактам о сохранности и достаточно высокой степени кристалличности решетки, в то время как параметр $D_{dpa} > 1$. Это противоречие обусловлено некорректностью принятого при расчете предположения о сохранности повреждений в процессе эволюции монацита. Необходимо сделать важный с методической точки зрения вывод о том, что локальный радиационный отжиг дефектов в монаците, возникающих при автооблучении, вызывает эффективное залечивание вакансий. Заметим, что аналогичные расчеты величины D_{dpa}, выполненные нами для ряда цирконов различного генезиса и возраста, полностью согласуются с экспериментальными данными и известной трехстадийной (I-III) моделью авторадиационного повреждения его структуры [14, 33]: часть исследованных нами образцов отнесена нами к I стадии повреждения ($0.01 < D_{dpa} < 0.3$), а часть – к началу II ($0.3 < D_{dpa} < 0.5$ смещ/ат); цирконов III стадии повреждения с $D_{dpa} > 0.5$–0.8 смещ/ат нами не встречено. Таким образом, в цирконе, в отличие от монацита, предположение о сохранности повреждений в процессе геологической истории минерала выполняется достаточно строго.

III. Моделирование атомной структуры монацита.

Моделирование атомной структуры монацита $CePO_4$ с примесями U^{4+}, Th^{4+}, Ca^{2+}, Si^{4+} и вакансиями атомов Ce, P и O выполнено с использованием полуэмпирического метода атомистического моделирования по программе GULP [16]. Рассмотрен случай как изолированных гетеровалентных примесей U^{4+}, Th^{4+}, Ca^{2+} и Si^{4+} с нелокальной зарядовой компенсацией при изоморфизме чералитового и хаттонитового типа, так и случай парных дефектов $U^{4+}(Th^{4+})/Ca^{2+}$ и $U^{4+}(Th^{4+})/Si^{4+}$ с локальной зарядовой компенсацией при расположении примесей в полиэдрах, соединенных между собой общими ребрами. В монаците катионы РЗЭ, U, Th, Ca и др. координированы неправильным полиэдром из 9 атомов O; длины всех связей Me–O различны (2.446–2.783 Å для $CePO_4$); в структуре реализуется четыре типа неэквивалентных атомов O1-O4. Изолированные искаженные тетраэдры PO_4 (длина связей 1.530–1.546 Å для $CePO_4$) связывают полиэдры в смешанные цепи в направлении оси *c*. Низкая симметрия структуры (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$) и нерегулярность межатомных расстояний создают предпосылки для "подстраивания" (релаксации) позиций к особенностям примесных катионов – их размеру, заряду, электронному строению, что приводит к высокой изоморфной емкости матрицы монацита [10].

Для всех случаев изоморфных замещений в монаците установлены значительные искажения размеров и формы полиэдров MeO_9 (табл. 3). Наибольшие искажения катионной позиции наблюдаются при $U^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$: в них значения среднеквадратичных отклонений межатомных расстояний S_{Me-O} от таковых в беспримесном кристалле максимальные. Замещения $Si^{4+} \rightarrow P^{5+}$ приводят к существенному (на 0.1 Å) увеличению размеров соответствующего тетраэдра. При этом изменяются и постоянные решетки минерала: в монаците с примеся-

Таблица 3. Расчетные параметры структуры монацита с примесями U^{4+}, Th^{4+}, Ca^{2+}, Si^{4+} и вакансиями атомов Ce, P и O1-O4

N	Тип дефекта	Расчетные параметры структуры							
		$S_{Me} - O$*, Å	ã**, Å	$\tilde{b}$**, Å	$\tilde{c}$**, Å	$S_{P\text{-}Oj}$***, Å			
						O1	O2	O3	O4
Одиночные изолированные примеси									
1	U^{4+}	0.1291	6.732 (–)	6.871 (–)	6.675 (+)	0.021	0.046	0.011	0.026
2	Th^{4+}	0.0882	6.773 (+)	6.915 (+)	6.712 (+)	0.020	0.046	0.019	0.028
3	Ca^{2+}	0.1155	6.776 (+)	6.918 (+)	6.694 (+)	0.016	0.040	0.015	0.023
4	Si^{4+}	–	6.812 (+)	6.469 (–)	6.623 (–)	0.013	0.034	0.006	0.020
Парные примесные дефекты									
5	U^{4+}/Ca^{2+}	0.109/0.098	6.776 (+)	6.873 (-)	6.689 (+)	0.015	0.043	0.011	0.028
6	Th^{4+}/Ca^{2+}	0.070/0.100	6.779 (+)	6.916 (+)	6.696 (+)	0.015	0.043	0.011	0.028
7	U^{4+}/ Si^{4+}	0.136	6.924 (+)	6.658 (+)	6.766 (+)	0.016	0.044	0.013	0.025
Одиночные изолированные вакансии									
8	V_{O1}	–	6.969(+)	7.084(+)	7.012(+)	0.045	0.030	0.025	0.021
9	V_{O2}	–	6.984(+)	7.043(+)	7.002(+)	0.045	0.027	0.024	0.024
10	V_{O3}	–	7.014(+)	7.060(+)	7.021(+)	0.046	0.038	0.021	0.026
11	V_{O4}	–	6.962(+)	7.090(+)	7.013(+)	0.045	0.026	0.025	0.023
12	V_{Ce}	–	6.897(+)	7.021	6.779(+)	0.023	0.068	0.040	0.035
13	V_P	–	6.609(–)	6.684(–)	6.283(–)	0.033	0.048	0.032	0.032
Дивакансии $V_{Ce} + V_O$									
14	$V_{Ce}+V_{O1}$ (2.460 Å)	–	6.768(–)	6.704(+)	6.941(–)	0.005	0.012	0.017	0.023
15	$V_{Ce}+V_{O1}$ (2.527 Å)	–	6.838(+)	6.963(+)	6.701(–)	0.010	0.012	0.006	0.032
16	$V_{Ce}+V_{O2}$ (2.573 Å)	–	6.894(+)	6.724(+)	6.740(–)	0.015	0.036	0.002	0.028
17	$V_{Ce}+V_{O2}$ (2.644 Å)	–	6.998(+)	6.945(–)	6.750(+)	0.019	0.047	0.013	0.026
18	$V_{Ce}+V_{O2}$ (2.776 Å)	–	6.746(–)	6.973(–)	6.297(–)	0.015	0.035	0.013	0.027
19	$V_{Ce}+V_{O3}$ (2.481 Å)	–	6.879(+)	6.880(–)	6.882(+)	0.013	0.013	0.015	0.032
20	$V_{Ce}+V_{O3}$ (2.585 Å)	–	6.835(+)	6.961(–)	6.709(+)	0.016	0.009	0.007	0.019
21	$V_{Ce}+V_{O4}$ (2.455 Å)	–	6.474(–)	7.003(–)	6.650(+)	0.019	0.015	0.008	0.009
22	$V_{Ce}+V_{O4}$ (2.526 Å)	–	6.872(+)	6.940(–)	6.807(+)	0.018	0.010	0.010	0.004

Примечание. * $S_{Me-O} = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta R^i_{Me})^2}{9}}$ – усредненное среднеквадратичное значение отклонения расстояния Me–O_i от регулярного значения Ce–O_i, где Me – примесный катион в позиции Ce и $\Delta R_{Me} = R(Me - O_i) - R(Ce - O_i)$; **знак + (–) означает увеличение (уменьшение) по сравнению с постоянными решетки *a, b, c* регулярной структуры параметров $\tilde{a}$, $\tilde{b}$, $\tilde{c}$ – межатомных расстояний, совпадающих в идеальной решетке с векторами элементарных трансляций; *** $S_{(P-Oj)} = \sqrt{\frac{\sum_i (r_i - r_0)^2}{n}}$ – среднеквадратичные отклонения расстояний P–O_j (j = 1–4) в окружении дефекта от регулярных значений в решетке (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; прочерки в таблице означают, что для указанного дефекта соответствующая характеристика не имеет смысла.

ми Th^{4+} (Ca^{2+}) все они увеличиваются, напротив, в монаците с U^{4+} (Si^{4+}) часть из них увеличивается, а часть уменьшается (табл. 3). Для парного дефекта $U^{4+}(Th^{4+})/Ca^{2+}$ степень искажения полиэдров несколько ниже, а для $U^{4+}(Th^{4+})/ Si^{4+}$ несколько выше, чем для одиночных примесей $U^{4+}(Th^{4+})$ и Ca^{2+} (табл. 3). Энергии связи компонентов парных дефектов U^{4+}/Ca^{2+}, Th^{4+}/Ca^{2+} и U^{4+}/Si^{4+} составляют 0.5, 0.6 и 0.8 эВ, соответственно, что близко по величине к энергии связи парных ксенотимоподобных дефектов Y^{3+}/P^{5+} в цирконе.

Введение в структуру примесных ионов приводит к искажению длин связей P–O в окружающих их тетраэдрах, а также к значительному разупорядочению фосфор-кислородной подрешетки монацита; степень этого разупорядочения можно количественно описть среднеквадратичным отклонением $S_{P–Oj}$ межатомных расстояний от таковых в беспримесном кристалле (табл. 3). Наибольшие значения $S_{P–Oj}$ фиксируются для связи P–O2, т.е. эта связь испытывает максимальную релаксацию при введении примесей, что может быть связано с особенностями координации атомов O2 атомом P и тремя атомами Ce по сравнению с O1, O3, O4, которые окружены P и двумя атомами Ce. Установлено, что искажения структуры фосфор-кислородной подрешетки вокруг примесных ионов $U^{4+}(Th^{4+})$ в монаците превышают таковые для кремне-кислородной подрешетки в цирконе, в частности, для U^{4+} в цирконе $S_{Si\text{-}O} = 0.007$ Å [2], а в монаците $S_{P–O} = 0.011–0.046$ Å. Представляется, что это связано с различным гетеро- и изовалентным характером изоморфизма этих примесей в монаците и цирконе. Полученные модельные результаты позволяют интерпретировать природу значительного

уширения рамановских спектров монацита со сложным химическим составом.

Радиационное повреждение структуры монацита моделировалось образованием изолированных одиночных вакансий (V) атомов Ce, P, O и дивакансий (V_{Ce}+V_O). Установлено (табл. 3), что релаксация структуры вокруг кислородной вакансии V_O в монаците приводит к смещению центрального атома P в тетраэдре по направлению к плоскости трех оставшихся O с образованием пирамиды PO_3; аналогичные результаты получены для кислородной вакансии в цирконе [2]. Структура дефекта PO_3 зависит от типа атома O, который формирует вакансию; минимальный сдвиг атома P из регулярной позиции наблюдается при образовании вакансии атома O2 вследствие особенностей его координации атомом P и тремя атомами Ce. Показано, что вакансии всех структурных типов атомов O1–O4 приводят к увеличению постоянных решетки (табл. 3), причем это увеличение более значимо, чем в монаците с примесями U, Th и др. Степень искажения фосфор-кислородной подрешетки за счет вакансий различных типов атомов O практически одинакова и близка к таковой при введении в решетку примесей U, Th и др.; основной вклад в разупорядочение вносят связи P–O1 (P–O2). Искажения подрешетки монацита в окружении вакансий атомов O превышают таковые для вакансии O в цирконе: значение $S_{P\text{-}Oj}$ = 0.021–0.046 Å в монаците, а в цирконе – $S_{Si–O}$ = 0.014 Å [4]. Установлено, что образование вакансий атомов P и Ce приводит к заметному искажению PO_4-тетраэдров в их ближайшем окружении (табл. 3), причем в наибольшей степени релаксируют связи P–O2, что характерно и при введении примесных атомов в монацит. Напротив, постоянные решетки монацита при образовании вакансий атомов P и Ce практически не изменяются. Значения энергии образования парных дефектов типа вакансия + междоузельный атом (“дефектов по Френкелю”) составляют 8.2, 16.3 и 5.0 эВ для Ce, P и O, соответственно, т.е. вероятность образования вакансий атомов O – наибольшая, а вакансий P – наименьшая, что согласуется с представлениями о фосфоркислородном тетраэдре как жесткой структурной единице в матрице монацита. На основании полученных модельных данных об образовании вакансий нами впервые рассчитаны значения пороговых энергий смещения E_d атомов в монаците, важных характеристик взаимодействия излучения с веществом; для Ce, P и O получены следующие значения E_d: 35.3, 123.7 и 30.7 эВ, соответственно.

Выполнены модельные расчеты дивакансий (V_{Ce} + V_O); анализ релаксации их окружения свидетельствует о значительной перестройке их ближайшего окружения (табл. 3). Отмечено, что образование дивакансии (V_{Ce} + V_{O1}) (2.527 Å) энергетически менее выгодно, чем образование дивакансии (V_{Ce} + V_{O3}), вследствие чего V_{O1} “рекомбинирует” с атомом O3 с образованием более стабильного дефекта V_{Ce}+V_{O3}. В отличие от циркона, в котором релаксация структуры окружения дивакансий приводит к образованию в решетке связей Si–O–Si, отсутствующих в бездефектном кристалле, и полимеризации SiO_4-тетраэдров, в монаците образования фосфорно-кислородных мостиковых связей типа P–O–O и полимеризации PO_4-тетраэдров не фиксирется.

Таким образом, искажение локальной структуры монацита как при радиационных повреждениях с образованием вакансий, так и при наличии примесных атомов (U, Th) во многом подобны. В этом проявляется существенное различие свойств монацита и циркона: в последнем при образовании вакансий атомов возникают более значимые искажения структуры, чем при вхождении примесных ионов. Это различие еще более усиливается для случая природных минералов, что обусловлено разницей в концентрации примесей U (Th): типичное содержание ThO_2 в монаците составляет порядка 2–15 мас. %, а в цирконе содержание UO_2 не превышает 1000 г/т. Кроме того, в монаците, как и в других фосфатах, в процессе автооблучения наряду с образованием вакансий происходит их залечивание; этот эффект фиксируется и при лабораторном α-облучении монацита. Он может приводить к значительному уменьшению концентрации вакансий относительно ожидаемой. В монаците преобладает разупорядочение химической природы; оно выявляется по данным рамановской спектроскопии; радиационное разупорядочение вносит лишь незначительную добавку; последняя может быть выделена при анализе отклика минерала на лабораторный отжиг.

IV. Моделирование электронной структуры монацита.

Моделирование электронной структуры монацита $MePO_4$ (Me=Ce, La, Nd, Sm) выполнено на основе использования кластерного Xα-метода дискретного варьирования – программы Xα-DVM [9] в модели 70-атомных кластеров $(Me_цMe_6P_7O_{56})^{56–}$ с центральными атомами $Me_ц$ ($Me_ц$ = La, Nd) и 137-атомного кластера $(Ce_цCe_6P_{19}O_{111})^{111–}$; детали расчетных процедур описаны в [2]. В кластерах учтены все основные структурные особенности монацита: наличие структурно-неэквивалентных атомов кислорода в фосфорных тетраэдрах PO_4, связь полиэдра MeO_9 с семью тетраэдрами PO_4 (с двумя – общими ребрами, с пятью – вершинами) и общими ребрами с шестью полиэдрами MeO_9.

Закономерности формирования спектра валентных состояний соединений $MePO_4$ похожи и, в целом, аналогичны таковым в оксидах и оксифторидах РЗЭ [3]. Валентная полоса образована 2*s*, 2*p*-подзонами атомов O. К ним примешиваются P 3*s*, 3*p*-орбитали, что отражает эффекты ковалентного связывания ато-

мов P и O. Также в валентной полосе расположены орбитали РЗЭ 5s, 5p, 4f, имеются следы присутствия 6s, 6p (кроме La). Особенности валентной полосы $MePO_4$ связаны, главным образом, с расположением f-состояний РЗЭ. На рис. 7 представлены экспериментальные РФЭ-спектры монацита Адуйского массива и его синтетических аналогов в сопоставлении с парциальными спектрами плотности занятых состояний *O2s,* O2*p*, РЗЭ4*f*, РЗЭ5*p*, доминирующих в спектре валентной полосы. Расчетные данные позволяют провести интерпретацию РФЭ-спектров синтетических образцов, а на этой основе и природного монацита (наиболее отчетливые пики в спектре последнего обозначены как A–F). Наименьший по энергии связи пик A совпадает по энергии с пиком в РФЭ-спектре $CePO_4$ и, как видно из расчета, может быть отнесен на счет вклада 4*f*-состояний Ce и связанных с ним атомов O. Пики B, C, D представляют собой суперпозицию O2*p*-состояний структурно-неэквавалентных атомов O1–4; их энергетическое положение несколько различно в синтетических образцах с разными РЗЭ. Пик E в природном монаците может быть представлен в виде суперпозиции максимумов, наблюдаемых в синтетических аналогах и соответствующих 5*p*-состояниям Ce, La и Nd. Отмечено, что этот пик сдвигается в направлении высоких энергий в ряду $LaPO_4 \rightarrow CePO_4 \rightarrow NdPO_4$. Пик F отвечает O2*s*-состояниям; его положение в спектре природного образца совпадает с положением в спектрах синтетических ортофосфатов; оно практически не зависит от типа РЗЭ.

Характеристики химической связи P–O слабо зависят от типа РЗЭ в монаците; анализ заселенностей перекрывания P3*p*–O2*p* показывает, что ковалентность связи незначительно уменьшается в ряду $LaPO_4 \rightarrow CePO_4 \rightarrow NdPO_4$. Экспериментально слабая зависимость характеристик химической связи от состава монацита подтверждается фактом практически неизменного вида PK_β-линии в РЭ-спектрах синетических фосфатов. Отметим, что, в отличие от циркона [2], в природных монацитах не зарегистрировано и существенных изменений PK_β-линии в радиационно-поврежденных образцах.

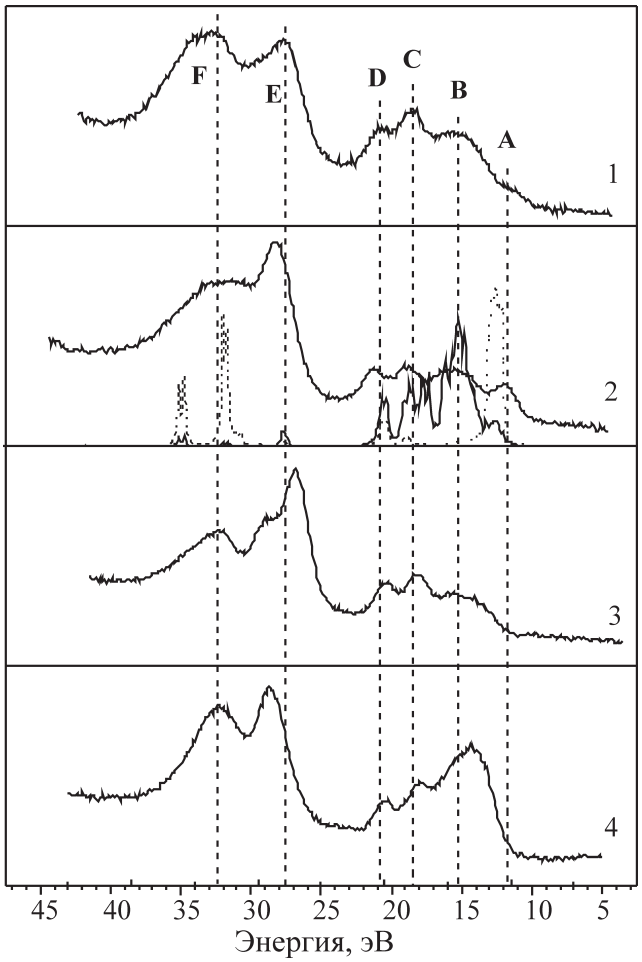

Рис. 7. РФЭ-спектры валентной полосы монацита Адуйского массива (1) и синтетических фосфатов $CePO_4$ (2), $LaPO_4$ (3) и $NdPO_4$ (4) в сопоставлении с парциальными спектрами плотности занятых состояний, доминирующих по интенсивности.

Сплошные линии – O2p, пунктир – O2s, точечная линия – РЗЭ4f, штрих-пунктир – РЗЭ5p.

V. Химическое датирование монацитов Тараташского массива.

Для монацитов К-1366б и 1417 точечные значения возраста лежат в интервалах 1922–1986 и 1795–1969 млн. лет (табл. 1, рис. 8), а средне-взвешенные величины по выборкам из 62 и 95 значений составляют 1947 ± 24 (СКВО = 0.03) и 1906 ± 24 млн. лет (СКВО = 0.08). Значительная дисперсия содержания Th по зернам позволяет достаточно корректно провести изохронные ThO_2*-PbO датировки (рис. 8): для монацита К-1417 значение Th*/Pb возраста составляет 1912 ± 59, а для К-1366б – 1949 ± 89 млн. лет (введение виртуальной точки, обозначенной звездой на рис. 8, в 1.5–2 раза снижает погрешность определения возраста). Представляется, что пониженное значение возраста монацита К-1417 связано с потерями радиогенного Pb, о чем свидетельствует значимое отличие от 1 параметра β в этой пробе. Изохронные Th/Pb–U/Pb датировки вследствие малости дисперсии содержания U по зернам дают только качественные оценки: по координатам средневзвешенных точек линий регрессии на Th/Pb–U/Pb диаграммах возраст проб К-1366б и 1417 оценивается в 1948 ± 15 и 1909 ± 14 млн. лет. Полученные датировки монацитов Тараташского массива, в целом, не противоречат имеющимся изотопным данным [5, 6].

ВЫВОДЫ

Представлены результаты исследований в области микрозондового химического датирования

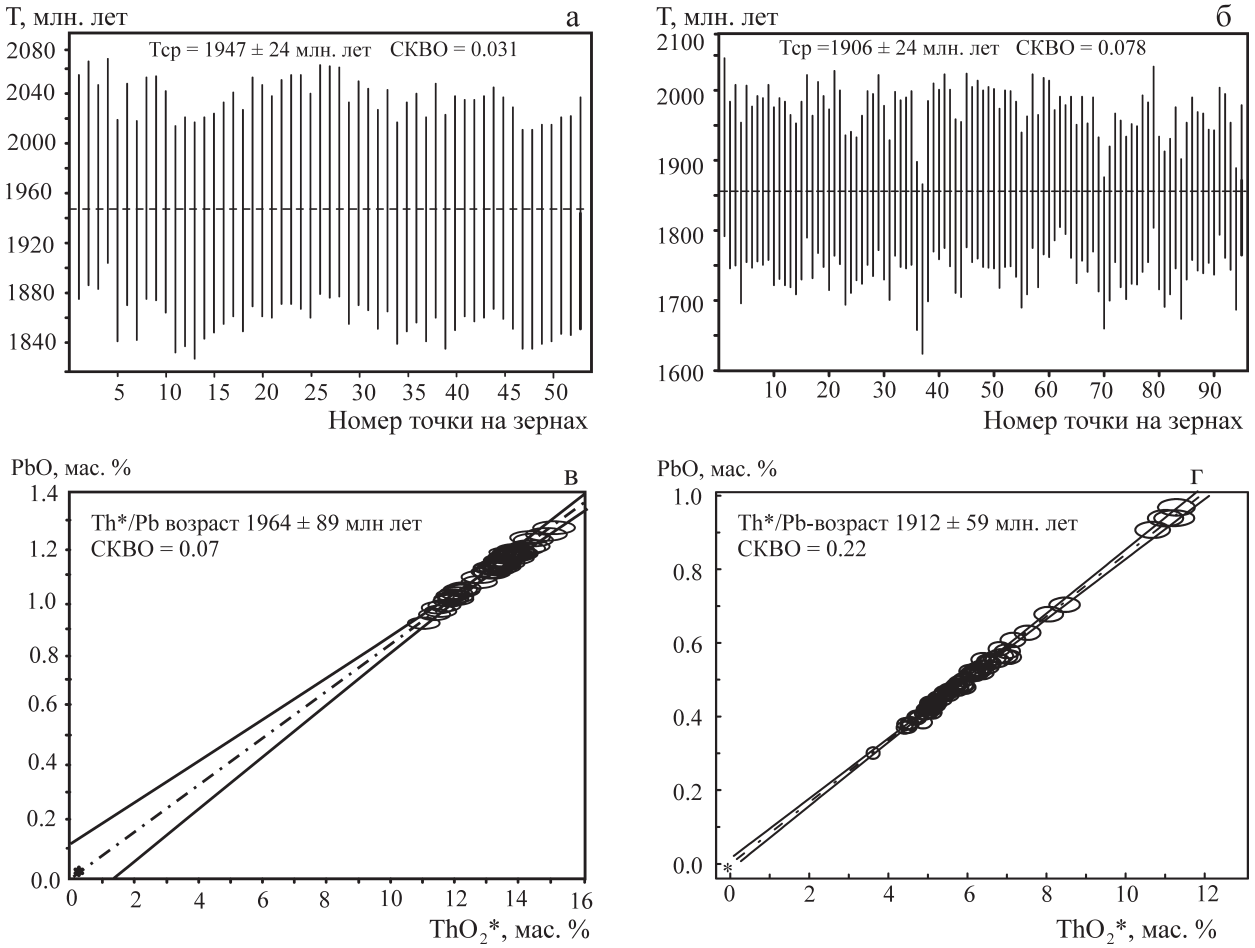

Рис. 8. Вариации значений точечного Th-U-Pbвозраста (а, б) и ThO_2*-PbO-данные (в, г) для монацитов Тараташского массива.

а, в – проба 1366б; б, г – К-1417; эллипс соответствует значению погрешности 2σ, штрих-пунктир – линии регрессии с двумя симметричными гиперболами, фиксирующими погрешности.

U-Th-содержащих минералов; на примере ряда уральских монацитов рассмотрены особенности их кристаллохимии и радиационного разупорядочения. Показано, что изучение состава, зональности, изоморфизма и спектроскопических свойств монацитов – необходимые этапы, предшествующие химическому датированию минералов и создающие основу для выявления возрастной гетерогенности зерен; в ряде случаев они позволяют констатировать факт вторичных преобразований минералов с отбраковкой части аналитических данных для повышения корректности определения возраста.

Представляется, что классический метод химического датирования в микрозондовом варианте и сегодня не утратил своей перспективности на фоне широко используемых изотопных подходов как первичный и низкозатратный экспресс-метод. Это связано с использованием современных микрозондов высокой чувствительности, а также сопоставительных схем расчета возраста, в том числе и изохронного, в сочетании с изучением кристаллохимии минералов и термо-радиационных повреждений их структуры. Актуальны работы по датированию минералов с низким содержанием U и Th (циркон и др.).

Авторы признательны А.А. Краснобаеву за пробы монацитов Тараташского массива, предоставленные для исследования.

Работа выполнена в рамках федеральной программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (контракт № 02.740.11.0727), а также программы Президиума РАН 23 (проект № 12-П-5-1020), междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-235-2063 и при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00035 и гранта молодых ученых УрО РАН № 11-5-НП-307.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В.* Моделирование временной эволюции U-Th-Pb-системы как основа для химического микрозон-

дового датирования минералов-концентраторов урана и тория // Докл. АН. 2011. Т. 437, № 4. С. 526–529.
2. *Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В.* Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования / Отв. ред. Н.П. Юшкин. Екатеринбург: 2011. 340 с.
3. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л.* Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
4. *Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. и др.* Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон–коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // Ежегодник-2008. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 156. Екатеринбург, 2009. С. 303–311.
5. *Краснобаев А.А.* Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.
6. *Ленных В.И.* Метаморфические комплексы западного склона Урала // Доордовикская история Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 3–40.
7. *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.
8. *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.
9. *Averill F.V., Ellis D.E.* An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to FeCl4J // Chem. Phys., 1977. V. 59. P. 6412–6418.
10. *Boatner L.A.* Sinthesis, structure and properties of monazite, pretulite and xenotime // Phosphates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. V. 48. P. 87–122.
11. *Bregiroux D., Terra O., Audubert F. et al.* Solid state synthesis of monazite-type compounds containing tetravalent elements // Inorg. Chem. 2007. V. 46, № 24. P. 10372–10382.
12. *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.
13. *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.
14. *Ewing R.C., Meldrum A., Wang L. et al.* Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 387–425.
15. *Fireston R.B., Shirley V.S., Baglin C.M. et al.* Table of isotopes. 8-th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 3168 p.
16. *Gale J.D., Rohl A.L.* The General Utility Lattice Program // Mol. Simul., 2003. V. 29. P. 291.
17. *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.
18. *Montel J.-M., Foret S., Veschambre M. et al.* Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol. 1996. V. 131. P. 37–53.
19. *Nasdala L., Ruschel, K., Rhede, D. et al.* Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Østfold, Norway // 2010. Chimia. V. 64. P.705–711.
20. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // Amer. Miner. 1995. V. 80. P. 21–26.
21. *Podor R.* Raman spectra of the actinide-bearing monazites // Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. P. 1353–1360.
22. *Podor R., Cuney M.* Experimental study of Th-bearing $LaPO_4$ (780°C, 200 MPa): Implications for monazite and actinide orthophosphate stability // Amer. Miner. 1997. V. 82. P. 765–771.
23. Reviews in mineralogy and geochemistry. Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance / Eds.: M.L. Kohn, J. Rakovan, J.M. Hughes. Mineralogical society of America. 2002. V. 48. 742 p.
24. *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.
25. *Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M. et al.* Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite // Chem. Geol. 2002. V. 191. P. 165–181.
26. *Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsch A., Scharer U.* Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68, № 11. P. 2517–2527.
27. *Soulet S., Carpena J., Chaumont J. et al.* Simulation of the α-annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: Influence of the silicate/phosphate ratio and of the OH/F substitution // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2001. V 184. P. 383–390.
28. *Spear F.S., Pyle J.M.* Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // Rev. Mineral. Geochem. 2002. V. 48. P. 293–335.
29. *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. Metamorph. Geol. 1998. V. 16. P. 23–37.
30. *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.
31. *Suzuki K., Kato T.* CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // Gondwana Research. 2008. V. 14. P. 569–586.
32. *Terra O., Dacheux N., Clavier N. et al.* Preparation of Optimized Uranium and Thorium Bearing Brabantite or Monazite/Brabantite Solid Solutions // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. V. 91, № 11. P. 3673–3682.
33. *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.
34. *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.

Рецензент Н.П. Юшкин

Monazite spectroscopy and physics: the usage state and prospects for Urals geochronology problems

S. L. Votyakov*, Y. V. Shchapova* V. V. Khiller*, N. S. Vinogradova*, S. P. Glavatskih*, A. V. Porotnikov*, O. L. Galahova*, E. G. Vovkotrub, V. N. Strekalovskii**, A. L. Ivanovskii***, M. V.Kuznetsov***, M. V. Ryzhkov***, E. V. Shalaeva*****

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS*
***Institute of High-Temperature Electrochemistry, Urals Branch of RAS*
****Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS*

The results of microprobe chemical dating of U-Th-bearing minerals are summed up. The analysis of crystal-chemistry features and radiation disordering for some monazites from the Urals is carried out. It is shown that the investigation of composition, zonality, isomorphism and spectroscopic properties is the necessary base for the subsequent chemical dating of minerals. Sometimes it allows to recognize a fact of secondary alteration and to improve the accuracy of the dating procedure. As such, it is considered that the classical microprobe chemical dating method is still relevant above popular isotopic technics as a primary and inexpensive express method.

Key words: *chemical dating,* U-Th-*bearing minerals, spectroscopy, monazite*