

ХИМИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ДАТИРОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ-КОНЦЕНТРАТОРОВ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

© 2010 г. С. Л. Вотьяков, В. В. Хиллер, Ю. В. Щапова, А. В. Поротников

Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7
E-mail: votyakov@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 06.07.2010 г.

Работа посвящена развитию и совершенствованию методики химического микрозондового датирования минералов-концентраторов радиоактивных элементов – широко известной за рубежом методики CHIME (**chemical Th-U-total Pb isochron method**). Реализован комплексный подход, включающий решение ряда методических аналитических, математических и кристаллохимических задач. С целью повышения воспроизводимости данных и снижения погрешности определения состава минералов-геохронометров (монацита, уранинита, торита и ториянита) рассмотрены методические вопросы проведения их микрозондового анализа (оптимизация времени набора импульсов на аналитических пиках U, Th и Pb, учет поправок на влияние матрицы и др.). На основе вычислительного эксперимента по моделированию поведения временной эволюции модельной статистической U-Th-Pb-системы при варьировании всех ее основных характеристик (начального содержания и соотношения U и Th, их среднеквадратичных отклонений, наличия нерадиогенного и потерь радиогенного Pb – степени конкордантности-дискордантности системы, количества ее статистических реализаций и др.) детально исследована процедура датировки в рамках четырех альтернативных подходов; проанализированы проблемы повышения объективности анализа с возможностью отбраковки недостоверных результатов, сформулированы условия, при которых могут быть получены корректные возрастные определения. Показано, что для корректной датировки необходим комплексный подход, включающий использование нескольких различных методов обсчета, и сравнение получаемых возрастов. Развитые математические подходы для получения, обработки и анализа химических данных использованы при изучении ряда Th-U-минералов (монацитов, уранинитов, торитов и ториянитов) из различных геологических объектов Урала и прилегающих территорий: выполнено их элементное картирование, изучен химический состав в выделенных точках, проведены расчеты возрастов. С целью повышения объективности методики изохронного химического датирования и возможности отбраковки недостоверных результатов исследованы кристаллохимические особенности минерала-геохронометра монацита (на примере пробы из гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал): выполнен детальный анализ зональности в распределении элементов, рассмотрены схемы гетеровалентного изоморфизма катионов Th и U (чералитовый и хаттонитовый), а также вопросы замкнутости Th-U-Pb-системы минерала.

Ключевые слова: монацит, уранинит, химическое микрозондовое датирование, элементное картирование, кристаллохимия, изоморфизм, вычислительный эксперимент.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с развитием техники электронного микрозондового анализа и созданием программ численного обсчета аналитических данных получил новый импульс в своем развитии метод изохронного химического датирования U-Th-Pb-содержащих минералов – монацита, ксеноти-ма, сфена и др., известный в зарубежной литературе как метод CHIME (**chemical Th-U-total Pb isochron method**). Возрастающая популярность метода, на что указывает рост числа соответствующих публикаций, обусловлена его простотой, доступностью и низкой себестоимостью единичного анализа. В работах нескольких групп из Франции, Японии, Германии и США метод активно используется

для датировки различных геологических объектов; в России известны лишь единичные публикации по данной проблематике [1]. Теоретическое обоснование методики CHIME приведено в работах [24, 30]; при этом неоднократно отмечалась удовлетворительная сходимость результатов химического датирования с изотопными данными (см. например, [11, 31]). Однако, несмотря на более чем пятнадцатилетнюю историю современного развития метода CHIME, и в настоящее время остаются нерешенными три основные группы проблем. Первая связана с его аппаратурной реализацией, пробоподготовкой, выбором стандартов и др. (см., например, [19]). Большой проблемой при датировании остается высокая погрешность определения возраста, достигающая ± 45 млн. лет для объектов с возрастом от 0.3

до 3 млрд. лет [8], а также проблема воспроизводимости данных. Все это создает трудности при петрогенетической интерпретации получаемых результатов, а в ряде случаев – полную невозможность их использования; заметим, что при оценке возраста в 300 млн. лет, погрешность определения в ± 45 млн. лет представляется совершенно неудовлетворительной. Высокая неоднозначность (и погрешность) определения возраста возникает из-за низкой точности определения на микрозонде Pb (и в меньшей степени Th и U). **Заметим, что в монаците, сфене и других U-Th-Pb-минералах даже при относительно высоких содержаниях этих элементов (PbO до 3–4, ThO₂ до 14, UO₂ до 25 мас. %) погрешность составляет не ниже 1, 0.3 и 0.5 отн. %, соответственно.** Кроме того, ряд минералов (пирохлор, монацит, ксенотим и др.) отличаются сложным переменным составом, а в ряде случаев – достаточно низким содержанием Pb, сопоставимым с пределом обнаружения этого элемента на микроанализаторе. Вследствие этого для каждого минерала приходится подбирать “индивидуальные” условия анализа, а также увеличивать продолжительность их единичного определения, что приводит к выгоранию под пучком поверхности образца и искажению аналитических данных. В некоторых случаях зерна минералов не превышают 5–10 мкм, что не допускает проведения параллельных измерений.

Вторая группа проблем, возникающих при датировании, связана с выбором схемы обсчета экспериментальных данных. На сегодня реализованы четыре основных альтернативных расчетных метода: датирование из единичного анализа в точке [24], из Me^* -Pb-изохроны (здесь $Me^* = Th^*$ и U^* – некоторые “модифицированные” содержания этих элементов [30]), из расчета U/Pb и Th/Pb-возрастов с использованием представления аналитических данных в трехмерном Th-U-Pb-пространстве [25] или на упрощенной двумерной Th/Pb-U/Pb-изохронной диаграмме без поправки на нерадиогенный Pb [8]. Ранее неоднократно предпринимались попытки решить проблему несовпадения датировок при разных обсчетах аналитических данных (см., например [8]) на основе анализа экспериментальных результатов для U-Th-минералов из различных геологических объектов – магматических, метаморфических и других типов пород. Однако при этом решались лишь отдельные частные вопросы несогласованности датировок по некоторым конкретным пробам. Представляется, что этот подход, основанный на переборе случайных образцов с неопределенной временной эволюцией их U-Th-Pb-системы, лишь в отдельных случаях датированных по изотопным данным, носит частный характер и малопродуктивен в силу того, что он не может исчерпать все возможные случаи привноса-потери свинца, смешения разновозрастных подсистем и др. Общее решение задачи остается открытым. Представляется

перспективным использовать для ее решения анализ временной эволюции некой модельной статистической U-Th-Pb-системы.

Третья группа проблем связана с анализом замкнутости изотопной U-Th-Pb-системы минералов и исследованием кристаллохимии этих ионов как основы для обоснования и геологической интерпретации датировок. В этом направлении еще предстоит решить многие задачи, сделаны лишь самые первые шаги, причем внимание сосредоточено, в основном, на одном минерале-геохронометре – монаците (LREE)PO₄, здесь LREE – преимущественно легкие трехвалентные лантаноиды Ce, La, Nd, Pr: для него изучены особенности гетеровалентного изоморфизма четырехвалентных катионов U и Th, показано существование двух типов замещения (чералитового и хаттонитового) показано, что искажение или полная “переустановка” U-Th-Pb-системы минерала под действием внешних воздействий (температура, давление, химические реакции, радиационное повреждение), в принципе, могут быть диагностированы по особенностям состава, кристаллохимии и текстуры микрокристаллов (см. [28, 29, 31, 32]). Нарушения замкнутости U-Th-Pb-системы или ее полная переустановка, приводящие к дискордантности возраста монацита, могут происходить вследствие как диффузионных потерь радиогенного Pb, так и рекристаллизации минерала или его растворения-осаждения. Роль диффузионного механизма (термически активированных “прыжков” ионов Pb между вакансиями) обычно оценивается в рамках понятия “температуры закрытия” системы, определяемой как “температура изотопной системы в момент времени, соответствующий ее измеряемому возрасту” [12] или как “температура, при которой диффузия уменьшается настолько, что ее вклад не может быть обнаружен при заданном разрешении аналитического метода” [32]. В данном подходе эта температура – функция энергии активации и частотного фактора диффузии, скорости охлаждения, геометрической формы кристалла и диффузионной длины, в частности, для зерен монацита размером 10–100 мкм температура закрытия оценивается в 720–750°C при скорости охлаждения 20°/млн. лет [10]. Имеются экспериментальные данные [5–7, 15, 22] для коэффициентов диффузии Pb, а также Th и PЗЭ; показано, что диффузионные изменения состава фиксируются только после продолжительной выдержки при температуре не ниже 800°C, что свидетельствует о малой величине диффузионного вклада в нарушение замкнутости системы. Этот вывод согласуется с существованием резких, не измененных диффузией, зонных границ в монацитах (даже высокотемпературных), а также с сохранностью древних возрастов у метаморфических проб [32]. При температурах, меньших температуры закрытия, нарушение замкнутости U-Th-Pb-системы возможно при ре-

кристаллизации или при растворении-осаждении монацита, протекающих уже при 350–550°C [29]. Экспериментально показано [27], что растворение-осаждение монацита во флюидах различного состава приводит к изменению содержания **Pb на периферии кристаллов**, при этом, на его поверхности происходит рост новых фаз, обогащенных нерадио-огенным **Pb, в результате чего для таких проб ха-**рактерны дискордантные датировки с завышением возраста. Таким образом, если первичный **Pb со-**храняется в решетке монацита при рекристаллизации или заново входит в нее, то датировки дают возраст рекристаллизационного события, превышающий реальный возраст. Напротив, если **Pb удаляет-**ся из решетки и не входит в структуру рекристаллизованного монацита, то изотопная система полностью переустанавливается, и измеренный возраст данной области кристалла соответствует возрасту его преобразования.

Подводя итоги, следует констатировать, что и в настоящее время актуальны исследования по анализу различных вкладов в погрешность определения возраста, по решению вопросов, связанных с повышением воспроизводимости данных, объективности их анализа с возможностью отбраковки недостоверных результатов. Представляется перспективным использование для этой цели не только экспериментальных микрозондовых данных по разным минералам, но и вычислительного эксперимента по моделированию поведения статистической конкордантной-дискордантной U-Th-Pb-системы минералов во времени с последующим расчетом ее возраста и погрешности его определения, основанного на полученных моделированием концентрациях U, Th и Pb.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является развитие методики химического микрозондового датирования минералов-концентраторов радиоактивных элементов. Для достижения поставленной цели реализован комплексный подход, включающий решение следующих задач:

совершенствование аналитической процедуры микрозондового анализа минералов, повышение воспроизводимости данных;

развитие математических подходов для обработки аналитических геохронологических данных на основе вычислительного эксперимента по моделированию поведения временной эволюции модельной статистической U-Th-Pb-системы при варьировании всех ее основных характеристик (начального содержания и соотношения U и Th, их среднеквадратичных отклонений, наличия нерадиоогенного и потерь радиоогенного Pb, количества статистических реализаций системы и др.);

изучение особенностей кристаллохимии и изоморфизма ионов U и Th в структуре монацита; по-

вышение объективности методики изохронного химического датирования с возможностью отбраковки недостоверных результатов;

приложение результатов для датирования минералов-концентраторов U и Th (на примере проб из ряда геологических объектов Урала и прилегающих территорий).

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ И МИНЕРАЛЫ

Исследованы U-Th-минералы (монацит, уранинит, торит, торианит) из различных геологических объектов Урала и прилегающих территорий – магматических, метаморфических и других типов пород. Проанализированы крупные зерна (размером до 0.6 см) монацитов-(Ce) из гранитных пегматитов Адуйского массива (проба В.А. Губина) и обрамления Ильменогорского щелочного массива (пробы В.А. и В.И. Поповых из копи 244 и Блюмовской копи № 50, их детальное минералогическое описание приведено в [2]). Изучены ураниниты и монациты из гранитоидов Первомайского, Суондуского и Джабыкского массивов (пробы Т.А. Осиповой); ураниниты из гранитоидов доюрского фундамента Западной Сибири (пробы К.С. Иванова), а также из кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского месторождения (пробы В.В. Мурзина). В изученных геологических объектах минералы слагают мелкие индивиды размером до 5–10 мкм и образуют акцессорную вкрапленность. Исследован торит из гранитоидов доюрского фундамента Западной Сибири (пробы К.С. Иванова); минерал отмечается в виде акцессорной вкрапленности зерен размером до 50 мкм, причем большая часть проб метамиктна, нами изучались только “свежие” ториты. Изучены торианиты из карбонатитоподобных пород доломитового состава Карабашского гипербазитового массива (пробы Ю.В. Ерохина); они слагают мелкую вкрапленность размером не более 10–15 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Анализ химического состава минералов выполнен на микроанализаторе SX 100 (Сатеса) на пяти волновых спектрометрах при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе поглощенных электронов на цилиндре Фарадея 250 нА; угол отбора рентгеновского излучения волновыми спектрометрами – 40°; диаметр пучка электронов, сфокусированных на образце – 2 мкм; среда – вакуум (10–5 Па).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

I. Математические подходы для обработки аналитических геохронологических данных

Временная эволюция модельной U-Th-Pb-системы. В настоящей работе предпринята попыт-

ка решить проблемы согласования подходов для обработки аналитических данных, их совершенствования и формулировки более строгих ограничений по их применимости на основе вычислительного эксперимента по моделированию поведения временной эволюции некой модельной статистической U-Th-Pb-системы при варьировании всех ее основных характеристик: возраста (T_m), начального содержания и соотношения U и Th, их среднеквадратичных отклонений (СКО), имитирующих неоднородность состава минерала по U-Th, наличия нерадиогенного ($PbO^n \neq 0$) и потерь радиогенного Pb, в том числе непропорциональных для двух изотопных систем (^{208}Pb и ^{207}Pb - ^{206}Pb), а также количества статистических реализаций системы (N), имитирующих число микрозондовых определений состава минерала. Процедура моделирования возрастной эволюции U-Th-Pb-системы включала два этапа. На первом этапе принимались некие произвольные значения для начальных содержаний UO_2^n , ThO_2^n , PbO^n и их СКО в системе, причем рассматривался случай как высокоурановой ($ThO_2^n \ll UO_2^n$), так и высокоторийевой ($UO_2^n \ll ThO_2^n$) и с нерадиогенным свинцом ($PbO^n \neq 0$). Далее в соответствии с уравнениями радиационного распада изотопов рассчитывались конечные содержания PbO^k , UO_2^k и ThO_2^k при некоторых фиксированных (модельных) значениях возраста $t = T_m$, которые принимались равными 50, 100, 200 млн. лет и т.д. для обеих U-Pb- и Th-Pb-подсистем:

$$Pb^k = Pb_{\text{нерад}} + ^{208}Pb + ^{207}Pb + ^{206}Pb = Pb_{\text{нерад}} + ^{232}Th \times (exp \lambda_{232}t - 1) + ^{235}U \times (exp \lambda_{235}t - 1) + ^{238}U \times (exp \lambda_{238}t - 1),$$

$$Pb_{\text{нерад}} = ^{204}Pb + ^{208}Pb + ^{207}Pb + ^{206}Pb,$$

$$^{232}ThO_2^k = ^{232}ThO_2^n \exp(-\lambda_{232}t), \quad ^{235}UO_2^k + ^{238}UO_2^k = ^{235}UO_2^n \exp(-\lambda_{235}t) + ^{238}UO_2^n \exp(-\lambda_{238}t),$$

здесь $\lambda_{232}, \lambda_{235}, \lambda_{238}$ – константы радиоактивного распада изотопов U и Th. Заметим, что при СКО (U, Th) = 5–30% как начальные отношения этих элементов, так и конечные – в момент времени T_m , не фиксированы для различных реализаций системы, поскольку они существенно “размыты” статистикой. Далее учитывалась погрешность определения конечных содержаний $\Delta U/U$, $\Delta Th/Th$ и $\Delta Pb/Pb$, которая, как правило, принималась лежащей в интервале 1–10%, что стандартно реализуется при микрозондовом анализе **U-Th-минералов различного возраста** и с различным содержанием радиоактивных элементов. Таким образом моделировалась некая статистическая реализация (выборка) конкордантных (изохронных) данных. На рис. 1а представлена типичная графическая визуализация “распределения” содержания элементов тория и урана на XY-плоскости в квадрате 10×10 точек для ста реализаций модельной высокоторийевой системы с возрастом $T_m = 200$ млн. лет; видно, что реализуется чисто статистическая выборка (случай корреляции содержаний радиоактивных элементов U и Th нами не рассматривался).

Дискордантные данные моделировались двояко: либо простейшим сложением двух и более близких конкордантных (изохронных) данных (случай смешения микрозондовых данных по двум разновозрастным зонам кристаллов; в качестве примера принимались следующие значения возрастов $T_m^{1,2} = 185$ и $195, 180$ и 200 млн. лет и т.д.), либо моделированием в системе одноактных потерь радиоактивного свинца, в том числе непропорциональных для ^{208}Pb и ^{207}Pb - ^{206}Pb (имитация их диффузии из кристалла или его отдельных зон при температурах выше закрытия U-Pb и/или Th-Pb-подсистемы). Случай добавки или потери материнских изотопов U и Th нами не рассматривался. Заметим, что в различных кристаллических структурах минералов радиационно-стимулированная диффузия изотопа ^{208}Pb – продукта распада ^{232}Th может отличаться от таковой для ^{207}Pb и ^{206}Pb – продуктов распада ^{235}U и ^{238}U [3], что и вызывает проявление дискордантных данных (см., например, [8], где отмечается наличие двух типов **Pb, полученных в результате радиоактивного распада U и Th**). В “диффузионном приближении” в рамках закона Фика потери элемента в системе (в каждой точке минерала) пропорциональны его локальному содержанию в ней: $PbO_d^k = \alpha \times PbO^k$, где α – некоторый параметр, меньший единицы, а индекс “д” соответствует диффузионно-контролируемой концентрации свинца. Заметим, что имеющиеся экспериментальные данные о неравенстве U/Pb и Th/Pb-возрастов указывают на то, что изотопные U-Pb (и/или Th-Pb) подсистемы не оставались закрытыми, т.е. в диффузионной модели $\alpha(^{208}Pb) \neq \alpha(^{207}Pb, ^{206}Pb)$.

На втором этапе по содержаниям элементов UO_2^k , ThO_2^k и PbO^k (или PbO_d^k), соответствующим времени эволюции T_m и “определенным” с некоторыми (1–10%) погрешностями, рассчитывался возраст системы $T_p \pm \Delta T_p$ (индекс “p” соответствует расчетному возрасту) с использованием четырех различных подходов: во-первых, из единичной статистической реализации системы – значений ThO_2^k , UO_2^k и PbO^k , следуя [23] (далее возраст $T_p^{U-Th-Pb}$), во-вторых, с использованием представления аналитических данных в трехмерном Th-U-Pb-пространстве 5 [25] (далее возраста $T_p^{3d-U-Pb}$ и $T_p^{3d-Th-Pb}$), а также из двух типов модельных изохрон, получаемых на диаграммах Th/Pb vs. U/Pb, следуя [8] (далее T_p^{U-Pb} и T_p^{Th-Pb}) и $MeO_2^* \text{ vs. } PbO$ ($Me = Th$ или U), следуя [31] (далее T_p^{U*-Pb} и T_p^{Th*-Pb} , где ThO_2^* – некоторое “модифицированное” содержание, равное $(ThO_2 + UO_2^{экр})$, а $UO_2^{экр}$ – содержание U, пересчитанное в эквивалентное содержание Th, которое могло бы “произвести” то же количество Pb за время жизни системы при равенстве U/Pb и Th/Pb-возрастов; $UO_2^* = UO_2 + ThO_2^{экр}$). Заметим, что **Me*-Pb-изохронный подход справедлив при условии фиксированного содержания нерадиогенного Pb в любой произвольной точке минерала** (что до-

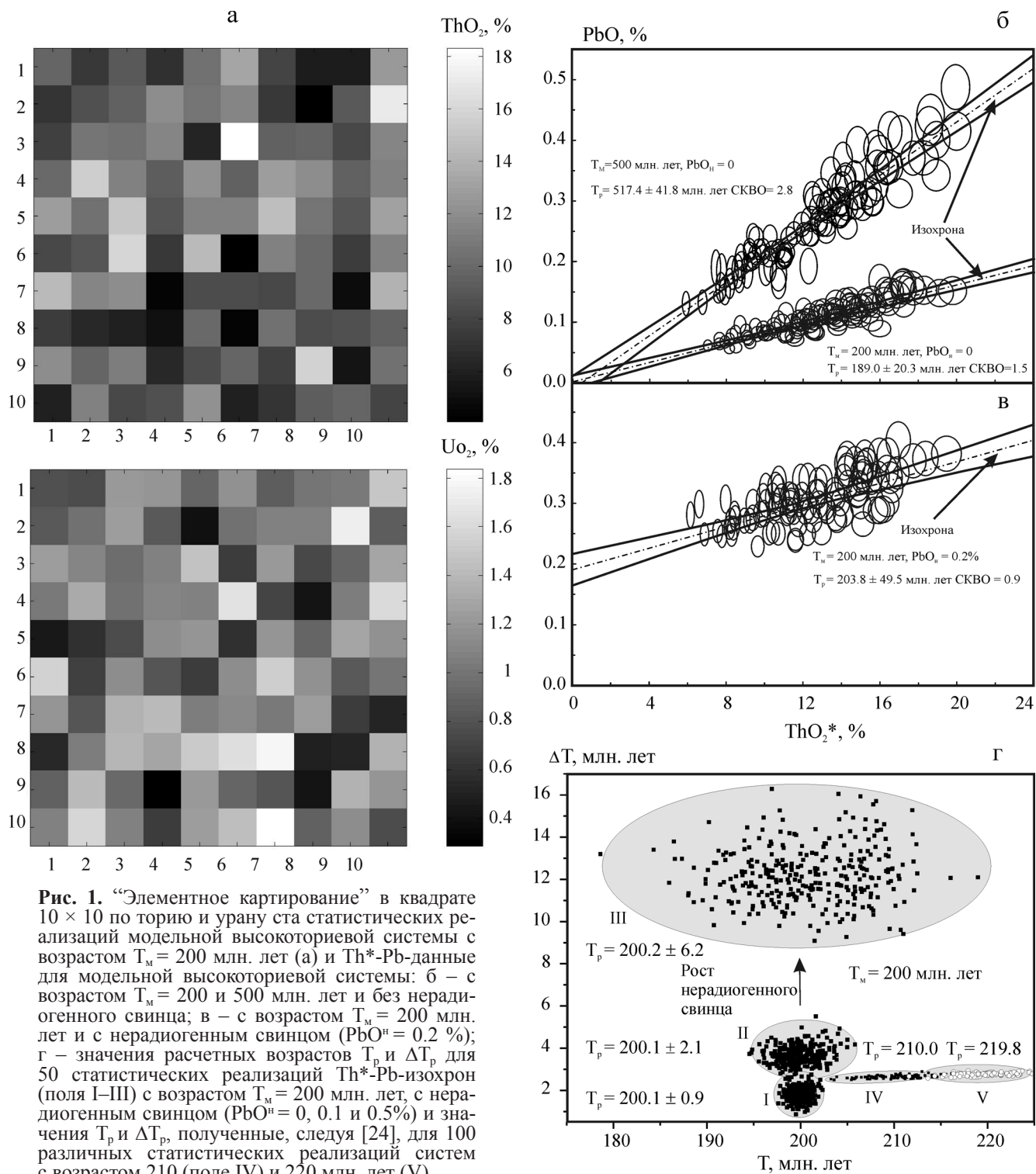


Рис. 1. “Элементное картирование” в квадрате 10×10 по торию и урану ста статистических реализаций модельной высокотермической системы с возрастом $T_m = 200$ млн. лет (а) и Th*-Pb-данные для модельной высокотермической системы: б – с возрастом $T_m = 200$ и 500 млн. лет и без нерадио-генного свинца; в – с возрастом $T_m = 200$ млн. лет и с нерадио-генным свинцом ($PbO_n = 0.2\%$); г – значения расчетных возрастов T_p и ΔT_p для 50 статистических реализаций Th*-Pb-изохрон (поля I–III) с возрастом $T_m = 200$ млн. лет, с нерадио-генным свинцом ($PbO_n = 0, 0.1$ и 0.5%) и значения T_p и ΔT_p , полученные, следуя [24], для 100 различных статистических реализаций систем с возрастом 210 (поле IV) и 220 млн. лет (V).

Содержание $UO_2^n = 1$, $ThO_2^n = 10\%$; СКВО $UO_2^n = ThO_2^n = PbO^n = 30\%$; относительная погрешность измерения $\Delta Th/Th = \Delta U/U = 3$, $\Delta Pb/Pb = 10\%$ (а–в) и $\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$ (г); $N = 100$. Здесь и на рис. 3, 7, 8 эллипс соответствует значению ошибки 2σ , штрих-пунктиром обозначены линии регрессии (изохроны) с двумя симметричными гиперболами, фиксирующими ошибки.

статочны спорно); как правило, он применяется в двух предельных случаях – высокотермической и высокоурановой системы. При расчетах возраста $T_p \pm \Delta T_p$ и среднеквадратичных взвешенных отклонений (СКВО) использовались как хорошо известные программы Isoplot 3.66 [17, 18, 21], так и оригинальная программа¹, в основу которой положен алгоритм ортогональной регрессии Йорка [34], а не традиционный метод наименьших квадратов. Заметим, что в программе фирмы Самеса выражение для определения погрешности имеет следующий вид:

$$\Delta T_p = \{ \Delta Pb + 208/232 \times (\exp \lambda_{232} t - 1) \times \Delta Th + \{ 0.9928 \times 206/238 \times (\exp \lambda_{238} t - 1) + 0.0072 \times 207/235 \times (\exp \lambda_{235} t - 1) \} \times \Delta U \} / \{ 208/232 \times Th \times \lambda_{232} \times \exp \lambda_{232} t + 206/238 \times U \times 0.9928 \lambda_{238} \times \exp \lambda_{238} t + 0.0072 \times U \times 0.0072 \lambda_{235} \times \exp \lambda_{235} t \},$$

где ΔU , ΔTh и ΔPb – погрешности определения содержаний U , Th и Pb .

В качестве показателя корректности датировки системы нами предложен параметр δ , равный относительному различию ее модельного и расчетного возрастов $(T_p - T_m)/T_m \times 100\%$; исходя из практических требований датировки реальных геологических объектов, условие корректности датировки определено нами как $\delta < \pm (3-5)\%$.

А. Расчет возраста из модельной Th^*-Pb -изохроны для высокотермической системы

Конкордантные данные. Для выборки из $N = 5-100$ различных статистических реализаций содержания ThO_2^* , UO_2^* , PbO^* (или PbO_d^*) в $U-Th-Pb$ -системе, имитирующих N микрозондовых измерений в разных точках минерала, проводилось построение и анализ модельной изохроны в координатах ThO_2^* vs. PbO (при $Th \gg U$) или UO_2^* vs. PbO (при $U \gg Th$), здесь:

$$ThO_2^* = ThO_2 + UO_2 (W_{Th}/W_U) [\{ \exp \lambda_{235} t + 137.88 \times \exp \lambda_{238} t \} / 138.88 - 1] / \{ \exp \lambda_{232} t - 1 \},$$

$$UO_2^* = UO_2 + 138.88 ThO_2 W_U [\exp \lambda_{232} t - 1] / [W_{Th} \{ 137.88 \times \exp \lambda_{238} t + \exp \lambda_{235} t - 138.88 \}],$$

где W – молекулярный вес оксидов U , Th и Pb . По углу наклона изохроны оцененный Me^*/Pb -возраст системы (его физико-химический смысл неоднозначен и дискутируется в публикациях) с одновременной оценкой содержания нерадиоактивного Pb ; однако при этом неявно предполагается, что во всех статистических реализациях (исследованных точках минерала) содержится его одинаковое количество, что является достаточно грубым приближением. Получаемые при этом моделировании данные можно рассматривать как результаты микрозон-

дового анализа в рамках метода СИМЕ в пределах различных областей одного композиционно (химически) неоднородного кристалла и (или) различных однородных кристаллов одного (близкого) возраста.

На рис. 1б представлены типичные модельные данные для высокотермической системы при двух значениях ее возраста $T_m = 200$ и 500 млн. лет и в предположении, что нерадиоактивный свинец отсутствует, начальное содержание $ThO_2^* = 10$, $UO_2^* = 1\%$, СКВО $UO_2^* = ThO_2^* = 30\%$, $N = 100$, а относительная погрешность измерений $\Delta Th/Th = \Delta U/U = 3$, $\Delta Pb/Pb = 10\%$ (все приведенные численные значения близки к таковым для минерала монацита – традиционного объекта химического датирования). Все расчетные данные в координатах ThO_2^* vs. PbO укладываются на изохроны, проходящие через начало координат. Видно, что эллипсы на рис. 1б, соответствующие значениям ошибки 2σ достаточно велики, что в первую очередь, связано с принятыми нами при расчете повышенными величинами погрешностей измерения Th , U и Pb , близкими к таковым в “рядовом” микрозондовом эксперименте. Вследствие этого, погрешности расчетных возрастов достаточно значимы: $T_p = 189.0 \pm 20.3$ и 517.4 ± 41.8 млн. лет (СКВО = 1.5 и 2.8) для системы с $T_m = 200$ и 500 млн. лет, соответственно). Заметим, что приведенные величины ΔT_p и СКВО являются результатом обобщения некоторой конкретной единичной статистической реализации изохроны и не носят абсолютного значения, тем не менее они могут рассматриваться, как некие достаточно объективные количественные показатели “качества” изохронной датировки с возможностью отбраковки недостоверных результатов.

Установлено, что величины ΔT_p (и СКВО) наиболее значимо зависят от погрешности определения концентраций элементов, в первую очередь $\Delta Pb/Pb^*$: при ее снижении от 10 до 1–3% величина ΔT_p уменьшается от десятков до единиц млн. лет. Отметим, что пониженные (до 1–3%) значения погрешности $\Delta Pb/Pb$ вполне достижимы экспериментально как при исследовании “молодых” высококонцентрированных $U-Th$ -минералов (торита и др.), так и при анализе низкоконцентрированных (монацита, сфена и др.), но достаточно “древних” проб или при значительном (до сотен и тысяч секунд) увеличении длительности накопления импульсов от M_α -линии Pb . Для примера на диаграмме T_p vs. ΔT_p (рис. 1г) представлены расчетные данные для выборки из 50 статистических реализаций модельных изохрон системы при фиксированных значениях всех ее параметров, в том числе возраста в $T_m = 200$ млн. лет, но в предположении, что $\Delta Th/Th$, $\Delta U/U$, $\Delta Pb/Pb$ имеют пониженные значения в 1%. Соответствующие точки расположены в поле I, т.е. статистически обоснованное значение погрешности датировки этой системы снижено до ± 1.7 млн. лет и является предельно достижимым

¹ Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Поротников А.В., Щапова Ю.В. О погрешности определения возраста и воспроизводимости данных при химическом датировании минералов-концентраторов радиоактивных элементов // Ежегодник-2009. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. В печати.

в некотором идеализированном эксперименте с минералом, в котором присутствует только радиогенный свинец, его потери пренебрежимо малы и $\Delta\text{Th}/\text{Th} = \Delta\text{U}/\text{U} = \Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 1\%$. В этом случае предложенный нами показатель корректности датировки δ системы, имитирующей минерал монацит, не превышает 2% (рис. 2). Представляется, что он вполне достижим и на практике².

Погрешность определения возраста ΔT_p по Th^* - Pb -изохроне зависит также от соотношения числа статистических реализаций системы, имитирующих количество точечных микрозондовых измерений N , по которому она строится, и величины СКО начальных содержаний U и Th , имитирующей неоднородность состава минерала по U - Th . В частности, для системы с возрастом 200 млн. лет и при СКО = 30% уменьшении N от 100 до 10 вызывает рост погрешности ΔT_p практически на порядок; снижение СКО от 30 до 5–10% при сохранении числа $N = 100$ также увеличивает погрешность, но более чем на порядок. Таким образом, чем ниже СКО, тем выше должно быть N , чтобы величина погрешности значимо не возросла.

Учитывая, что в интервале возрастов 50–300 млн. лет погрешность определения Th^* - Pb -возраста в модельной гомогенной системе при $\Delta\text{Th}/\text{Th} = \Delta\text{U}/\text{U} = \Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 1\%$ составляет в среднем величину, не превышающую 2 млн. лет (рис. 1г), можно полагать, что это число является пределом “возрастного разрешения” отдельных компонент из суперпозиции нескольких разновозрастных конкордантных данных. Действительно, расчет возраста для совокупности двух независимых высокоториевых конкордантных систем с возрастом $T_m = 180$ и 190 млн. лет, рассматриваемых как единая разновозрастная “псевдогомогенная” система, дает значение $T_p = 193.3 \pm 5.6$ млн. лет, но при этом повышенная величина СКВО (14.76!) однозначно указывает на негомогенность системы. В суперпозиции данных, минимизируя значение ΔT_p (СКВО), удается выделить две гомогенные совокупности, причем для первой возраст составляет 181.1 ± 1.8 (СКВО = 0.98), а для второй – 201.2 ± 2.2 млн. лет (СКВО = 0.91). Таким образом можно говорить, что в Me^* - Pb -изохронном подходе возможна оценка степени отклонения системы от гомогенности с выделением неких разновозрастных составляющих.

Дискордантные данные. Введение в систему нерадиогенного свинца вызывает практически параллельный сдвиг Th^* - Pb -изохрон вверх от начала координат на величину, которая близка к значению PbO^n (рис. 1в); таким образом, оценка Th^* - Pb -

возраста по углу наклона изохроны и в этом случае остается вполне корректной, однако погрешность датировки значимо (в разы!) увеличивается: в частности, для системы с $T_m = 200$ млн. лет при $\text{PbO}^n = 0.2\%$ и повышенных значениях $\Delta\text{Th}/\text{Th} = \Delta\text{U}/\text{U} = 3\%$, $\Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 10\%$ величина T_p составляет 203.8 ± 49.5 млн. лет (СКВО = 0.9, рис. 1в). Заметим, что при моделировании системы величина PbO^n рассматривалась нами как случайная со СКО = 5–30%, что, как нам представляется, более адекватно соответствует составу реальных минералов.

На рис. 1г представлены значения возрастов и их погрешности для 50 статистических реализаций изохрон в системе с возрастом 200 млн. лет и различным содержанием нерадиогенного Pb , но при пониженных значениях погрешности измерения $\Delta\text{Th}/\text{Th} = \Delta\text{U}/\text{U} = \Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 1\%$. Видно, что увеличение PbO^n до 0.1% приводит к увеличению погрешности ΔT_p до 4 млн. лет, а при $\text{PbO}^n = 0.5\%$ величина ΔT_p составляет уже 13(!) млн. лет. Значение СКВО также существенно увеличивается с ростом добавки нерадиогенного Pb , но при этом само расчетное значение возраста системы практически сохраняется близким к T_m , т.е. значимого “удревления” системы за счет этой добавки в Th^* - Pb -изохронном подходе не фиксируется: численный параметр $\delta^{\text{Th}^*-\text{Pb}}$ не превышает 3–5% (рис. 2).

Анализ модельных дискордантных данных, полученных при различных потерях радиогенного свинца $\text{PbO}_d^* = \alpha^* \text{PbO}^*$ (при равенстве $\alpha(^{208}\text{Pb})$ и $\alpha(^{207}\text{Pb}, ^{206}\text{Pb})$), показывает, что они удовлетворительно укладываются на Th^* - Pb -изохроны, проходящие через начало координат, но с существенно заниженным значением возраста. В частности, для системы с возрастом 200 млн. лет и при $\Delta\text{Th}/\text{Th} = \Delta\text{U}/\text{U} = \Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 1\%$ значения $T_p = 201.0 \pm 2.1$ (СКВО = 0.7–1.0), 199.0 ± 1.6 (СКВО = 0.7–1.6), 189.0 ± 1.3 (СКВО = 0.7–5.0) и 180.0 ± 2.0 млн. лет (СКВО = 0.7–1.0) при $\alpha = 1.00$ (когда потери отсутствуют), 0.99, 0.95 и 0.90, соответственно. Видно, что диффузионные потери Pb до 10% приводят к значимому (до 10%) омоложению системы и увеличению погрешности датировки: численный параметр $\delta^{\text{Th}^*-\text{Pb}} \gg 3\text{--}5\%$ (рис. 2). При этом отмечается и тенденция роста СКВО; в ряде реализаций фиксируются их аномальные значения, которые, по-видимому, обусловлены неустойчивостью алгоритма ортогональной регрессии Йорка, лежащего в основе программы обчета данных.

Подводя итоги, можно констатировать, что параметр $\delta^{\text{Me}^*-\text{Pb}}$ (рис. 2), характеризующий корректность датировки, в частности, для системы с возрастом 200 млн. лет, содержанием $\text{UO}_2^n = 1$, $\text{ThO}_2^n = 10\%$ и относительной погрешностью измерения $\Delta\text{Th}/\text{Th} = \Delta\text{U}/\text{U} = \Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 1\%$, не превышает 3–5% при условии, что потери Pb не превосходят 0.03–0.05%. При этом влияние добавки нерадиогенного Pb менее критично: при величинах PbO^n до 0.15%

² Как правило, вклад $\Delta\text{U}/\text{U}$ и $\Delta\text{Th}/\text{Th}$ в ошибку микрозондовых анализов менее значимый, поскольку содержание этих материнских элементов выше, чем дочернего свинца практически для всех минералов из рассматриваемого нами возрастного интервала от 50 до 2000 млн. лет.

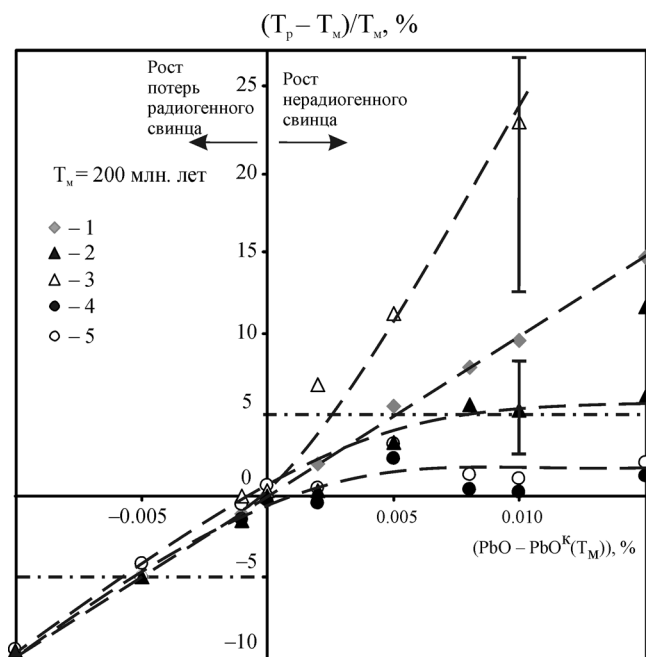


Рис. 2. Зависимость параметра $\delta = (T_p - T_m)/T_m$, рассчитанного из единичной реализации (1) по методике [24] и из Th/Pb-U/Pb (2, 3), Th*-Pb (4) и U*-Pb-изохрон (5) для модельной системы с возрастом 200 млн. лет от содержания нерадиогенного и потерь радиогенного свинца.

Содержание $UO_2 = 1$, $ThO_2 = 10\%$, СКВО $UO_2 = ThO_2 = PbO = 30\%$, относительная погрешность измерения $\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$, $N = 100$.

величина δ^{Me*-Pb} не превышает 1%. Важно отметить, что никаких внутренних “проверок” корректности датировки (оценки T_p) в рамках данного изохронного анализа провести не удастся, что указывает на необходимость комплексного подхода при обработке аналитических данных.

Высокоурановая система. Несмотря на существенное различие временных констант λ_{232} и $\lambda_{235, 238}$ распада изотопов ^{232}Th , ^{235}U , и ^{238}U , для высокоурановой системы (при $UO_2 \gg ThO_2$), имитирующей минералы урана – уранинит и др., поведение U*-Pb-изохрон качественно не отличаются от такового для аналогичной по возрасту высокоториевой системы при условии совпадения всех остальных кроме UO_2 и ThO_2 параметров – T_m , N и др. Зависимости “степени корректности” датировок обеих систем (значения δ^{Me*-Pb} , ΔT_p и СКВО) от $\Delta Th/Th$, $\Delta U/U$, $\Delta Pb/Pb$ и других параметров во многом близки. Для предельных случаев моноэлементных систем, когда один из материнских элементов отсутствует (ThO_2 или $UO_2 = 0$), отмечено, что погрешность ΔT_p и СКВО принимают минимальные значения.

Интересна система с сопоставимыми содержаниями $UO_2 \approx ThO_2$; в этом случае построение Th*-Pb и U*-Pb-изохрон равноправно (последний слу-

чай может реализоваться на практике для некоторых силикатов высокозарядных катионов – циркона и др.). Установлено, что оба возраста T_p^{U*-Pb} и T_p^{Th*-Pb} , вычисленные независимо по двух типам изохрон близки, причем погрешности их определения и СКВО составляют, в частности, для системы с возрастом 200 млн. лет при $\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$ значение $\Delta T_p = 2.32$ млн. лет (СКВО = 5.2) для U*-Pb возраста и 2.29 млн. лет (СКВО = 5.1) – для Th*-Pb. Таким образом, можно сделать вывод, что Me*-Pb-изохронный подход, в принципе, может быть использован при обработке микрозондовых данных для минералов с существенно различным соотношением U и Th.

Б. Расчет возрастов из Th/Pb-U/Pb-изохроны

Конкордантные данные. На рис. 3а–в представлены типичные статистические результаты для модельной высокоториевой системы, имитирующей минерал монацит с возрастом 200 млн. лет в предположении, что нерадиогенный свинец отсутствует, а погрешность измерения Pb варьирует от 1 до 5% (видно, что с ростом $\Delta Pb/Pb$ размеры эллипсов на рис. 3а–в, соответствующих величинам ошибки 2σ , достаточно значимо возрастают). На диаграмме Th/Pb vs. U/Pb все модельные данные укладываются на изохроны; при этом Th-Pb и U-Pb-возраста рассчитываются независимо, как координаты точек пересечения изохрон с осями координат. В рассмотренном случае высокоториевой системы, имитирующей минерал монацит, несмотря на достаточно большое различие содержаний Th и U, и как следствие, приуроченности точек на изохроне к оси Th/Pb, урановый и ториевый возраста удовлетворительно согласуются между собой и со значением T_m : $T_p = 198.76 \pm 1.34$, 200.57 ± 2.53 и 202.41 ± 5.33 млн. лет (СКВО = 1.05, 1.3 и 1.16) при $\Delta Pb/Pb = 1, 2$ и 5% , соответственно. Видно, что величина ΔT_p достаточно значимо (в разы) возрастает с ростом погрешности определения концентрации Pb. Заметим, что приведенные величины ΔT_p (и СКВО) являются результатом обобщения некоторой единичной статистической реализации изохроны и не носят абсолютного значения, тем не менее, их можно рассматривать, как объективные показатели “качества” Th/Pb-U/Pb-изохронной датировки.

Анализ модельных данных показывает, что погрешность датировки определяется не только ошибками измерения Th, U, Pb, но и соотношением содержаний U и Th, числом статистических реализаций системы N , по которому строится изохрона, и величинами СКО U и Th: с ростом двух последних параметров и “сближением” содержаний U и Th погрешности определения возрастов уменьшаются. Введенные выше численные параметры δ^{Th-Pb} и δ^{U-Pb} , характеризующие корректность датировки, не превышают 3–5% при $N > 20$, СКО > 15 –18% и

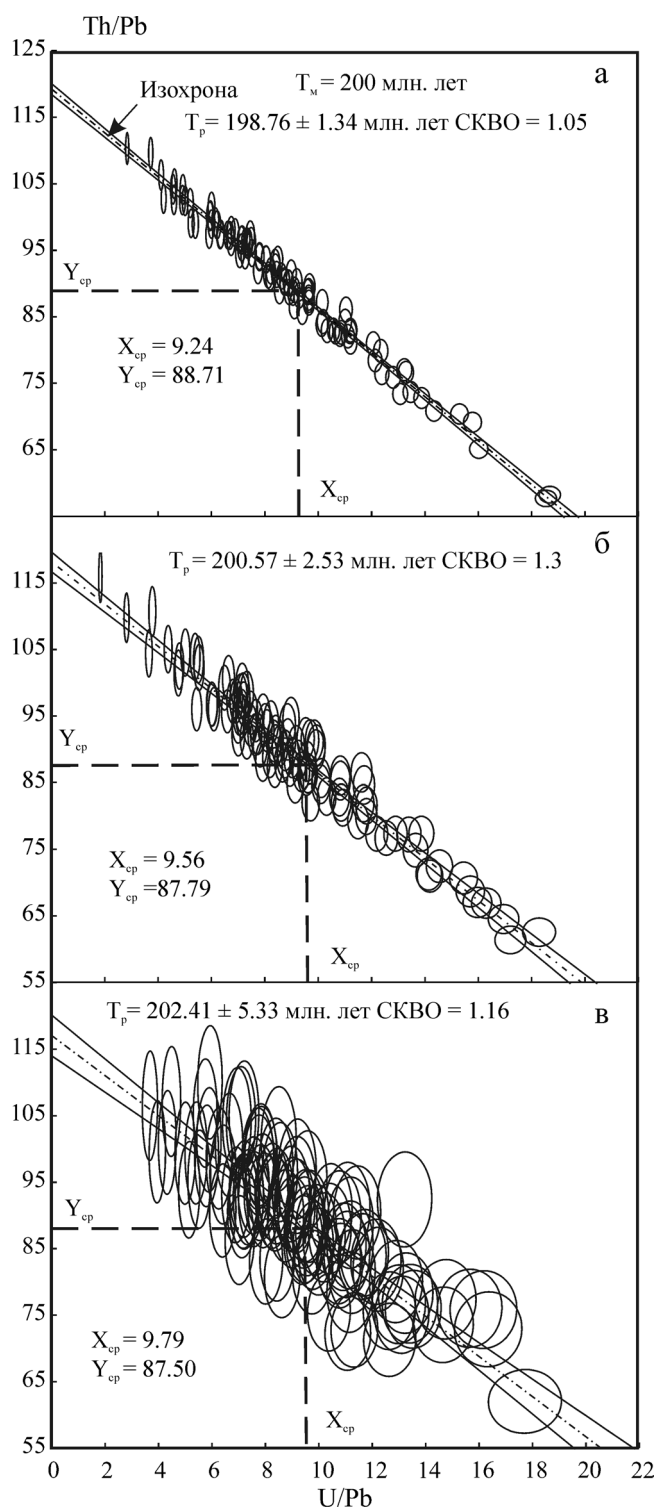


Рис. 3. Th/Pb-U/Pb-данные для модельной системы с возрастом $T_m = 200$ млн. лет и различными относительными погрешностями измерения свинца.

а – $\Delta Pb/Pb = 1$, б – $\Delta Pb/Pb = 2$, в – $\Delta Pb/Pb = 5\%$. Содержание $UO_2^n = 1$, $ThO_2^n = 10\%$; СКВО $UO_2^n = ThO_2^n = 30\%$; относительная погрешность измерения $\Delta Th/Th = \Delta U/U = 1\%$; $N = 100$. Здесь и на рис. 7, 8 величины X_{cp} и Y_{cp} – координаты средневзвешенной точки на изохроне (линии регрессии).

$\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$. В целом, можно сделать вывод, что Th/Pb-U/Pb-изохронный подход достаточно критичен к соотношению содержаний U и Th, величине N и СКВО: как правило, он эффективен лишь при обработке микрозондовых данных для минералов с близким содержанием U и Th.

Погрешности определения Th-Pb и U-Pb-возрастов в модельной гомогенной системе в интервале $T_m = 50\text{--}300$ млн. лет и при $\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$ составляет в среднем величину не более 5 млн. лет. Таким образом, это значение является пределом для “разрешения” отдельных компонент из суперпозиции нескольких разновозрастных конкордантных данных. Для проверки нами выполнен расчет возраста для некой совокупности двух независимых конкордантных систем с возрастом $T_m^{1,2} = 210$ и 220, а также 207 и 222 млн. лет, рассматриваемой как единая одновозрастная “псевдогомогенная” система. Для системы $T_m = 210$ и 220 млн. лет получено, что значение СКВО = 23 однозначно указывает на негомогенность системы. В суперпозиции однозначно выделяются две подсистемы, причем для первой возраст составляет 209.79 ± 1.81 млн. лет (СКВО = 6.5), а для второй – 220.29 ± 1.94 млн. лет (СКВО = 5.7). Для системы $T_m = 207$ и 222 млн. лет получено, что значение СКВО = 50 также указывает на негомогенность системы; в суперпозиции выделяются две подсистемы: для первой возраст составляет 206.00 ± 1.62 млн. лет (СКВО = 5.5), а для второй – 222.30 ± 1.78 млн. лет (СКВО = 5.7). Таким образом, можно говорить, что в Th-Pb и U-Pb-изохронном подходе возможна оценка степени отклонения системы от гомогенности с выделением разновозрастных составляющих.

Дискордантные данные. По определению, Th/Pb-U/Pb-изохронный подход не допускает наличия в минерале нерадиогенного свинца; его присутствие вызывает отклонение результатов анализа от изохронной зависимости и несовпадение Th-Pb и U-Pb-возрастов. Действительно, уже при содержании $PbO^n = 0.01$ и 0.03% для модельной высокоториевой системы с возрастом 200 млн. лет и $\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$ ториевый возраст составляет 210.57 ± 4.53 и 229.52 ± 8.63 , а урановый – 245.42 ± 14.12 и 345.58 ± 23.74 млн. лет (СКВО = 8.15 и 118!), соответственно. Численные оценки для системы с возрастом 200 млн. лет показывают, что отклонение от изохроны, фиксируемые по росту параметра δ свыше 5%, наступает уже при $PbO^n = 0.008\%$ (рис. 2). Представляется, что равенство (неравенство) изохронных Th-Pb и U-Pb-возрастов можно рассматривать как некий критерий для оценки корректности (качества) датировки: получение существенно различающихся возрастов однозначно указывает на необходимость пересмотра данных и их дальнейшего более углубленного анализа.

Нами проанализированы также дискордантные данные, полученные при различных потерях ради-

огенного свинца $PbO_d^k = \alpha \times PbO^k$ ($\alpha = 0.99-0.80$); установлено, что расчетные данные на диаграмме Th/Pb vs. U/Pb **удовлетворительно ложатся на изохроны**, но с пониженными значениями возрастов; в частности, в высокотермической системе с возрастом 200 млн. лет ториевый возраст составляет 197.05, 190.10, 181.03 и 159.57, а урановый – 200.02, 190.09, 178.66 и 162.74 млн. лет (СКВО = 4.7, 5.4, 6.0 и 4.2) при $\alpha = 0.99, 0.95, 0.90$ и 0.80 , соответственно. Видно, что потери радиогенного свинца в интервале от 0 до 20% приводят к практически пропорциональному омоложению системы.

В. Расчет возраста из единичной статистической реализации модельной системы

Конкордантные данные. Следуя [24], датировка системы возможна по единичным значениям ThO_2^k , UO_2^k и PbO^k , рассматриваемым как некие независимые данные, имитирующие результаты электронно-зондового анализа состава минерала в его отдельной точке. При этом негласно полагается, что содержание нерадиогенного свинца пренебрежимо мало, величины ThO_2^k , UO_2^k и PbO^k связаны между собой радиоактивным распадом и изотопные U/Pb и Th/Pb -подсистемы закрыты, т.е. U/Pb и Th/Pb -возраста совпадают, и потери Pb пренебрежимо малы. Для наглядности данный подход можно представить на диаграмме Th/Pb vs. U/Pb (рис. 3) построением серии изохрон, проходящих через каждую единичную точку анализа с соответствующей ошибкой 2σ ; при этом на координатных осях фиксируются значения конкордантных U/Pb и Th/Pb -возрастов и погрешности их определения.

Для примера нами выполнены расчеты возраста из единичной статистической реализации для модельной высокотермической системы, моделирующей некую реальную пробу монацита с $T_m = 253$ млн. лет при $ThO_2^u = 8.5$, $UO_2^u = 0.5\%$, СКВО $ThO_2^u = 23$, $UO_2^u = 47\%$ и достаточно высоких значениях погрешности измерения $\Delta Th/Th = 3.1$, $\Delta U/U = 1.5$ и $\Delta Pb/Pb = 5.6\%$. На рис. 4а приведены значения расчетных возрастов для ста статистических реализаций системы с ошибками их определения, а также значение средне-взвешенного возраста, которое составляет 253.7 ± 3.2 млн. лет (СКВО = 0.84). Заметим, что при достаточно повышенных (до 5.6%) значениях ошибки определения Th , U и Pb , погрешность датировки составляет всего лишь 1%. Из рис. 4б, где приведена гистограмма распределения полученных значений возрастов, а также огибающая кривая, видно, что последняя близка к гауссовой функции с одним максимумом, соответствующем возрасту системы 253.7 ± 3.2 млн. лет, что вполне соответствует модельным представлениям о гомогенности системы по возрасту.

Модельные данные, полученные при пониженных (1%) значениях погрешностей определения

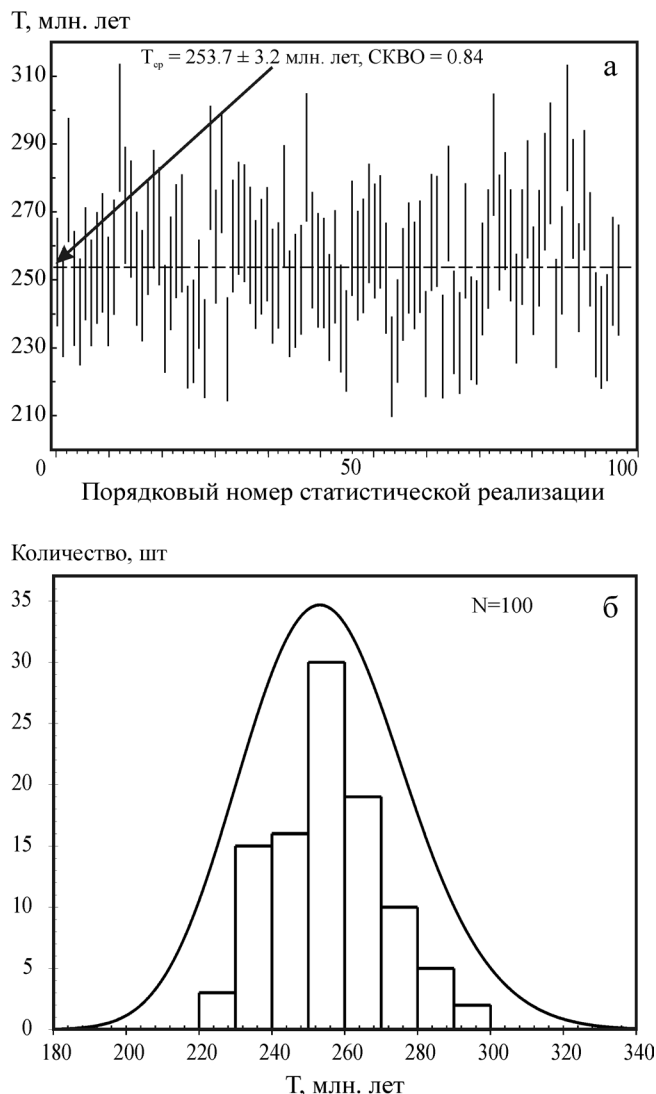


Рис. 4. Вариации расчетных значений возрастов и ошибок их определения, вычисленные по методике [24] для модельной высокотермической системы с $T_m = 253$ млн. лет, величина средне-взвешенного возраста (а) и гистограмма распределения возрастов (б).

Содержание $ThO_2^u = 8.5$ и $UO_2^u = 0.5\%$, СКВО $ThO_2^u = 23$ и $UO_2^u = 47\%$, относительная погрешность измерения $\Delta Th/Th = 3.1$, $\Delta U/U = 1.5$, $\Delta Pb/Pb = 5.6\%$, $N = 100$.

Th , U , Pb , представлены на диаграмме T_p vs. ΔT_p (рис. 1г): в поле IV **сосредоточены точки**, соответствующие статистической выборке из 50 единичных определений системы с возрастом $T_m = 210$ млн. лет, при этом усредненное расчетное значение составляет 210.0 ± 2.6 млн. лет. Последнее сопоставлено с результатом расчета Me^*-Pb -изохронного возраста, полученного для системы с практически совпадающими параметрами (поле I); **видно, что в изохронном подходе статистическая обработка данных при построении каждой из изохрон приводит к существенному (почти в 2 раза) снижению погрешности**

определения возраста ($T_p^{Th^*-Pb} = 199.9 \pm 1.7$ млн. лет). Статистическая обработка результатов единичных точечных расчетов возраста с определением среднего и его погрешности позволяет нивелировать различия между погрешностями в этих двух подходах. Учитывая, что погрешность определения возраста из единичной статистической реализации модельной гомогенной системы при $N = 50$ составляет порядка 2–4 млн. лет в интервале возрастов 100–300 млн. лет, можно утверждать, что это число является предельным для “временного разрешения” отдельных компонент из суперпозиции нескольких разновозрастных конкордантных данных. Для примера на рис. 1в представлены результаты, полученные при анализе совокупности двух независимых конкордантных систем с возрастом $T_m = 210$ и 220 млн. лет как единой разновозрастной, “псевдогомогенной” системы: видно, что при значимой статистике разновозрастные составляющие системы явно фиксируются и выделяются как два экстремума с $T_p^{U-Th-Pb} = 210.0$ и 219.8.

Дискордантные данные. При расчете возраста из единичной статистической реализации системы полагается, что содержание нерадиогенного и потери радиогенного Pb пренебрежимо малы; в противном случае подход некорректен; представляется, что по параметру δ (рис. 2) можно оценить “степень его некорректности”. Установлено, что потери радиогенного Pb приводят к пропорциональному уменьшению возраста, в частности, для системы с $T_m = 200$ млн. лет и при $\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$ значение $T_p^{U-Th-Pb} = 199.97 \pm 1.46$, 197.05 ± 1.47 , 190.10 ± 1.17 , 181.03 ± 1.38 и 159.57 ± 0.95 млн. лет при $PbO^u = 0, 1, 5, 10$ и 20% , $\delta = 0.02, 1.47, 4.95, 9.48$ и 20.22% , соответственно; напротив, введение нерадиогенного Pb приводит к их “удревнению”: для той же системы 199.97 ± 1.46 , 210.57 ± 4.53 , 229.52 ± 8.63 и 315.15 ± 41.69 млн. лет при $PbO^u = 0, 0.01, 0.03$ и 0.10% , $\delta = 0.02, 5.28, 14.76$ и 57.58% , соответственно. Видно (рис. 2), что расчет возраста из единичной статистической реализации системы с возрастом 200 млн. лет и содержанием $UO_2^u = 1$, $ThO_2^u = 10\%$ корректен ($\delta < 3\text{--}5\%$) при условии, что PbO^u и PbO^u не превосходят $0.03\text{--}0.05\%$. Важно отметить, что никаких внутренних “проверок” корректности датировки в рамках данного подхода провести не удастся.

Г. Расчет возраста с использованием представления данных в Th-U-Pb-пространстве

Предложенный в [25] метод расчета возраста с использованием представления данных на трехмерной ThO_2 - UO_2 - PbO -диаграмме в работах практически не используется из-за сложностей расчета и низкой наглядности. В рамках этого подхода данные временной эволюции U-Th-Pb-системы (конечные содержания ThO_2^k , PbO^k , UO_2^k) аппроксими-

руются плоскостью вида $PbO^k = a \times ThO_2^k + b + c \times UO_2^k$, где a , c и b – некоторые константы: $a = 0.848485 \times (\exp \lambda_{232} t - 1)$, $c = 0.816367 \times (\exp \lambda_{235} t - 1) + 0.0059475 \times (\exp \lambda_{238} t - 1)$ и b – усредненное для системы содержание нерадиогенного свинца. Из углов наклона линий пересечения этой плоскости с двумя координатными плоскостями ThO_2 - PbO и UO_2 - PbO могут быть определены ториевый и урановый возраст. В частности, для системы с $T_m = 200$ млн. лет ($UO_2^u = 1$, $ThO_2^u = 10\%$; СКВО $UO_2^u = ThO_2^u = PbO^u = 30\%$; $\Delta U/U = \Delta Th/Th = \Delta Pb/Pb = 1\%$; $N = 100$) получено, что константы a и c в уравнении плоскости регрессии равны 0.008423 ± 0.000071 и 0.02709 ± 0.00070 , соответственно (СКВО = 3.2), а U-Pb и Th-Pb-возраст составляют 200.59 ± 5.08 и 199.66 ± 1.67 млн. лет, при этом содержание нерадиогенного свинца практически нулевое – $b = 0.00013 \pm 0.00069\%$. Степень корректности датировки (значения δ , ΔT_p и СКВО) сопоставима с таковой, полученной в рамках Th/Pb-U/Pb-изохронного подхода (рис. 5).

Дискордантные данные. Введение в систему нерадиогенного свинца вызывает практически параллельный сдвиг всех плоскостей $PbO = a \times ThO_2 + b + c \times UO_2$ вверх от начала координат на величину b , которая близка к значению PbO^u , т.е. значение возрастов при этом сохраняется, однако введе-

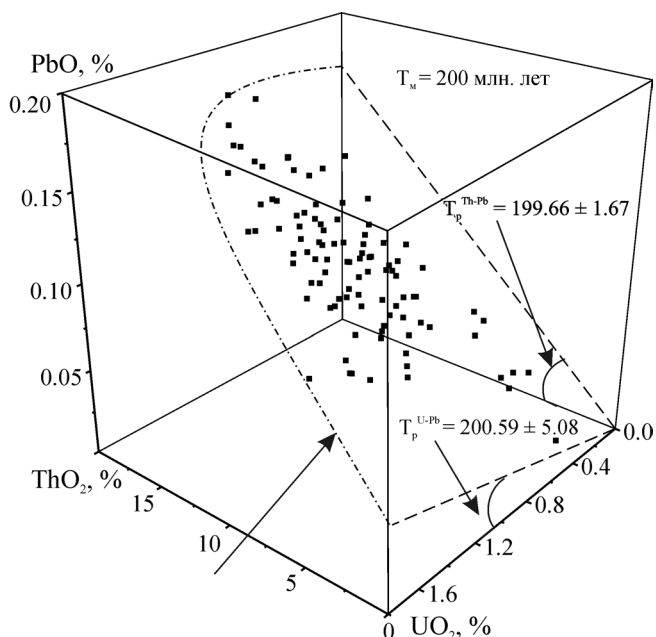


Рис. 5. Th-U-Pb-данные для модельной высокоториевой системы с возрастом 200 млн. лет.

Штрих-пунктир – плоскость регрессии $PbO = 0.0084 \times ThO_2 + 0.00013 + 0.0271 \times UO_2$ СКВО = 3.2, пунктир – ее пересечения с двумя координатными плоскостями ThO_2 - PbO и UO_2 - PbO . Содержание $UO_2^u = 1$, $ThO_2^u = 10\%$; СКВО $UO_2^u = ThO_2^u = PbO^u = 30\%$, относительная погрешность измерения $\Delta Th/Th = \Delta U/U = \Delta Pb/Pb = 1\%$, $N = 100$.

ние нерадиогенного Pb значительно увеличивает погрешность датировки: для ториевого возраста – от 199.66 ± 1.67 и до 201.71 ± 4.25 и для уранового – от 200.59 ± 5.08 и до 197.75 ± 13.07 млн. лет при росте PbO^{II} от 0 до 0.008, соответственно.

Анализ дискордантных данных, полученных при различных потерях радиогенного свинца ($PbO_d^k = \alpha \times PbO^k$, где $\alpha < 1$), показывает, что они укладываются на плоскости в трехмерном ThO_2 - UO_2 - PbO -пространстве, но с существенно заниженными значениями возрастов; также при этом значительно увеличивается погрешность датировки. В частности, для системы с возрастом 200 млн. лет значения уранового и ториевого возрастов составляют 189.68 ± 778.77 и 221.63 ± 2385.17 (!) млн. лет при значении $\alpha = 0.95$ (потери составляют 5%) и численный параметр корректности датировки $\delta \gg 3$ –5%.

II. Химический состав и датирование Th-U-минералов

А. Микронзондовый анализ минералов

Элементное картирование и анализ химического состава был выполнен как для отдельных зерен минералов в шашках, так и для полированных шлифов на микроанализаторе SX 100. В качестве эталонов использовались торрианит, уранинит, пироп, ксенотим, монацит-(Ce), монацит-(La), $Pb_2P_2O_7$, монацит-(Nd), монацит-(Sm), $Ca_2P_2O_7$, $EuPO_4$, $PrPO_4$ ($HREE$) PO_4 (где $HREE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) и $SrSO_4$. Анализ U проводился по его M_β линии (кристалл LPET), Pb и Th – по M_α -линиям (кристаллы LPET и PET, соответственно); Y – по L_α линии (кристалл PET); Ce, La, Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Tm, Yb по L_α линиям и Pr, Sm, Gd, Ho по L_β линиям (кристалл LIF); Ca, P, S, Fe – по K_α линиям (кристаллы PET, PET, PET и LIF, соответственно). При количественном анализе локального химического состава проведен учет всех необходимых поправок – использовалась PАР-коррекция, учет наложения линий: иттрия на свинец, тория – на уран и свинец, церия – на неодим; лантана, неодима и празеодима – на европий и др.

Время набора импульсов на аналитическом пике в два раза превосходило время измерения интенсивностей фона с каждой стороны от пика; проанализирована динамика изменения погрешностей определения элементов ΔPb , ΔU и ΔTh при изменении времени экспозиции (накопления) их аналитических линий (M_β -линии U, M_α -линий Th и Pb) в интервале от 5 до 600 с. Показано, что при увеличении времени измерения абсолютная погрешность содержания $\Delta Pb/Pb$ уменьшается от 0.09 до 0.03 мас. % (при содержании 3 мас. % свинца в уранините), причем динамика существенно различна для разных минералов и однотипных минералов различного состава. В уранинитах, начиная с 200–300 с, тренд уменьшения погрешности выполаживается, минимальная погрешность достигается при 200 с, дальнейшее уве-

личение времени нецелесообразно. В торитах, начиная с 300 с, погрешность перестает уменьшаться; отмечено, что при 600 с и выше поверхность торита значительно “выгорает” под пучком и при этом искажаются содержания элементов. В торрианите погрешность минимальна при 100–200 с. В монацитах, с увеличением времени погрешность постепенно уменьшается; но даже при 100 с крупные зерна минерала достаточно неустойчивы к локальному нагреву (их поверхность выгорает). Ниже нами использованы следующие времена накопления аналитической линии (400 с для U, Th и Pb, 10 с для остальных элементов – Y, La, Ce, Nd, Pr, Ca, Si, P, Eu, Sm, Tb, Fe, Dy, Er, Gd, Ho, S); их верхний предел ограничен как процессом выгорания поверхности образца, так и нецелесообразностью увеличения продолжительности единичного анализа, нижний – минимальным временем измерения, при котором реализуются приемлемые погрешности определения элементов – $\Delta U/U = 3.0$, $\Delta Th/Th = 3.0$ и $\Delta Pb/Pb = 10$ отн. %.

Б. Монациты гранитных пегматитов Адуйского массива

Зональность. На рис. 6а представлено BSE-изображение обломка индивида монацита Адуйского массива, а также подробные BSE-карты его отдельных фрагментов. На BSE-изображениях наблюдается зональность, связанная с изменением среднего атомного номера соединения, в виде концентрических полос в центральной части образца; кроме того, в периферийных зонах фиксируются множественные включения посторонних фаз. Анализ распределения элементов (рис. 6б–д) показывает, что BSE-контраст в центральной части кристалла обусловлен зональностью распределения Th, а также (в меньшей степени в связи с малыми концентрациями) U и Pb; картина зональности совпадает с таковой для Ce (обеднение по Th, U, Pb соответствует обогащению по Ce); концентрической зональности по Y не наблюдается. Помимо указанного типа зональности, на распределении элементов Y, U, Ce наблюдаются участки сложной формы в периферической области кристалла, не проявляющиеся в BSE и распределении Th. Периферийные области значительно обеднены (относительно области концентрической зональности) Y, U и, соответственно, обогащены Ce. Важной особенностью периферийных областей является также наличие в них множественных включений ксенотима и брабантита, отсутствующих в области концентрической зональности.

Известно [10, 29, 32], что в монацитах встречаются различные типы зональности в распределении Th, U, Ce, La, Y, Ca и др.: для магматических проб типична концентрическая зональность, особенно четко проявляющаяся по Th и отражающая эволюцию состава расплава и композиционно-

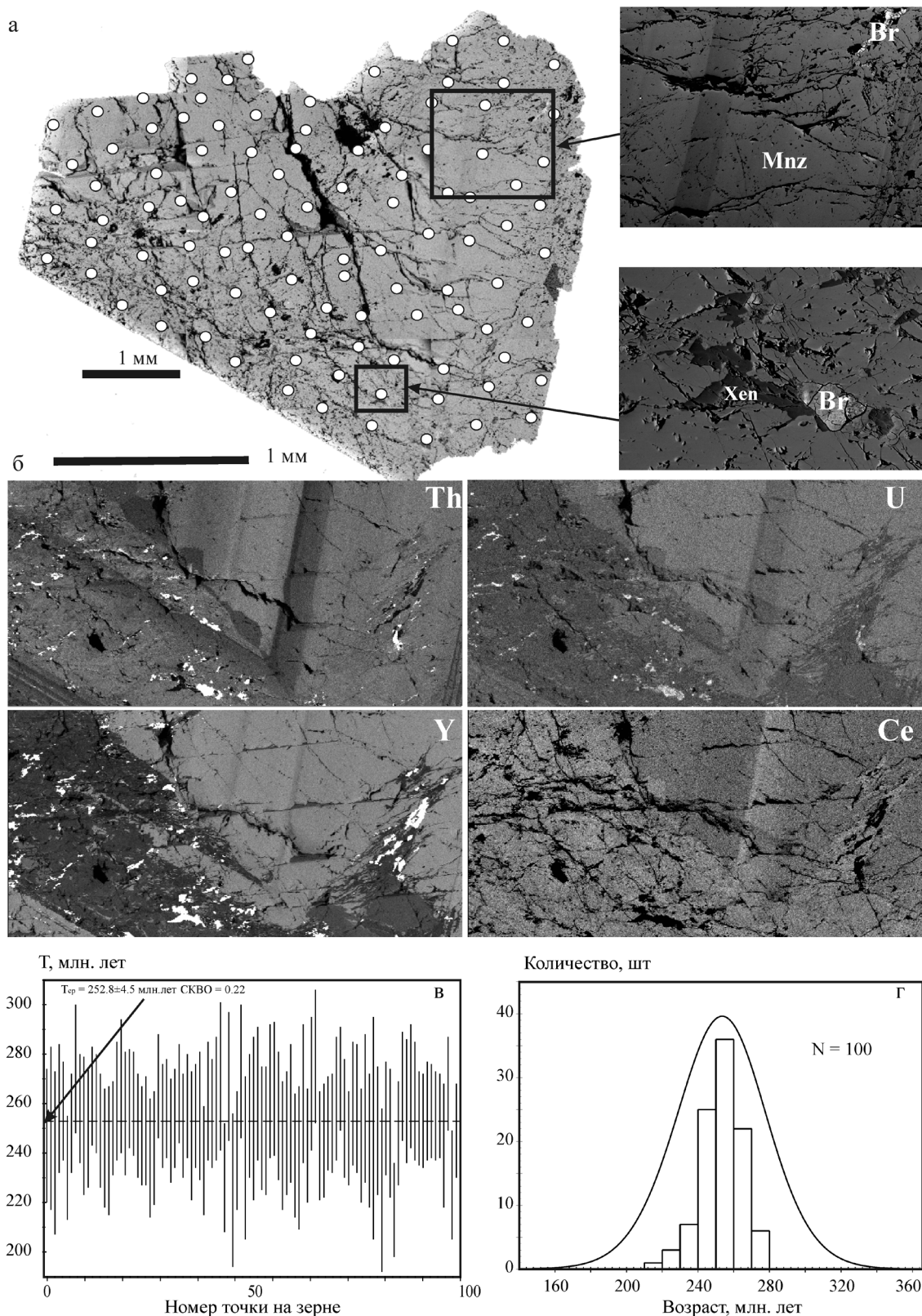


Рис. 6. Изображение в обратно-рассеянных электронах индивида монацита и его двух участков (верхний с выраженной зональностью, нижний – с ксенотимом и брабантитом) из гранитных пегматитов Адуйского массива с нанесенными 100 точками, в которых выполнен анализ состава (а); участок образца размером 1220×600 мкм в лучах тория, урана, иттрия и церия с ярко выраженной зональностью смежных граней (б); значения возрастов и ошибок их определения, вычисленные по методике [24] в 100 точках образца; величина средневзвешенного возраста (в); гистограмма распределения возрастов в пробе (г).

го равновесия с кристаллизующимся минералом; секториальная зональность возникает из-за преимущественного обогащения некоторыми элементами (РЗЭ и др.) той или иной поверхности роста кристалла. Наличие зональности концентрического типа в центральной области адуйского монацита согласуется с его генезисом; зональность сложной формы на периферии кристалла характерна для проб, измененных под действием термохимических процессов – рекристаллизации минерала или его растворения-осаждения [32]. Наличие большого числа включений на периферии образца и их отсутствие в центральной части согласуется с предположением о различии условий кристаллизации монацита в центральной и периферийной областях.

Химический состав. С учетом сложной зональности кристалла адуйского монацита количественный анализ его состава выполнен нами для 100 различных точек, охватывающих его центральную область и периферию (рис. 6а); полученные результаты представлены в табл. 1. Установлено, что для всех зон кристалла профиль распределения РЗЭ характеризуется сравнительно небольшим наклоном (некоторым обогащением LREE) и выраженной Еу-аномалией (рис. 7а), что типично для монацита из гранитоидов [32]. В центральной области кристалла содержание LREE составляет 0.66–0.76, а в периферийных зонах – 0.71–0.82 а.ф.е. (а.ф.е. – число атомов на формульную единицу) (рис. 7б); при этом доля каждого из легких лантаноидов Се, La и Nd почти постоянна и составляет порядка 0.54, 0.26 и 0.20 для Се, La и Nd, соответственно. Содержание HREE достаточно высокое – 0.05–0.07 а.ф.е. (обычно оно не выше 0.02 а.ф.е. [16, 29]); зональности в распределении HREE не наблюдается. Содержание Y значительно варьирует по образцу: в центральной области кристалла оно достаточно высокое – до 0.08 а.ф.е. (типичные содержания Y в монацитах – до 0.10 а.ф.е. [16]), в периферийных зонах – не выше 0.04 а.ф.е.; имеет место выраженная корреляция содержания Y и U (рис. 7в).

Установлено, что содержание Th в адуйском монаците изменяется в достаточно широких пределах – более чем в 3 раза от 0.04 до 0.12 а.ф.е.; вариации наблюдаются как в центральной области кристалла, так и на его периферии. Заметим, что высокие содержания Th (до 0.15 а.ф.е.) типичны для монацитов гранитоидов [32]. В отличие от Th содержание U существенно различно по зонам: в центре – 0.004–0.007 а.ф.е., а на периферии оно понижено до 0.002 а.ф.е. и ниже. При этом внутри зон имеет место корреляция содержаний Th и U, а на периферии коррелируют Y и Th (рис. 7г, д).

Особенности изоморфизма. Установлено, что во всех точках адуйского монацита сохраняется равенство суммарных содержаний (Th + U + Pb) и (Si + Ca) (рис. 7з). Ранее (см., например, обзоры [29, 32]) было показано, что вхождение примесей четы-

рехвалентных катионов U и Th в монацит (LREE) PO₄ связано с замещениями либо в одной катионной редкоземельной подрешетке, либо одновременно и в катионной, и в анионной фосфатной³. В первом случае реализуются замещения брабантитового (чералитового) типа: $2\text{LREE}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+} + \text{Ca}^{2+}$ (брабантит или чералит $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ – изоструктурный монациту минал тройной системы твердых растворов с монацитом и моноклинным хаттонитом $\text{Th}(\text{SiO}_4)$, в которой обнаружены природные образцы в широкой области составов [13, 14]). Аналогичная схема замещения реализуются и для урана, однако урановых минералов, изоструктурных монациту или формирующих с ним твердые растворы, в природе не встречается, поэтому изоморфизм урана менее развит: типичное содержание урана в монацитах менее 0.005 а.ф.е. (для тория оно значительно выше – 0.03–0.10 а.ф.е.). Экспериментально установлено [23], что при чералитовом типе замещения компенсация заряда осуществляется также для Sr^{2+} , Ba^{2+} и, что наиболее важно катионами Pb^{2+} , т.е. радиогенный (и нерадиогенный?) свинец вероятно занимает в структуре монацита ту же 9-координированную позицию, что и материнские изотопы Th и U. Синтезирован полный ряд составов в твердых растворах $[\text{PbTh}(\text{PO}_4)_2] - [2\text{LREE}(\text{PO}_4)]$; показано, что решетку монацита некорректно рассматривать как полностью несовместимую с ионами Pb^{2+} [23]. Отметим, что в ряде случаев радиогенный Pb может сохраняться не только в решетке монацита, но и в междоузлиях, вблизи вакансий и других структурных дефектов [26]. Второй тип изоморфизма Th и U в монаците – хаттонитовый: $\text{LREE}^{3+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{Th}^{4+}(\text{U}^{4+}) + \text{Si}^{4+}$; показано [20], что для монацита и хаттонита реализуется полная взаимная растворимость. Отметим, что кремний (до 0.08 а.ф.е.) может входить в монацит и в паре с галогенами, замещающими кислород: $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + \text{F}^-$ [4], что вызывает его избыток по сравнению с количеством, необходимым для зарядовой компенсации Th и U [32].

Равенство суммарных содержаний (Th + U + Pb) и (Si + Ca) в адуйском монаците позволяет сделать вывод, что в пробе релизуются замещения катионов Th и U как чералитового, так и хаттонитового типа, причем их вклады соизмеримы. При этом фиксируется ряд различий в изоморфизме для центральной и периферийной области (рис. 7е, ж): в первой концентрация Ca практически постоянна, тогда как концентрации Si и (Th + U + Pb) пропорциональны, т.е. вариации Th в концентрических зонах роста обеспечиваются, в основном, вариациями концентрации Si. Напротив, в периферийных областях концентрация Si менее чувствительна к концентрации Th, и вариации последней в большей степени скоррелированы с вариациями Ca. Этот резуль-

³ В структуре монацита РЗЭ занимают 9-координированные, а фосфор – искаженные тетраэдрические позиции.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и возраст (млн. лет) монацита из гранитных пегматитов Адуйского массива

№	ThO ₂	UO ₂	PbO	P ₂ O ₅	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	SiO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	Er ₂ O ₃	Сумма	T	dT
1	10.99	0.69	0.14	27.97	11.76	25.01	2.87	9.64	1.93	0.06	1.19	0.00	0.55	0.45	1.49	3.21	1.15	0.00	99.11	247	20
2	11.44	0.74	0.15	27.72	11.66	24.41	2.71	9.68	1.86	0.08	2.01	0.10	0.65	0.00	1.55	3.27	1.10	0.20	99.34	258	26
3	10.88	0.73	0.14	27.74	11.97	24.77	2.65	9.51	1.69	0.05	1.61	0.10	0.83	0.10	1.43	3.25	1.09	0.17	98.70	257	20
4	11.37	0.29	0.12	28.12	12.63	25.98	2.62	9.86	2.02	0.07	1.47	0.12	0.59	0.09	1.35	1.72	1.14	0.06	99.61	234	21
5	7.63	0.51	0.10	28.89	12.83	26.50	2.90	10.13	1.87	0.01	1.51	0.08	0.72	0.06	0.89	2.98	0.89	0.08	98.57	250	24
6	11.23	0.73	0.15	27.77	11.76	24.19	2.64	9.43	1.90	0.09	1.57	0.06	0.83	0.02	1.49	3.24	1.07	0.13	98.28	263	20
7	11.18	0.73	0.15	27.76	12.03	24.48	2.59	9.59	1.98	0.01	1.38	0.07	0.74	0.15	1.46	3.07	1.12	0.12	98.60	260	20
8	7.84	0.58	0.10	28.92	13.04	26.47	2.80	9.92	1.91	0.06	1.42	0.11	0.69	0.09	0.88	2.66	0.98	0.15	98.62	249	23
9	8.71	0.29	0.10	28.74	13.16	25.52	2.84	10.43	1.98	0.05	1.58	0.09	0.56	0.01	0.99	2.60	0.92	0.03	98.67	242	24
10	11.97	0.75	0.15	27.75	11.77	24.41	2.61	9.55	1.97	0.05	1.42	0.18	0.80	0.18	1.61	3.18	1.11	0.19	99.64	250	19
11	7.55	0.51	0.10	29.18	13.30	26.13	2.70	9.67	1.76	0.03	1.51	0.11	0.75	0.04	0.77	3.10	1.04	0.13	98.38	261	24
12	5.80	0.55	0.09	29.28	13.69	27.04	2.98	10.08	1.97	0.02	1.42	0.10	0.65	0.11	0.59	2.71	0.85	0.19	98.60	267	27
13	9.61	0.11	0.11	27.64	13.34	27.04	2.93	10.39	2.14	0.08	1.41	0.03	0.38	0.03	1.33	0.95	0.74	0.01	98.26	256	25
14	10.96	0.70	0.15	27.74	12.21	24.82	2.55	9.50	1.87	0.08	1.38	0.12	0.81	0.12	1.44	3.04	1.11	0.10	98.68	262	20
15	8.60	0.78	0.12	28.93	12.41	25.36	2.71	9.69	1.92	0.03	1.66	0.09	0.75	0.02	0.85	3.08	1.20	0.18	98.40	260	21
16	8.97	0.77	0.12	28.62	12.22	25.17	2.63	9.84	2.07	0.09	1.55	0.14	0.80	0.10	0.96	3.30	1.14	0.23	98.75	251	21
17	9.74	0.75	0.13	28.32	11.87	25.10	2.55	9.87	2.10	0.17	1.43	0.10	0.77	0.17	1.14	3.29	1.17	0.19	98.89	247	20
18	9.92	0.12	0.10	28.07	12.73	26.56	2.99	10.50	2.09	0.07	1.48	0.05	0.45	0.06	1.08	1.12	1.05	0.00	98.46	238	24
19	10.39	0.17	0.11	28.25	12.68	26.39	2.88	10.22	2.03	0.08	1.44	0.07	0.47	0.10	1.15	1.22	1.07	0.00	98.76	242	23
20	10.51	0.70	0.14	27.97	12.11	25.15	2.73	9.69	1.90	0.05	1.50	0.14	0.71	0.10	1.36	3.10	1.07	0.13	99.08	267	21
21	8.90	0.74	0.12	28.65	12.35	25.51	2.75	9.85	1.94	0.03	1.78	0.10	0.68	0.00	0.99	3.20	1.14	0.14	98.87	255	21
22	11.03	0.77	0.15	27.98	12.00	24.36	2.58	9.48	1.91	0.09	1.45	0.13	0.83	0.16	1.46	3.31	1.11	0.14	98.94	258	20
23	8.85	0.68	0.12	28.56	12.46	25.72	2.75	9.67	1.96	0.09	1.35	0.13	0.82	0.16	0.99	3.20	1.13	0.10	98.75	249	21
24	10.29	0.67	0.13	27.98	12.28	24.96	2.70	9.53	1.86	0.05	1.69	0.11	0.79	0.00	1.34	3.04	1.06	0.16	98.64	254	20
25	10.55	0.73	0.14	28.17	11.85	24.63	2.43	9.52	1.83	0.09	1.74	0.14	0.80	0.00	1.32	3.23	1.16	0.22	98.55	264	20
26	8.55	0.79	0.12	28.88	12.13	25.34	2.67	9.76	2.04	0.04	1.54	0.10	0.76	0.04	0.88	3.32	1.20	0.09	98.25	259	21
27	9.11	0.76	0.12	28.73	12.40	25.07	2.67	9.62	1.88	0.16	1.46	0.08	0.85	0.03	1.02	3.38	1.20	0.15	98.66	255	21
28	10.88	0.21	0.10	28.04	12.63	26.20	2.86	10.19	2.03	0.04	1.58	0.07	0.55	0.00	1.24	1.44	1.17	0.01	99.25	237	22
29	7.66	0.57	0.10	28.97	13.20	26.31	2.47	9.81	1.94	0.14	1.64	0.11	0.71	0.01	0.86	3.18	1.02	0.09	98.83	261	24
30	9.20	0.62	0.12	28.63	12.72	25.85	2.77	9.72	1.80	0.04	1.55	0.10	0.73	0.04	1.14	3.07	1.10	0.19	99.39	256	22
31	9.99	0.14	0.12	27.94	13.30	26.65	2.86	10.06	1.99	0.12	1.42	0.00	0.43	0.00	1.21	1.05	1.01	0.00	98.27	262	25
32	11.25	0.19	0.12	28.00	12.35	26.25	2.90	10.28	1.96	0.08	1.41	0.07	0.55	0.08	1.26	1.28	1.16	0.03	99.22	230	22
33	9.78	0.13	0.10	28.18	13.78	27.14	2.81	10.16	1.94	0.04	1.68	0.09	0.31	0.00	1.21	1.05	0.95	0.00	99.34	241	24
34	8.87	0.10	0.10	28.55	12.90	26.85	2.83	10.53	2.16	0.17	1.75	0.08	0.38	0.00	0.75	0.94	1.19	0.00	98.15	264	27
35	9.73	0.09	0.11	28.95	12.76	26.64	2.88	10.54	2.16	0.08	1.52	0.07	0.39	0.06	0.87	0.86	1.20	0.00	98.91	250	25
36	8.87	0.09	0.09	28.85	13.03	27.13	2.91	10.65	2.14	0.10	1.42	0.10	0.37	0.03	0.81	0.79	1.04	0.00	98.42	243	26
37	9.27	0.13	0.10	28.23	13.22	27.17	3.01	10.48	2.15	0.07	1.49	0.09	0.50	0.08	1.10	1.14	0.96	0.02	99.21	248	25
38	7.93	0.10	0.09	28.03	13.55	28.00	3.04	10.67	2.04	0.08	1.36	0.10	0.37	0.06	1.08	0.91	0.66	0.00	98.08	256	28
39	9.36	0.13	0.10	28.13	13.11	27.03	2.88	10.25	1.96	0.15	1.74	0.09	0.40	0.00	1.24	1.04	0.85	0.00	98.46	239	25
40	10.42	0.15	0.11	27.99	12.71	26.55	2.86	10.09	2.10	0.19	1.59	0.08	0.49	0.05	1.30	1.20	0.97	0.00	98.85	243	23
41	7.48	0.45	0.10	29.34	13.11	26.42	2.94	9.76	1.84	0.08	1.60	0.11	0.69	0.06	0.85	3.01	0.95	0.17	98.95	254	24
42	10.89	0.72	0.14	28.18	11.85	24.43	2.61	9.15	1.77	0.06	1.90	0.14	0.76	0.00	1.44	3.21	1.10	0.14	98.51	246	19
43	9.34	0.53	0.12	29.23	12.13	25.20	2.64	9.59	1.86	0.05	1.58	0.09	0.78	0.08	1.16	3.32	1.01	0.18	98.89	248	21
44	9.21	0.54	0.12	28.44	12.12	25.77	2.89	9.75	1.94	0.12	1.33	0.11	0.69	0.27	1.09	2.98	1.07	0.13	98.58	267	22
45	7.70	0.51	0.10	29.10	13.05	26.20	2.87	10.02	1.84	0.07	1.75	0.10	0.66	0.00	0.91	2.96	0.91	0.13	98.89	261	24
46	12.17	0.74	0.16	27.47	11.53	24.03	2.53	9.47	1.85	0.09	1.25	0.18	0.81	0.22	1.69	3.19	1.12	0.18	98.68	254	19
47	11.30	0.72	0.15	27.72	11.92	24.30	2.68	9.58	1.98	0.05	1.29	0.09	0.70	0.19	1.60	3.17	1.09	0.12	98.65	253	19
48	11.04	0.72	0.15	27.86	11.95	24.49	2.70	9.54	1.85	0.03	1.46	0.12	0.79	0.09	1.49	3.24	1.10	0.18	98.79	257	20
49	12.35	0.75	0.16	27.58	11.58	24.06	2.57	9.42	1.81	0.08	1.48	0.12	0.75	0.10	1.72	3.07	1.12	0.11	98.84	257	19
50	11.65	0.73	0.15	27.71	11.75	24.64	2.64	9.52	1.87	0.07	1.53	0.13	0.71	0.02	1.59	3.12	1.08	0.14	99.06	255	17

Примечание. Анализ выполнен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100.

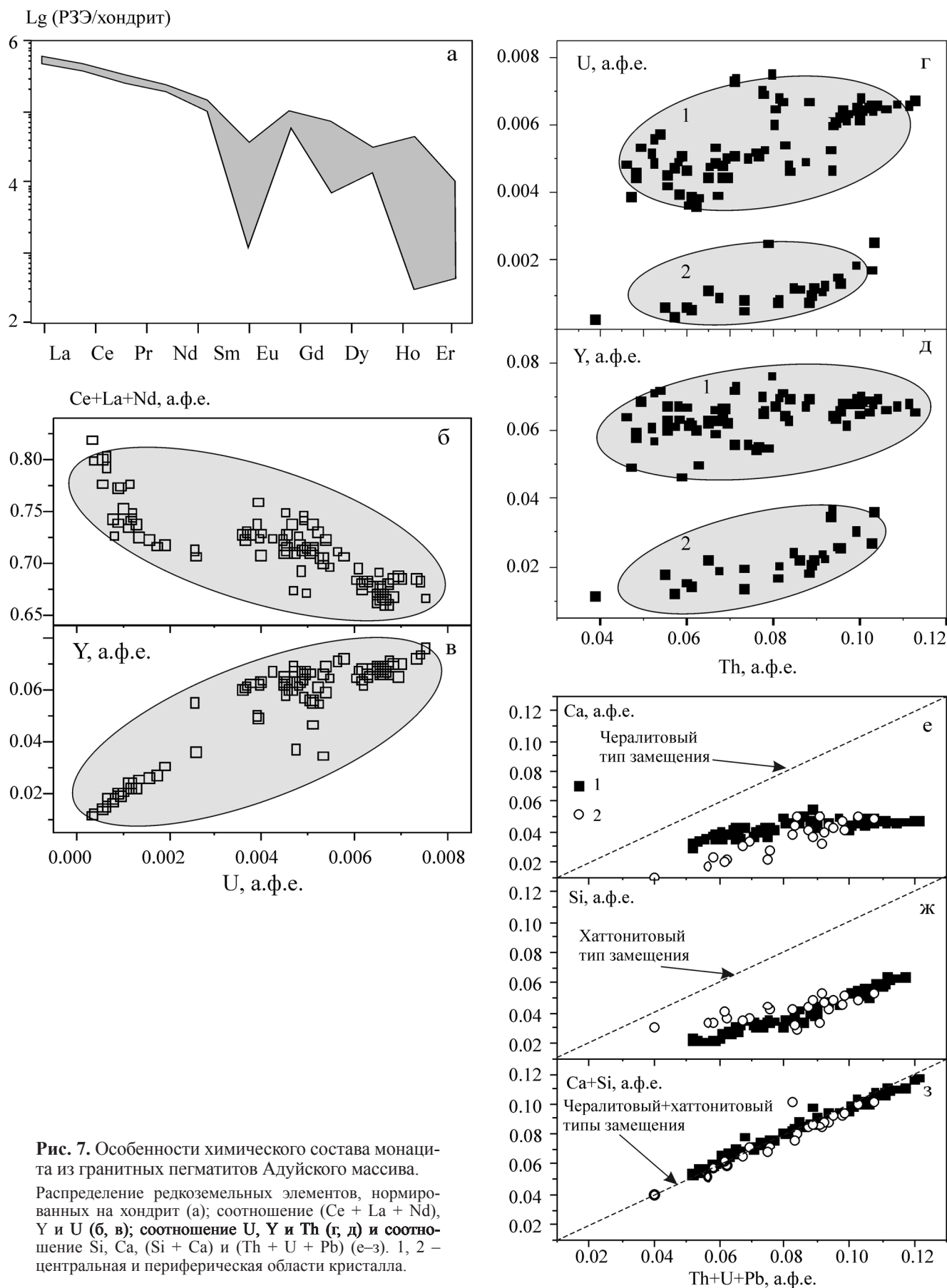


Рис. 7. Особенности химического состава монацита из гранитных пегматитов Адуйского массива. Распределение редкоземельных элементов, нормированных на хондрит (а); соотношение (Ce + La + Nd), Y и U (б, в); соотношение U, Y и Th (г, д) и соотношение Si, Ca, (Si + Ca) и (Th + U + Pb) (е-з). 1, 2 – центральная и периферическая области кристалла.

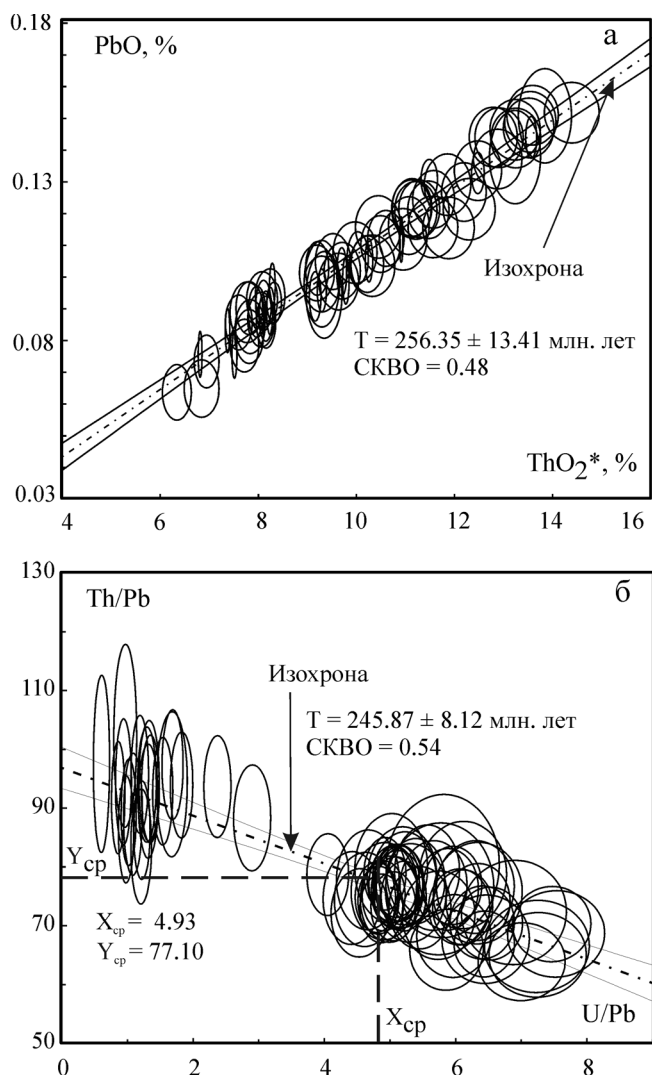


Рис. 8. Th*-Pb (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для монацита из гранитных пегматитов Адуйского массива.

тат указывает на различие условий формирования центральной и периферийных областей кристалла. Представляется, что более корректны независимые возрастные определения для центральной и периферийных областей кристалла.

Исходя из схем изоморфизма $2\text{LREE}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+} + \text{Ca}^{2+}$ и $2\text{LREE}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+} + \text{Ca}^{2+}$, можно предположить, отношение $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb})$ (или $(\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$ при наличии серы), а точнее степень его отклонения от 1 является простейшим кристаллохимическим критерием сохранности состава монацита (замкнутости его Th-U-Pb-системы). Для адуйского монацита установлено, что в 80 проанализированных точках из 100 отношение β составляет 0.95–1.05 (т.е. отклонение от 1 не превышает 5%) и лишь в 20 точках на периферии кристалла и в его центре оно равно 0.90–0.95 и 1.05–1.10, соответственно, что, по-видимому, отражает процессы радиационной де-

струкции (метамиктизации) минерала или наличие фазовых включений. Эти данные свидетельствуют о малой степени нарушения замкнутости Th-U-Pb подсистемы исследуемого монацита. Можно предполагать, что отбраковка указанных 20 точек при определении возраста кристалла может повысить надежность и корректность его определения.

Датировка. В предположении, что содержание нерадиоγενного свинца и потери радиогенного пренебрежимо малы (изотопные U-Pb и Th-Pb-подсистемы закрыты, и U/Pb и Th/Pb-возраста совпадают), нами выполнены расчеты возрастов по результатам электронно-зондовых точечных анализов адуйского монацита при погрешности определения $\Delta\text{Th}/\text{Th} = 3.08$, $\Delta\text{U}/\text{U} = 1.54$ и $\Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 5.63\%$. На рис. 6в приведены значения расчетных возрастов с ошибками их определения для 100 точек индивида монацита, а также величина средне-взвешенного возраста, которая составляет 252.8 ± 4.5 млн. лет ($СКВО = 0.22$). Заметим, что при достаточно повышенных (до 5.6%) значениях ошибки определения Th, U и Pb, погрешность датировки составляет менее 2%. Из рис. 6в, где приведена гистограмма распределения полученных значений возрастов, а также огибающая кривая, видно, что последняя близка к гауссовой функции с одним максимумом, соответствующем возрасту минерала 252.8 ± 4.5 млн. лет, что свидетельствует о гомогенности системы по возрасту.

Из аналитических данных, приведенных в табл. 1, видно, что адуйский монацит характеризуется достаточно высокой неоднородностью по составу: $\text{ThO}_2 = 4.2\text{--}12.4$, $\text{UO}_2 = 0.03\text{--}0.84$ и $\text{PbO} = 0.05\text{--}0.16$ мас. %. Это открывает возможность использовать полученные результаты для изохронных построений: на рис. 8 они представлены на Th*-Pb и Th/Pb-U/Pb-диаграммах. Видно, что результаты удовлетворительно ложатся как на Th*-Pb, так и на Th/Pb-U/Pb-изохроны; Th*/Pb-возраст составляет 256.35 ± 13.41 млн. лет, ($СКВО = 0.48$), Th/Pb-возраст на двумерной Th/Pb-U/Pb-диаграмме – 245.87 ± 8.12 млн. лет, ($СКВО = 0.54$), а на трехмерной $\text{ThO}_2\text{--UO}_2\text{--PbO}$ -диаграмме – 245.30 ± 16.00 млн. лет ($СКВО = 0.43$). Сопоставление результатов свидетельствует о том, что в данном случае все подходы при обработке аналитических данных достаточно корректны и дают близкие значения возраста. При этом минимальные погрешности реализуются при обработке гистограммы распределения единичных возрастов (± 4.5) и при анализе Th/Pb-U/Pb-изохроны (± 8.12 млн. лет); при этом ошибка определения Th/Pb-возраста на трехмерной $\text{ThO}_2\text{--UO}_2\text{--PbO}$ -диаграмме почти в два раза выше, что отражает существенно высокотермический состав минерала.

В. Монациты гранитных пегматитов Ильменских гор

В пробе минерала из Блюмовской копи 50 содержание ThO_2 варьирует от 22.0 до 32.8, UO_2 – от 0.48 до 0.66, PbO – от 0.24 до 0.37 мас. % (данные по 21 точечному анализу зерен размером порядка 0.6 мм). По единичным точечным анализам нами выполнены расчеты возраста минерала в предположении, что изотопные U-Pb и Th-Pb-подсистемы минерала закрыты, и U/Pb и Th/Pb-возраста совпадают. Установлено, что средневзвешенное значение возраста составляет 241.0 ± 8.9 млн. лет (СКВО = 0.02), при этом огибающая кривая гистограммы распределения возрастов близка к гауссовой функции с одним максимумом, что свидетельствует о гомогенности минерала по возрасту.

Зерно монацита достаточно неоднородно по содержанию урана, тория и свинца, что открывает возможность использовать полученные аналитические данные для изохронных построений. Установлено, что изохронный **Th*-Pb-возраст минерала составляет** 246.0 ± 37.7 млн. лет (СКВО = 0.08), в то же время изохронный **Th/Pb-возраст, полученный на двумерной Th/Pb-U/Pb-диаграмме** – 260.1 ± 139.1 (!) (СКВО = 0.05), а на трехмерной $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -диаграмме – 255.7 ± 105.9 (!) млн. лет (СКВО = 0.08). В монаците из копи № 244 содержание UO_2 составляет 0.5–1.2, PbO – 0.14–0.25, в то время как содержание ThO_2 несколько ниже – 12.0–23.1 мас. % (данные по 14 точечным анализам зерна размером 1.5 мм). Средне-взвешенное значение возраста по единичным точечным анализам составляет 249.0 ± 21.9 млн. лет. Изохронный **Th*-Pb-возраст составляет** 242.5 ± 40.0 (СКВО = 0.12), а Th/Pb-возраст по двумерной Th/Pb-U/Pb-диаграмме – 272.0 ± 74.5 (!) (СКВО = 0.13) и по трехмерной $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -диаграмме – 265.1 ± 150.5 (!) млн. лет (СКВО = 0.12).

Видно, что в монацитах из копи № 50 и 244 удовлетворительно согласуются между собой возраста, рассчитанные как по единичным точечным анализам, так и по **Th*-Pb-изохронной диаграмме**. Напротив, расчеты по Th/Pb-U/Pb- и $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -диаграммам дают неудовлетворительные результаты, по-видимому, ввиду малого разброса по зернам содержаний урана.

Г. Уранинит и монацит гранитоидов Первомайского массива

В зерне уранинита размером порядка 5 мкм содержание ThO_2 варьирует от 4.89 до 5.08, UO_2 – от 86.78 до 88.91, PbO – от 3.30 до 3.38 мас. % (данные для 4 точек, абсолютная погрешность – 0.19, 0.43 и 0.06 мас. %, соответственно); в зерне монацита размером порядка 50 мкм содержание ThO_2 – 7.56–9.74, UO_2 – 0.10–1.74, PbO – 0.09–0.18 мас. % (данные для 6 точек, абсолютная погрешность –

0.26, 0.01 и 0.01 мас. %). По составу, определенному для отдельных точек минералов, выполнены их датировки: средневзвешенное значение возраста для уранинита – 274.00 ± 30.50 , а для монацита – 258.47 ± 43.27 млн. лет, причем гистограммы распределения возрастов свидетельствуют о гомогенности минералов по возрасту. Использование более строгих изохронных подходов для датировок одного или другого минералов практически невозможно как из-за относительно малого разброса содержаний Th, U и Pb по зернам этих моноэлементных минералов-концентраторов Th или U с соотношением $\text{ThO}_2/\text{UO}_2 = 10/1$ или $1/100$, так и из-за малого числа аналитических точек на отдельном зерне микронного размера. В частности, на диаграммах Th/Pb vs. U/Pb вследствие “приуроченности” точек к оси Th/Pb (или U/Pb) **ошибка при построении изохроны достаточно высока**, и Th/Pb- (или U/Pb)-возраст оценивается для каждого из минералов лишь чисто качественно.

В предположении равенства возрастов уранинита и монацита, о чем свидетельствует близость средневзвешенных значений возрастов, оцененных по единичным точечным анализам минералов, вполне обоснованным представляется использование изохронного подхода для всей совокупности аналитических данных по двум минералам. Соответствующие построения представлены на диаграммах $\text{UO}_2^* \text{ vs. PbO}$ и Th/Pb vs. U/Pb (рис. 9); они однозначно указывают на корректность применения данного подхода: результаты удовлетворительно ложатся на изохроны, причем **U*-Pb-возраст составляет** 274.1 ± 3.8 (СКВО = 0.07), U/Pb-возраст – 274.0 ± 3.7 млн. лет (СКВО = 0.08), а Th/Pb-возраст по трехмерной $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -диаграмме – 274.1 ± 4.2 млн. лет (СКВО = 0.08). Датировки, полученные в разных подходах по совокупности данных для двух минералов-концентраторов Th и U, близки между собой и близки средневзвешенным значениям возраста, полученным для каждого минерала по отдельности.

Д. Уранинит кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского месторождения

Состав минерала – $\text{UO}_2 = 80.37\text{--}91.31$, $\text{ThO}_2 = 0\text{--}1.13$ и $\text{PbO} = 3.90\text{--}4.74$ мас. % (данные для 24 точек по зерну, имеющему размер порядка 5–10 мкм). По полученным значениям содержаний Th, U и Pb в точках выполнены датировки уранинита: средне-взвешенное значение возраста составляет 369.7 ± 24.1 млн. лет, причем гистограмма распределения “точечных” возрастов свидетельствует о возрастной гомогенности минерала. Таким образом, в рамках предположения о замкнутости изотопной U-Th-Pb-системы минерала его датировку в границах подхода [24], можно признать удовлетворительной, хотя погрешность в

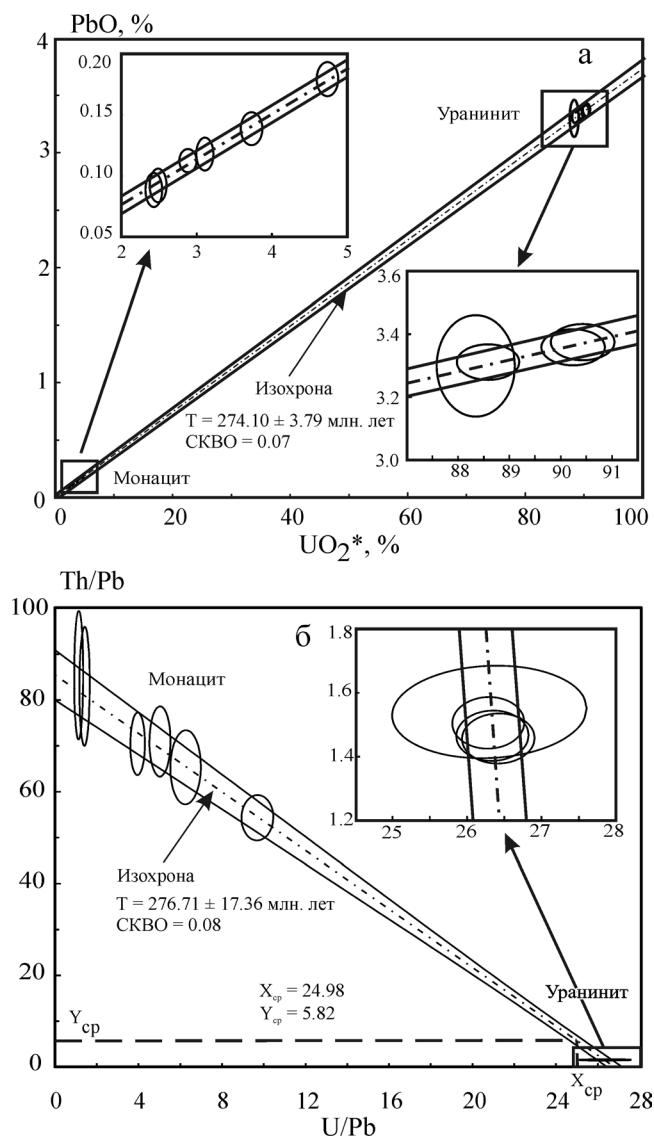


Рис. 9. U^* -Pb (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для монацита и уранинита из гранитоидов Первомайского массива.

определении возраста достаточно значима. Напротив, использование изохронных подходов не приводит к корректным датировкам (корректных изохрон построить не удается из-за малого разброса содержаний Th, U и Pb), в частности U^*/Pb -возраст составляет 495.9 ± 335.0 (!) (СКВО = 0.3), а Th/Pb-возраст по трехмерной ThO_2 - UO_2 -PbO-диаграмме – 563.6 ± 357.19 (!) млн. лет (СКВО = 0.22).

Е. Минералы гранитоидов доюрского фундамента Западной Сибири

Уранинит, Окуневская буровая площадь, скв. Ок10486, глубина 1734 м. В уранините содержание $UO_2 = 67.51$ – 78.73 , $ThO_2 = 7.38$ – 15.32 и $PbO = 3.01$ – 3.31 мас. % (данные для 9 точек в зерне размером менее 10 мкм). По полученным составам и в пред-

положении, что изотопная U-Th-Pb-система минерала замкнута, проведены расчеты возраста: его средне-взвешенное значение для уранинита 302.6 ± 9.0 млн. лет. Использование изохронных подходов не приводит к корректным датировкам, в частности, получено, что U^*/Pb -возраст составляет 279.9 ± 85.6 млн. лет (СКВО = 0.57); U/Pb -возраст по двумерной Th/Pb-U/Pb-диаграмме – 302.6 ± 24.3 млн. лет (СКВО = 0.63), а по трехмерной ThO_2 - UO_2 -PbO-диаграмме – 236.1 ± 165.8 млн. лет (СКВО = 0.62).

В торите содержание ThO_2 составляет 74.20–76.92, $UO_2 = 7.34$ – 7.78 и $PbO = 1.25$ – 1.30 мас. % (данные для 10 точек в зерне, имеющем размер до 50 мкм). По полученным составам и в предположении, что изотопная U-Th-Pb-система минерала замкнута, проведены расчеты возраста: его средне-взвешенное значение составляет 300.8 ± 19.2 млн. лет. Использование изохронных подходов не приводит к корректным датировкам: получено, что Th^*/Pb -возраст составляет 307.3 ± 563.1 (!) млн. лет (СКВО = 0.02), Th/Pb-возраст по двумерной Th/Pb-U/Pb диаграмме – 303.1 ± 617.2 (!) млн. лет (СКВО = 0.03), а по трехмерной ThO_2 - UO_2 -PbO диаграмме – 260.4 ± 1222.9 (!) млн. лет (СКВО = 0.02).

Уранинит и монацит, Верхнереченская площадь, скв. 1. В зерне монацита размером до 50 мкм содержание $ThO_2 = 5.37$ – 16.31 , $UO_2 = 0.40$ – 0.81 , $PbO = 0.08$ – 0.19 мас. % (данные для 24 точек); в зерне уранинита размером до 15 мкм содержание $ThO_2 = 2.05$ – 4.94 , $UO_2 = 83.18$ – 89.85 , $PbO = 2.93$ – 3.26 мас. % (данные для 11 точек). По составу, определенному для отдельных точек монацита и уранинита, выполнены их датировки: средне-взвешенное значение возраста составляет 255.83 ± 36.21 и 259.73 ± 7.82 млн. лет, соответственно, причем гистограммы распределения возрастов свидетельствуют о гомогенности минералов по возрасту. Использование более строгих изохронных подходов дают следующие значения возрастов для монацита: Th^*/Pb -возраст равен 254.71 ± 37.64 (СКВО = 0.26), а Th/Pb-возраста на двумерной Th/Pb-U/Pb- и трехмерной ThO_2 - UO_2 -PbO диаграммах – 258.68 ± 30.90 (СКВО = 0.33), и 253.30 ± 37.64 (СКВО = 0.27), млн. лет. Видно, что погрешности определения возрастов достаточно велики.

В предположении равенства возрастов уранинита и монацита нами использован изохронный подход для всей совокупности аналитических данных по двум минералам. Из анализа соответствующих диаграмм следует, что на них данные по минералам удовлетворительно ложатся на изохроны, причем U^*/Pb -возраст совокупной системы составляет 259.19 ± 3.66 (СКВО = 0.50), Th/Pb-возраста по двумерной Th/Pb-U/Pb диаграмме – 259.17 ± 3.47 (СКВО = 0.59), а Th/Pb-возраст по трехмерной ThO_2 - UO_2 -PbO диаграмме – 259.03 ± 3.73 млн. лет (СКВО = 0.49). Видно, что все датировки удовлетворительно согласуются между собой и погрешности определения возрастов достаточно малы.

Ж. Торианит карбонатитоподобных пород Карабаишского гипербазитового массива

Состав минерала – $\text{ThO}_2 = 51.95\text{--}67.54$, $\text{UO}_2 = 18.34\text{--}26.58$ и $\text{PbO} = 1.61\text{--}2.04$ мас. %. (данные для 10 точек в зерне, имеющем размер 5–10 мкм); средне-взвешенное по 10 точкам значение его возраста составляет 352.1 ± 11.2 млн. лет (гистограмма распределения возрастов имеет один максимум, т.е. минерал гомогенен по возрасту); изохронный Th^*/Pb -возраст равен 321.4 ± 70.3 млн. лет (СКВО = 0.26). Видно, что эти возраста, вычисленные в рамках двух различных подходов, в целом, согласуются между собой, хотя погрешность датировки в изохронном подходе значительна, по-видимому, из-за “скученности” в расположении точек на соответствующей диаграмме (небольшого разброса содержаний Th и U). Эта же причина вызывает еще большую погрешность в определении изохронных Th/Pb -возрастов на двумерной Th/Pb – U/Pb - и трехмерной ThO_2 – UO_2 – PbO диаграммах: 486.3 ± 178.7 (СКВО = 0.70), и 563.8 ± 347.5 млн. лет (СКВО = 0.49), соответственно. Последние оценки носят лишь качественный характер.

3. Монациты Суундукского и Джабыкского массивов

Состав монацитов из двух гранитоидных массивов – $\text{ThO}_2 = 4.67\text{--}11.04$, $\text{UO}_2 = 0.14\text{--}0.29$ и $\text{PbO} = 0.05\text{--}0.11$ мас. % (данные для 9 точек в зерне, имеющем размер порядка 50 мкм); $\text{ThO}_2 = 3.16\text{--}13.08$, $\text{UO}_2 = 0.15\text{--}0.46$ и $\text{PbO} = 0.04\text{--}0.16$ мас. % (данные для 9 точек в зерне, имеющем размер до 0.4 мм). Средне-взвешенные значения возрастов составляют 222.11 ± 49.00 и 266.67 ± 44.11 млн. лет; изохронные Th^*/Pb -возраста равны 222.69 ± 91.89 (СКВО = 0.27) и 268.1 ± 35.26 млн. лет (СКВО = 0.28); а Th/Pb -возраста, оцененные по трехмерным ThO_2 – UO_2 – PbO -диаграммам 239.18 ± 98.87 и 275.1 ± 92.14 млн. лет (СКВО = 0.33), соответственно для монацитов Суундукского и Джабыкского массивов. Отметим, что согласно Т.А. Осиповой (частное сообщение) для монацита Суундукского массива методом изотопного разбавления получены конкордантные датировки в 218 ± 4 млн. лет, а для пробы Джабыкского 270 ± 10 и 164 ± 2 млн. лет.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены вопросы развития и совершенствования методики химического микрозондового датирования минералов-концентраторов радиоактивных элементов – широко известной за рубежом методики CHIME. Реализован комплексный подход, включающий решение ряда методических аналитических, математических и кристаллохимических задач.

С целью повышения воспроизводимости данных и снижения погрешности определения состава ряда минералов-гехронометров (монацита, уранинита, торита и торианита) рассмотрены методические вопросы проведения их микрозондового анализа – оптимизация времени набора импульсов на аналитических пиках U , Th и Pb , учет поправок на влияние матрицы и др.

На основе вычислительного эксперимента по моделированию поведения временной эволюции модельной статистической U – Th – Pb -системы при варьировании всех ее основных характеристик (начального содержания и соотношения U и Th , их среднеквадратичных отклонений, наличия нерадиоанногенного и потерь радиоанногенного Pb – степени конкордантности-дискордантности, количества статистических реализаций системы и др.) детально исследована процедура ее датировки в рамках четырех альтернативных подходов [8, 24, 25, 30]; проанализированы проблемы повышения объективности анализа с возможностью отбраковки недостоверных результатов, сформулированы условия, при которых могут быть получены корректные возрастные определения. Показано, что для корректной датировки необходим комплексный подход, включающий использование нескольких различных методик обчета, сравнение и анализ получаемых возрастов.

Развитые математические подходы для получения, обработки и анализа химических данных использованы при изучении ряда Th – U -минералов (монацитов, уранинитов, торитов и торианитов) из различных геологических объектов Урала и прилегающих территорий: выполнено их элементное картирование, изучен химический состав в выделенных точках, проведены расчеты возрастов.

С целью повышения объективности методики изохронного химического датирования с возможностью отбраковки недостоверных результатов исследованы кристаллохимические особенности минерала-геохронометра монацита (на примере проб из гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал): выполнен детальный анализ зональности в распределении элементов; выявлено два типа зональности в центральной области кристалла и на его периферии – концентрическая, типичная для магматических монацитов, и сложной формы, свойственная монацитам, подвергшимся термохимическим воздействиям в процессе роста или посткристаллизационной эволюции; рассмотрены схемы гетеровалентного изоморфизма катионов Th и U (чералитовый и хаттонитовый), а также вопросы замкнутости Th – U – Pb -системы минерала. Показано, что для большинства зон кристалла степень нарушения замкнутости Th – U – Pb -системы незначительна.

Авторы признательны В.В. Мурзину, Т.А. Осиповой, К.С. Иванову, Ю.В. Ерохину (ИГТ УрО РАН), В.А. и В.И. Поповым (ИМин УрО РАН), В.А. Губину (УрФУ) за образцы для исследований.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. НИР по теме: “Геохимия, микроструктура и радиационные явления в минералах-концентраторах радиоактивных элементов как основа для петрогенетических, геохронологических и материаловедческих приложений” (госконтракт № 02.740.11.0727), а также Президиума РАН № 23 “Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов”, № 20 “Создание и совершенствование методов химического анализа”, а также в рамках программы УрО РАН “Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах как основа для геохронологических построений и создания материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов” при поддержке гранта РФФИ № 09–05–00513 и 11–05–00035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов А.Н., Романенко И.М., Филиппов М.Н., Петров Д.Б. Возможности геохронологии монацитов Th-U-Pb методом по данным рентгеноспектрально-микроанализа // Всероссийская конференция по аналитической химии “Аналитика России”. Тезисы докладов. М. 2004. С. 265–266.
2. Попова В.И., Чурин Е.И. Зональность и секториальность состава монацита-(Ce) гранитных пегматитов Среднего и Южного Урала // Записки РМО. 2009. № 5. С. 77–89.
3. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 589 с.
4. Baldwin J.A., Bowring S.A., Williams M.L., Mahan K.H. Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study // Lithos. 2006. V. 88. P. 173.
5. Cherniak D.J., Pyle J.M. The diffusion in monazite // Chem. Geol. 2008. V. 256, I. 1-2. P. 52–61.
6. Cherniak D.J., Watson E.B., Grove M., Harrison T.M. Pb diffusion in monazite: a combined RBS/SIMS study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 829–840.
7. Cherniak D.J., Watson E.B., Harrison T.M., Grove M. Pb diffusion in monazite: a progress report on a combined RBS/SIMS study // EOS Transc. Am. Geophys. Union. 2000. V. 81. P. S25.
8. Cocherie A., Albaredo F. An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65, № 24. P. 4509–4522.
9. Copeland P., Parrish R.R., Harrison T.M. Identification of inherited radiogenic Pb in monazite and its implication for U-Pb systematics // Nature. 1988. V. 333. P. 760–763.
10. Cressey G., Wall F., Cressey B.A. Differential REE uptake by sector growth of monazite // Mineral. Mag. 1999. V. 63. P. 813–828.
11. Dahl P.S., Hamilton M.A., Jercinovic M.J. et al. Comparative isotopic and chemical geochronometry of monazite, with implications for U-Th-Pb dating by electron microprobe: An example from metamorphic rocks of the eastern Wyoming Craton (USA) // Am. Min. 2005. V. 90. P. 619–638.
12. Dodson M.H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological Systems // Contrib. Mineral. Petrol. 1973. V. 40. P. 259–274.
13. Forster H.-J. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals from the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part I: the monazite-(Ce)-brabantite solid solution series // Am. Min. 1998. V. 83. P. 259–272.
14. Forster H.-J., Harlov D.E. Monazite-(Ce)-huttonite solid solutions in granulite-facies metabasites from the Ivrea-Verbano Zone, Italy // Mineral. Mag. 1999. V. 63. P. 587–594.
15. Gardes E., Jaoul O., Montel J., et al. Pb diffusion in monazite: an experimental study of $Pb^{2+} + Th^{4+} \leftrightarrow 2Nd^{3+}$ interdiffusion // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2325–2336.
16. Heinrich W., Andrehs G., Franz G. Monazite-xenotime miscibility gap thermometry I. An empirical calibration. // J. Metamorph. Geol. 1997. V. 15. P. 3–16.
17. <http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/>
18. <http://www.geo.umass.edu/probe/Monazite%20techniques-analysis%20frames.html>
19. Jercinovic M.J., Williams M.L. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: background acquisition interferences, and beam irradiation effects // Am. Min. 2005. V. 90. P. 526–546.
20. Kucha H. Continuity in the monazite-huttonite series // Mineral. Mag. 1980. P. 1031–1034.
21. Ludwig K.R. Users manual for ISOPLOT/EX, version 2. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Spec. Pub. 1a. 1999.
22. McFarlane C.R.M., Harrison T.M. Pb-diffusion in monazite: Constraints from a high-T contact aureole setting // Earth Planet. Sci. Lett. 2006. V. 250, Is. 1-2. P. 376–384.
23. Montel J.-M., Devidal J.L., Avignand D. X-ray diffraction study of brabantite-monzite solid solutions // Chem. Geol. 2002. V. 191. P. 89.
24. Montel J.-M., Foret S., Veschambre M. et al. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol. 1996. V. 131. P. 37–53.
25. Rhede D., Wendt I., Förster H.J. A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb and Th/Pb-ages of accessory minerals // Chem. Geol. 1996. V. 30. P. 247–253.
26. Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R., Deutsch A. Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites; site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique // Geol. Bould. 2003. V. 31. P. 973–976.
27. 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.
28. Seydoux-Guillaume A. M., Wirth R., Nasdala L. et al. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite // Phys. Chem. Miner. 2002. V. 29. P. 240–253.

29. *Spear F.S., Pyle J.M.* Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 48. P. 293–335.
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. *Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J.* Microprobe Monazite Geochronology: Understanding Geologic Processes by Integrating Composition and Chronology // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2007. V. 35. P. 137–175.
33. *Williams M. L., Jercinovic M. J., Terry M. P.* Age mapping and dating of monazite on the electron microprobe: Deconvoluting multistage tectonic histories // *Geology* 1999. V. 27, № 11. P. 1023–1026.
34. *York D.* Least-squares fitting of a straight line // *Can. J. Phys.* 1966. V. 44. P. 1079–1086.

Рецензент И.С. Чащухин

A chemical electron microprobe dating for radioactive elements: Methodical aspects

S. L. Votyakov, V. V. Khiller, Y. V. Schapova, A. V. Porotnikov

Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

The work is devoted to the development of a chemical electron microprobe dating technique for radioactive elements bearing minerals – a widely known abroad technique CHIME (chemical Th-U-total Pb isochron method). The complex approach including the solving of a number of analytical, mathematical and crystal-chemical problems is employed. With the purpose of an increase of reproducibility of the data and the reduction of age errors for monazite, uraninite, thorite, thorianite minerals, the analytical procedure is examined in detail (in particular, its counting parameters-intensity, total acquisition time per point, total number of points in the analysis; the obtaining a correct major element analysis to insure proper matrix corrections; the corrections for spectral interference, etc.). On the basis of a statistical computer simulation of the time evolution of U-Th-Pb-content in a mineral at a variation of its basic characteristics (the values of initial content, the U and Th ratio, the dispersion of their contents, the presence of initial lead, the possible Pb losses, the discordancy U-Th-Pb-system, etc.) the procedure of age calculation is analyzed within the framework of four alternative approaches; the ways of validation of dating procedure are considered; the conditions, at which the correct age definitions can be received are formulated. It is shown, that the use of several age calculation methods and the comparison of the age values obtained is necessary for correct dating. The advanced mathematical approaches of the chemical data analysis are used for the exploration of the series of monazite, uraninite, thorite, thorianite samples from various geological objects of the Urals and adjacent territories; the elemental mapping, chemical composition in the allocated points and the age values are obtained. With the purpose of the better interpretation of the results obtained and rejecting the meaningless data, the crystal-chemical and textural features of monazite sample from pegmatites (Adui granite massif, the Urals) are considered in detail: the types of isomorphous substitution (cheralite- or huttonite-type substitutions), complex compositional zoning, the problems of possible disturbance of Th-U-Pb system is carried out.

Key words: monazite, uraninite, electron microprobe dating, elemental mapping, crystal chemistry, isomorphous substitution, computer simulations.