

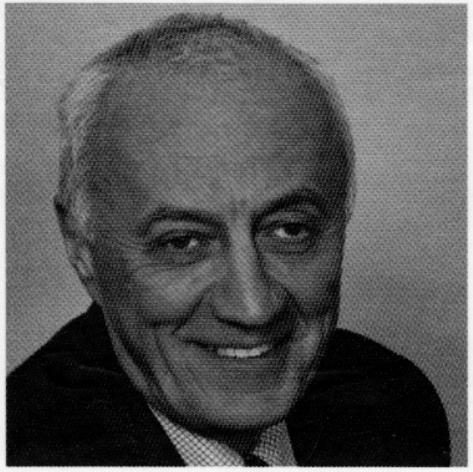
127946

Серия «Аналитика – наукам о Земле»

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

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

ЕКАТЕРИНБУРГ
2011



Вотяков Сергей Леонидович,

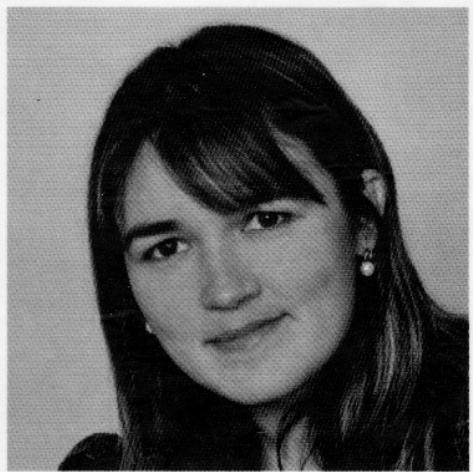
член-корреспондент РАН, директор Института геологии и геохимии, руководитель ЦКП «Геоаналитик», член Президиума УрО РАН, профессор Уральского федерального университета.

Научные интересы: физика и кристаллохимия минералов, материаловедение природного вещества. Автор более 300 научных публикаций, в том числе 8 монографий.



Щапова Юлия Владимировна,

кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Института геологии и геохимии УрО РАН, доцент. Научные интересы: электронная структура и спектроскопия дефектов в оксидах и силикатах, кристаллохимия, радиационные явления в минералах. Автор более 150 научных публикаций, в том числе 2 монографий.



Хиллер Вера Витальевна,

кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института геологии и геохимии УрО РАН.

Научные интересы: минералогия, электронно-зондовый микрозондовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, геохронология.

Автор 90 научных публикаций.

124946

1-й звезды

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

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

Серия «Аналитика – наукам о Земле»

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

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

Ответственный редактор академик РАН Н.П. Юшkin

Екатеринбург
2011

УДК 550.93+550.41

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ISBN 978-5-94332-091-0

ISBN 978-5-94332-091-0



9 785943 320910

© ИГиГ УрО РАН, 2011 г.

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

БЕН РАН
Отдел геохимической
литературы

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	9
Глава 1. Объекты, образцы и методы исследования.....	21
1.1. Геологические объекты исследования и образцы.....	21
1.2. Рентгенография и спектроскопия в исследованиях радиационного разупорядочения структуры U-Th-содержащих минералов	26
1.3. Микрозондовый анализ U-Th-содержащих минералов.....	39
Глава 2. Состав, кристаллохимия и радиационное разупорядочение монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири	61
2.1. Структура, изоморфизм и радиационные повреждения в монаците	61
2.2. Состав, элементное картирование и кристаллохимические особенности монацита из ряда геологических объектов Урала и Сибири	64
2.2.1. Монацит пегматитов Блюмовской копи 50, Ильменские горы, Южный Урал	65
2.2.2. Монацит пегматитов копи 244, Ильменские горы, Южный Урал.....	67
2.2.3. Монацит Ильмено-Вишневогорского комплекса, Южный Урал.....	70
2.2.4. Монацит гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал	72
2.2.5. Монацит гранитоидов Джабыкского массива, Южный Урал	77
2.2.6. Монацит Тараташского массива, Южный Урал.....	79
2.2.7. Монацит кислых гнейсов Заангарья, Енисейский кряж	81
2.2.8. Монацит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал	83
2.2.9. Монацит из гранитов фундамента Ямала, Верхне-Реченская площадь, скв. 1	84
2.2.10. Монацит гранитоидов фундамента Западной Сибири, Восточно-Шебурская площадь, скв. 28р.....	85
2.2.11. Монацит метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива	86
2.3. Радиационное разупорядочение структуры монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири по спектроскопическим данным	90
Глава 3. Состав, кристаллохимия и радиационное разупорядочение уранинита, торианита, коффинита и торита из ряда геологических объектов Урала и Сибири	95
3.1. Структура, изоморфизм и радиационные повреждения в уранините, коффините, торианите и торите	96
3.2. Состав, элементное картирование и кристаллохимические особенности уранинита, торианита, коффинита и торита из ряда геологических объектов Урала и Сибири	104
3.2.1. Уранинит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал	104
3.2.2. Уранинит из гранитов фундамента Ямала, Верхне-Реченская площадь, скв. 1	105
3.2.3. Уранинит и торит гранитоидов фундамента Западной Сибири, Окуневская площадь, скв. 10486	106
3.2.4. Торианит Карабашского гипербазитового массива, Южный Урал	107
3.2.5. Уранинит и коффинит гранитных пегматитов Липовского жильного поля, Средний Урал	108
3.2.6. Уранинит к Пышминско-Ключевского месторождения, Средний Урал	109

Глава 4. Кристаллохимия и радиационное разупорядочение цирконов	
из ряда геологических объектов Урала и Сибири	111
4.1. Структура, изоморфизм и радиационные эффекты в цирконе	112
4.2. Состав и кристаллохимические особенности циркона из ряда геологических объектов Урала и Сибири	120
4.2.1. Циркон гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал	120
4.2.2. Циркон Бердяушского гранитного массива, Южный Урал	123
4.2.3. Циркон Вишневогорского щелочного массива, Южный Урал	124
4.2.4. Циркон из контаминированных гранитных пегматитов Липовского жильного поля, Средний Урал	125
4.3. Рентгенография цирконов	127
4.3.1. Радиационное повреждение цирконов по рентгенографическим данным	127
4.3.2. Термическое восстановление радиационно-поврежденных цирконов	128
4.4. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным РФЭ-спектроскопии	131
4.5. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным рамановской и рентгеновской эмиссионной спектроскопии	134
4.5.1. Разупорядочение структуры циркона по данным рamanовской спектроскопии: влияние природного автооблучения	135
4.5.2. Разупорядочение структуры циркона по данным РЭ-спектроскопии: влияние природного автооблучения	138
4.6. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным люминесценции при возбуждении синхротронным излучением	141
4.7. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным импульсной катодолюминесценции	149
4.8. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным ЭПР	157
4.9. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным инфракрасной спектроскопии	159
Глава 5. Компьютерное моделирование атомной и электронной структуры	
U-Th-содержащих минералов, расчеты степени радиационного повреждения	163
5.1. Компьютерное моделирование в исследованиях кристаллохимии и дефектообразования в U-Th-содержащих минералах	164
5.1.1. Циркон	164
5.1.2. Монацит	170
5.2. Методы моделирования атомной и электронной структуры минералов и расчеты степени их радиационного повреждения	171
5.2.1. Полуэмпирический метод атомных потенциалов моделирования структур кристаллов (программа GULP)	171
5.2.2. Квантово-химический кластерный ab initio метод Ха-дискретного варьирования для моделирования электронной структуры и характеристик химической связи (программа DVM)	172
5.2.3. Метод расчета радиационного повреждения материалов (программа SRIM)	172
5.3. Моделирование атомной и электронной структуры циркона: высококристаллический циркон, примесные и собственные дефекты, твердые растворы циркон-коффинит	177
5.3.1. Атомная структура кристаллического циркона по данным полуэмпирического моделирования	177
5.3.2. Атомная структура дефектов в цирконе, образованных примесями РЗЭ, Y, Hf, Th, U, Ru и P, по данным полуэмпирического моделирования	178
5.3.3. Атомная структура собственных вакансационных дефектов	182
5.3.4. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит ($Zr_{1-x} U_x SiO_4$)	187

5.3.5. Электронная структура бездефектного циркона, кварца, бадделеита и дефектов в цирконе.....	193
5.3.5.1. Кристаллический циркон, кварц, бадделеит.....	193
5.3.5.2. Электронная структура примесных атомов U и Ru в цирконе	197
5.3.5.3. Электронная структура собственных вакансационных дефектов в цирконе	202
5.4. Моделирование атомной и электронной структуры монацита	203
5.4.1. Атомная структура бездефектного кристаллического монацита по данным полуэмпирического моделирования	203
5.4.2. Атомная структура примесных дефектов Th, U, Ca и Si в монаците CePO ₄	204
5.4.3. Атомная структура собственных вакансационных дефектов	207
5.4.4. Электронная структура монацита CePO ₄	209
5.5. Моделирование радиационного повреждения циркона и монацита методом Монте-Карло	211
5.5.1. Радиационное повреждение циркона.....	213
5.5.2. Радиационное повреждение твердых растворов циркон-коффинит	216
5.5.3. Радиационное повреждение монацита CePO ₄	217
5.5.4. Оценка степени повреждения природных цирконов и монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири	219
Глава 6. Моделирование эволюции U-Th-Pb-системы как основа для химического датирования U-Th-содержащих минералов.....	221
6.1. Решение «прямой» геохронологической задачи (моделирование эволюции U-Th-Pb-системы).....	221
6.2. Решение «обратной» геохронологической задачи (методы датирования модельной U-Th-Pb-системы).....	223
6.3. Датирование модельной конкордантной системы	228
6.3.1. Анализ влияния состава модельной системы на ее датирование: моделирование высокоториевых и высокоурановых минералов	228
6.3.2. Анализ влияния возраста модельной системы на ее датирование	230
6.3.3. Анализ влияния погрешности определения элементов на датирование модельной системы	231
6.3.4. Анализ влияния дисперсии содержания элементов и статистики выборки данных на датирование модельной системы	232
6.4. Датирование модельной дисконкордантной системы	234
6.4.1. Анализ влияния возрастной гетерогенности модельной системы на ее датирование.....	234
6.4.2. Анализ влияния добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного на датирование модельной системы	235
Глава 7. Микрозондовое химическое датирование U-Th-содержащих минералов	243
7.1. Химическое датирование минералов из различных мировых геологических объектов	244
7.2. Химическое датирование минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири	252
Заключение	266
Литература	269
Приложение I. Вариации состава U-Th-содержащих минералов ряда геологических объектов Урала и Сибири, значения возраста модельной U-Th-Pb-системы.....	293
Приложение II. Оптические и BSE-изображения, карты распределения содержания элементов в U-Th-содержащих минералах	303

ВВЕДЕНИЕ INTRODUCTION

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

ным микрозондом) встречаются со значительными сложностями, требуют больших финансовых затрат и разработок специальных методик. Напротив, методы их локального химического неизотопного датирования достаточно низкозатратны и экспрессны, что очень важно при решении прикладных геологических задач, в частности, при датировании немых осадочных толщ, требующем просмотра большого количества зерен U-Th-содержащих минералов.

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

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

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

- анализ фундаментальных вопросов материаловедения природных оксидных, силикатных и фосфатных минералов-геохронометров, включающий экспериментальное и теоретическое исследование на микро- и наноуровне их кристаллохимии и физики радиационно-термических эффектов;
- развитие и совершенствование методов микрозондового анализа и процедуры химического датирования минералов;
- выполнение систематических прикладных работ по химическому микрозондовому датированию U-Th-содержащих минералов из различных геологических объектов Урала и Сибири.

Кратко остановимся на основных составляющих настоящей работы.

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

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

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

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

рекристаллизации или заново входит в нее, то датировки дают возраст рекристаллизационного события, занижающий реальный возраст. Напротив, если Pb удаляется из решетки и не входит в структуру рекристаллизованного монацита, то изотопная система полностью переустанавливается, и измеренный возраст данной области кристалла соответствует возрасту его преобразования.

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

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

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

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

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

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

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

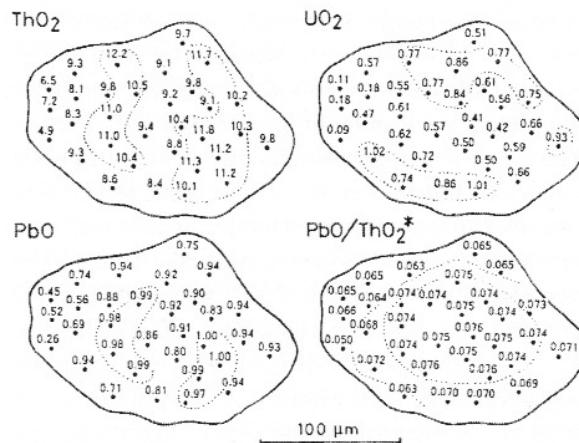


Рис. 1. Распределение содержаний ThO_2 , UO_2 , PbO и отношения $\text{PbO}/\text{ThO}_2^*$ в зерне монацита из докембрийских гнейсов (конгломераты Камиасо, Мино Тиррано); цифры у аналитических точек – содержание оксидов (мас.%) и значение отношения $\text{PbO}/\text{ThO}_2^*$; форма изолиний в распределение значений $\text{PbO}/\text{ThO}_2^*$ повторяет форму зерна (Suzuki et al., 1991)

Fig. 1. Distributions of ThO_2 , UO_2 and PbO contents and $\text{PbO}/\text{ThO}_2^*$ ratio in a single monazite grain from the Precambrian gneiss clast from the Kamiaso Conglomerate in the Mino Terrane (Suzuki et al., 1991)

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

В работе (Suzuki et al., 1991) для удобства проведения процедуры химического датирования зерен минералов предложено заменить анализ трехмерных диаграмм ThO_2 - UO_2 - PbO с построением изохронных плоскостей на анализ двумерных изохрон на двух типах диаграмм: (ThO_2^* vs. PbO) для высокоториевых минералов или (UO_2^* vs. PbO) для высокоуранных при отношении $\text{ThO}_2/\text{UO}_2 > 1$ или < 1 , соответственно. Здесь Th^* (для U^* – аналогично) – некоторое моди-

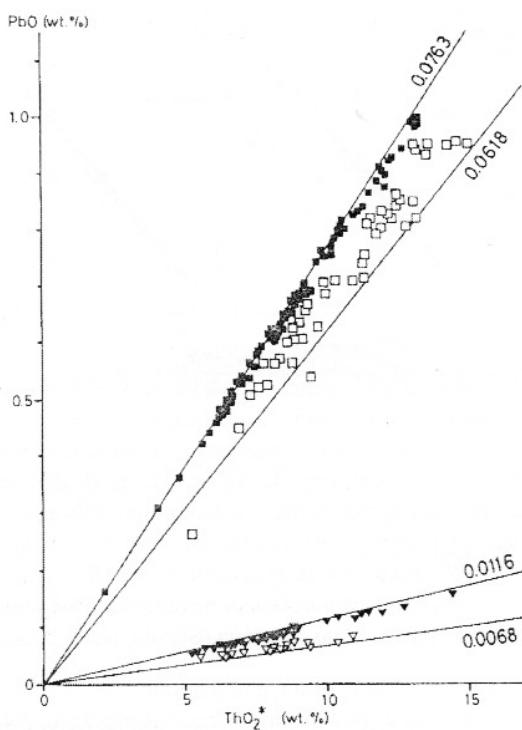


Рис. 2. ThO_2^* -PbO-данные для зерен монацита из гнейсов в конгломератах Камиасо (залитый и незалитый квадраты – центр и край зерна, соответственно) и из гранат-силimanитовых гнейсов Гида Террана (залитый и незалитый треугольники – центр и край зерен, соответственно); линии соответствуют отношению $\text{PbO}/\text{ThO}_2^* = 0.0763, 0.0618, 0.0116$ и 0.0068 и возрасту 1740, 1420, 274 и 161 млн. лет, соответственно (Suzuki et al., 1991)

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

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

$$\text{ThO}_2^* = \text{ThO}_2 + \frac{\text{UO}_2 W_{\text{Th}}}{W_{\text{U}} [\exp(\lambda t^{232}) - 1]} \times \left[\frac{\exp(\lambda t^{232}) + 138 \exp(\lambda t^{238})}{139} - 1 \right],$$

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

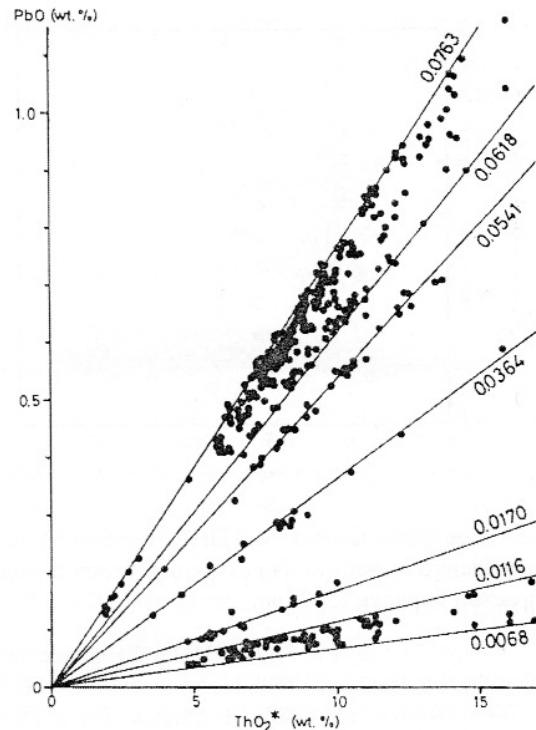


Рис. 3. ThO_2^* -PbO-данные для 368 зерен обломочных монацитов из юрских песчаников северного региона; линии соответствуют отношению $\text{PbO}/\text{ThO}_2^* = 0.0763, 0.0618, 0.0541, 0.0364, 0.0170, 0.0116$ и 0.0068 и возрасту 1740, 1420, 1250, 850, 450, 274 и 161 млн. лет, соответственно (Suzuki et al., 1991)

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

$$\frac{\text{PbO}}{W_{\text{Pb}}} = \frac{\text{ThO}_2 [\exp(\lambda t^{232}) - 1]}{W_{\text{Th}}} \times \frac{\text{UO}_2 [\exp(\lambda t^{235}) + 138 \exp(\lambda t^{238}) - 1]}{W_{\text{U}}} \times \frac{139}{139}.$$

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

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

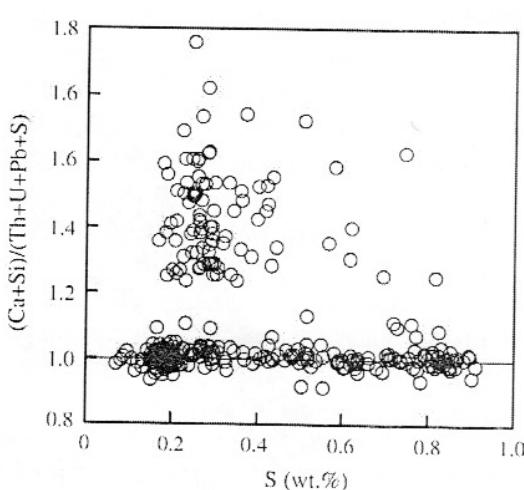


Рис. 4. Соотношение $(\text{Ca}+\text{Si})/(\text{Th}+\text{U}+\text{Pb}+\text{S})$ и S для S-содержащего монацита из различных типов пород с возрастом порядка 1500 млн. лет (Suzuki, Kato, 2008)

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

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

В дальнейшем сотрудники исследовательской группы под руководством профессора K. Suzuki представили компьютерную программу версии 2.8 и выше для расчета возраста Th-U-содержащих минералов в рамках методики CHIME (Kato et al., 1999; <http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/>); в последующих публикациях они широко использовали разработанную программу для датирования различных геологических объектов. В частности, в одной из последних статей (Suzuki, Kato, 2008) представлены данные по датированию акцессорных монацитов из апо-

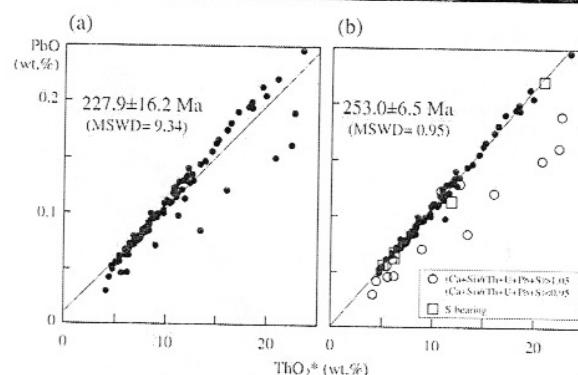


Рис. 5. PbO- ThO_2^* -данные для 85 аналитических точек в 14 зернах монацита из высокотемпературных метаморфических пород силлиманит-ортоклазовой зоны (область Чунгчон, Корейский полуостров): а – значительная дисперсия данных, изохронный возраст определен со значительной погрешностью; б – точки, для которых отношение $(\text{Ca}+\text{Si})/(\text{Th}+\text{U}+\text{Pb}+\text{S})=0.95-1.05$, исключены; погрешность в определении изохронного возраста значительно снижена (Suzuki, Kato, 2008)

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

пелитовых мигматитов Индии и высокотемпературных метаморфических пород силлиманит-ортоклазовой зоны из области Чунгчон Корейского полуострова, из силлиманит-ортоклазовых мигматитов из метаморфического пояса Рюоока (область Аояма, Япония) и цирконов из амфибол-биотитовых гранитов Мадагаскара. В статье детально описана методика проведения датировок, начиная с пробоподготовки, элементного картирования проб на микрозонде JCXA-733 (илл. 1–2, приложение II)*, изучения кристаллохимии минералов (рис. 4) и заканчивая расчетами возраста (илл. 2, рис. 5). Для монацитов из мигматитов Индии и Кореи получен возраст в интервале от 550 до 650 млн. лет и от 140 до 270 млн. лет соответственно (изохронный возраст – 253 ± 6.5 млн. лет, рис. 5); для зональных монацитов из пояса Рюоока получены датировки в 100 (центральная зона зерен) и 80 млн. лет (краевые части); датировки циркона из гранитов Мадагаскара достаточно противоречивы и лежат в интервале от 212 до 814 млн. лет.

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

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

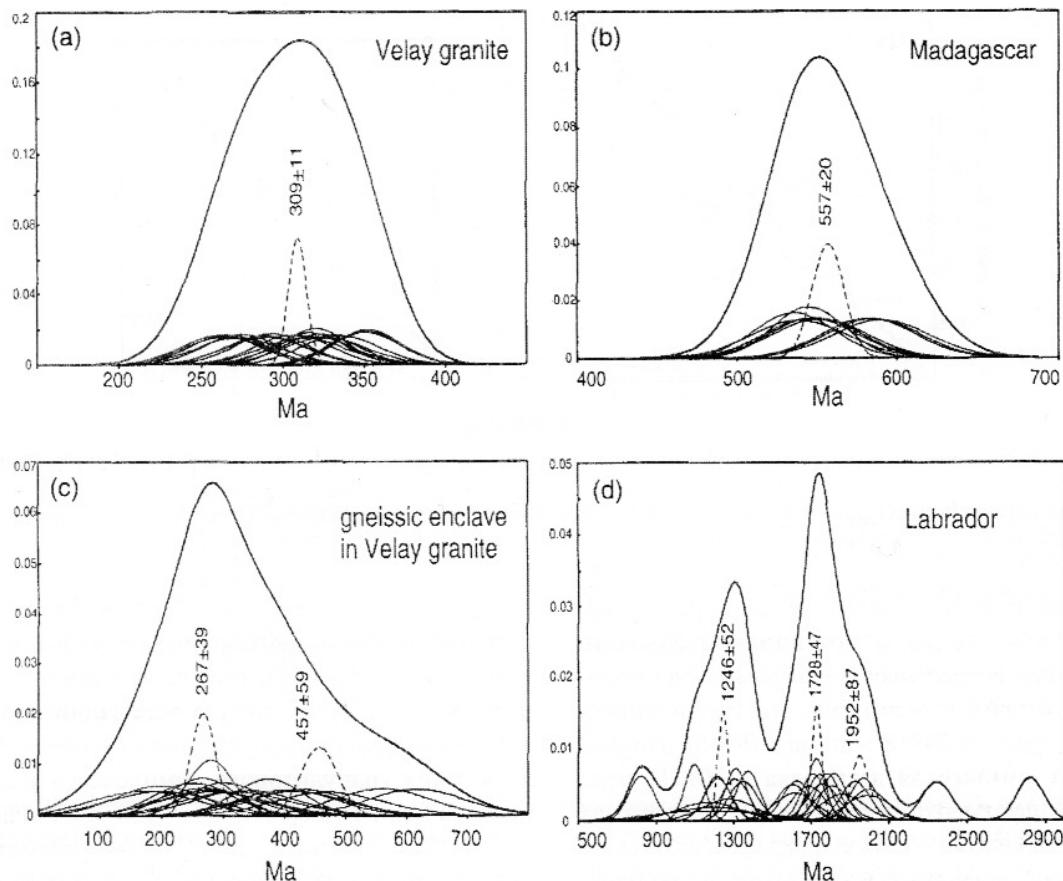


Рис. 6. Гистограммы распределения возрастов; тонкие куполообразные кривые - плотности вероятности для единичного определения возраста; широкая огибающая линия - сумма всех плотностей вероятности; штриховые линии - значения возраста после статистической обработки данных (Montel et al., 1996)

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

диаграмме $\text{ThO}_2\text{-PbO}$ «виртуальную» точку с координатами $\pm 150 \text{ ppm}$ для Pb и Th* (координаты последней определяются соответствуют абсолютной ошибке определения элементов Pb и Th). По мнению авторов работы, точка пересечения изохроны с осью PbO не несет информацию о содержании нерадиогенного Pb (величине потерь радиогенного Pb), поскольку добавка нерадиогенного Pb к точкам, соответствующим низким и высоким содержаниям Th (Pb), приводит к сдвигу точки пересечения изохроны с осью PbO в противоположные стороны. Маловероятным представляется постоянство содержания нерадиогенного Pb в каждой точке минерала. Введение на диаграмму $\text{ThO}_2\text{-PbO}$ «виртуальной» точки при анализе минералов с малой дисперсией содержаний Th (Pb), когда все точки локализуются в ограниченной области диа-

грамммы, приводит к более корректной датировке минерала.

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

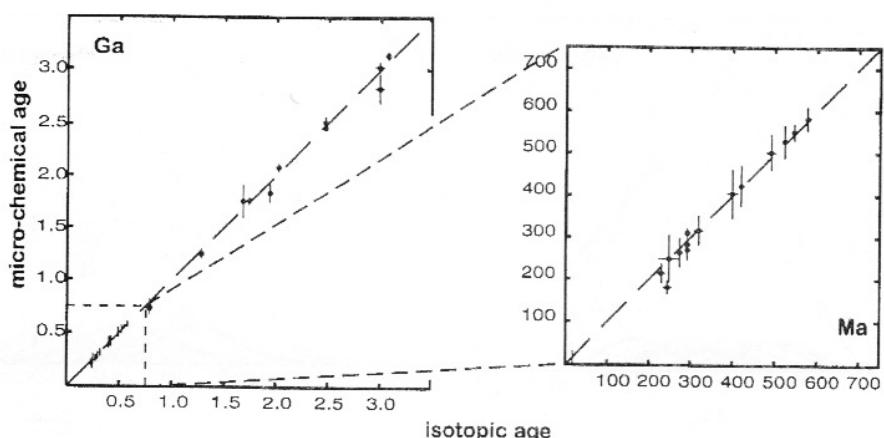


Рис. 7. Сопоставление химических микрозондовых и изотопных датировок монацитов (Montel et al., 1996)

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

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

В последующих публикациях сотрудники исследовательской группы под руководством профессора Montel J. использовали разработанный метод построения возрастных гистограмм для датирования геологических объектов, в частности, в работе (Montel et al., 2000) проведено датирование акцессорного монацита из метаморфического ореола ультраосновного массива Бени-Бушера (Марокко), встречающегося

в виде интерстициальных зерен и включений в гранате среди метаосадочных гранулитов; для популяции монацитов получено значение возраста в 284 ± 27 млн. лет; на основании последнего авторами проанализирована модель формирования гранулитового комплекса в районе массива Бени-Бушера.

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

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

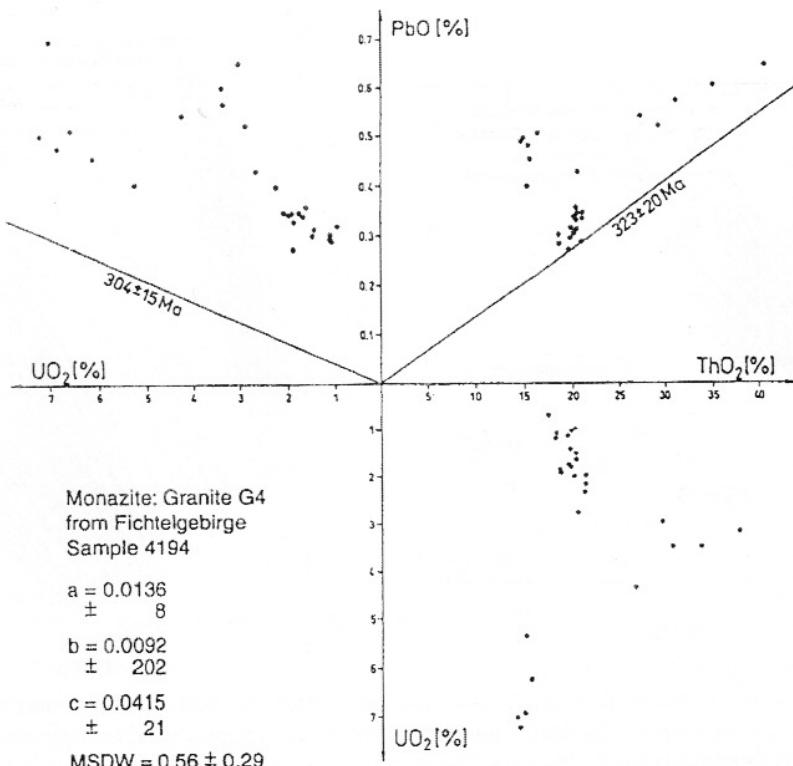


Рис. 8. Проекции состава монацита (образец 4194) из трехмерной системы координат на три ортогональные координатные плоскости (ThO_2 vs. PbO), (UO_2 vs. PbO) и (ThO_2 vs. UO_2); внизу слева – уравнение плоскости регрессии $\text{PbO}^* = a^* \text{ThO}_2^* + b^* \text{UO}_2^*$, где a , c и b – некоторые константы (Rhede et al., 1996)

Fig. 8. Projection of monazite data points (sample 4194) of the three-dimensional plane onto the three coordinate planes $\text{ThO}_2\text{-PbO}$, $\text{UO}_2\text{-PbO}$, and $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$. The deviations of the data from the best-fit plane are shown in the lower right. See text for further explanations (Rhede et al., 1996)

трехмерных диаграммах $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ (рис. 8). Авторами цитированной статьи метод применен для датирования акцессорных монацитов из герцинских гранитов (Германия); получены значения Th/Pb и U/Pb -возраста в 323 ± 20 и 304 ± 15 млн. лет, соответственно. В работе также сопоставлены результаты авторских химических датировок монацита из гранитов Фichtelgebirge с полученными в рамках двух других альтернативных расчетных подходов (Suzuki et al., 1991; Mon-

tel et al., 1996) (табл. 1), что позволило авторам сделать вывод о корректности их методики обсчета аналитических данных в трехмерном $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -пространстве. Однако подход, основанный на использовании авторских программных продуктов для аппроксимации данных и расчета параметров плоскости регрессии, не отличается высокой наглядностью представления результатов, вследствие чего в последующих публикациях он использовался достаточно редко.

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

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

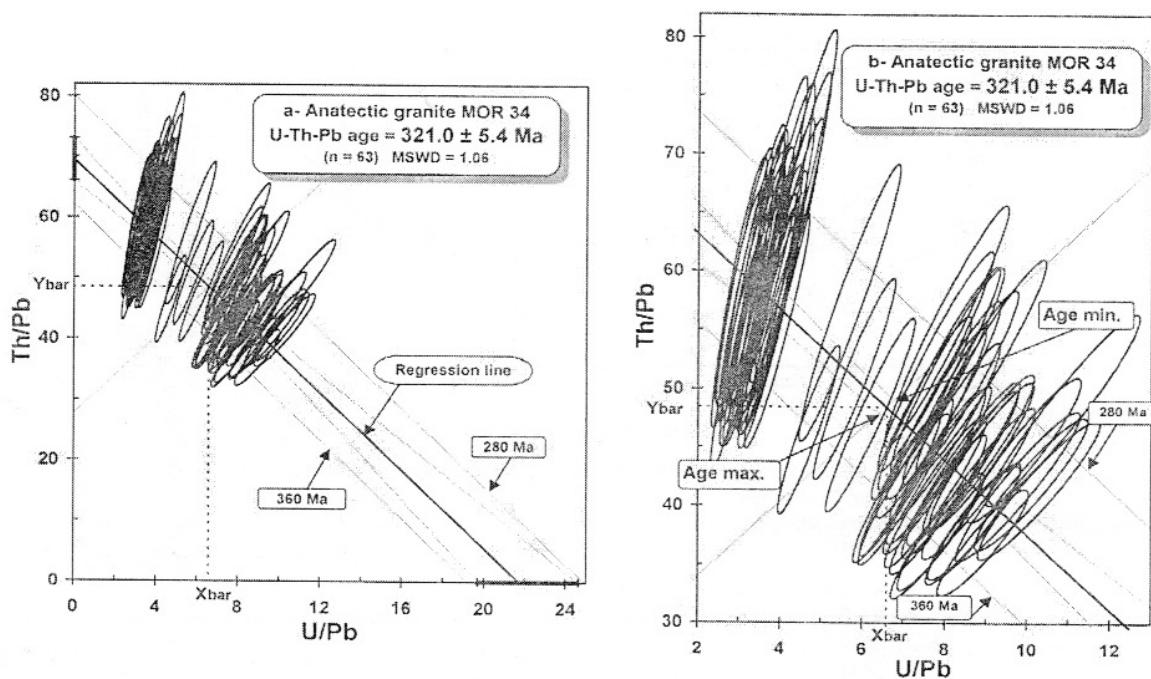


Рис. 9. Th/Pb-U/Pb-данные для монацита (MOR-34) из анатектического гранита (Франция); эллипс соответствует значению ошибки 2σ , штрих-пунктир - две симметричные гиперболы, фиксирующими ошибки; X_{cp} и Y_{cp} – координаты средневзвешенной точки на линии регрессии: а - оптимальная линия регрессии (широкая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

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

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

Заметим, что для наглядности датирование из единичной статистической реализации системы

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

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

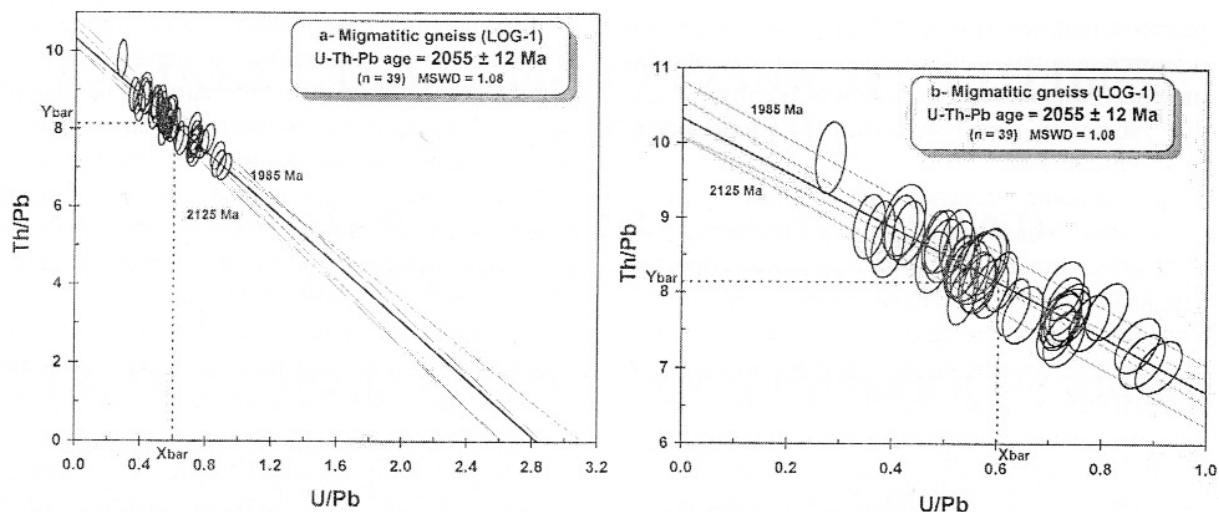


Рис. 10. Th/Pb-U/Pb-датированные для монацита (проба LOG-1) из гнейсов (Ivory Coast): а - линия регрессии (широкая линия) лежит между двумя теоретическими изохронами (тонкие линии) с возрастом 1985 и 2125 млн. лет, значения U/Pb и Th/Pb-возраста составляют $2002 + 146 - 128$ и $2073 + 49 - 47$ млн. лет,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

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

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

Таким образом на сегодня реализованы четыре основных метода датирования: из Me^*-Pb -изох-

роны (здесь $\text{Me}^*=\text{Th}^*$ и U^* – некоторые «модифицированные» содержания элементов) (Suzuki et al., 1991); из точечных анализов – возрастных гистограмм (Montel et al., 1996); из расчета значений U/Pb и Th/Pb-возраста с использованием представления аналитических данных в трехмерном $\text{ThO}_2-\text{UO}_2-\text{PbO}$ -пространстве (Rhede et al., 1996) или на упрощенной двумерной Th/Pb-U/Pb-диаграмме без поправки на нерадиогенный Pb (Cocherie, Albarede, 2001). Ранее предпринимались попытки решить проблему несовпадения датировок при различных процедурах обсчета аналитических данных (см. например, Cocherie, Albarede, 2001) на основе анализа экспериментальных результатов для минералов из различных геологических объектов – магматических, метаморфических и других типов пород. Однако при этом решались лишь отдельные частные вопросы несогласованности датировок по некоторым конкретным пробам. Представляется, что этот подход, основанный на переборе случайных образцов минералов с неопределенной временной эволюцией их U-Th-Pb-системы, лишь в отдельных случаях датированных по изотопным данным, носит частный характер и малопродуктивен в силу того, что он не может исчерпать все возможные случаи привноса-потери Pb, смешения разновоз-

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

жениями воронцовской серии. Восточно-Воронежская провинция отделяет Сарматский сегмент докембрийской коры от Волго-Уральского сегмента Восточно-Европейской платформы; площадь ее распространения составляет более $7 \cdot 10^4$ км². Мощность отложений воронцовской серии по сейсмическим данным изменяется от 2–3 км в юго-западной части до 6–8 км в районе Новохоперского глубинного разлома. Литологически эта серия вдостаточне однородна и представляет собой толщу метаморфизованных песчанико-сланцевых флишоидных отложений, прорванную многочисленными интрузиями палеопротерозойского возраста (Чернышов и др., 1990; Бибикова и др., 2009).

Зональный метаморфизм пород Восточно-Воронежской провинции весьма детально изучен в пределах Елань-Эртильской (центральная часть структуры) и Мамонско-Подколодновской (юго-западная часть структуры) плоцадей (Савко, 1990, 1994; Герасимов, Савко, 1995; Савко, Герасимов, 2002). В пределах Елань-Эртильской плоцади закартированы гранатовая, ставролитовая, ставролит-силиманитовая и мусковит-силиманитовая зоны. В пределах Мамонско-Подколодновской плоцади присутствуют высокометаморфизованные породы воронцовской серии – гранат-силиманит-кордиеритовые гнейсы. Датировки были выполнены нами по крупным зернам монацитов из гнейсов сиблиманит-калишпат-кордиеритовой

зоны (скв. 700а) из юго-западной части структуры (Мамон-Подколодновская плоцадь) и гранат-мусковит-силиманитовых кристаллических сланцев (скв. 8240) в ее центральной части (Елань-Эртильская плоцадь).

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

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

Рентгенография. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах является самым распространенным методом исследования структуры вещества на атомном уровне. Для систем с дальним порядком задача определения взаимного расположения атомов решается практически однозначно; интенсивность рассеяния атомами, расположенными строго в узлах периодической решетки идеального кристалла, описывается узкими брэгговскими пиками, максимумы которых соответствуют узлам обратной решетки (Герасимов и др., 1975; Брандон, Каплан, 2004; Вест, 1988; Уманский, 1982). В прикладных минералогических исследованиях наиболее распространена порошковая

дифрактометрия, основанная на измерении дифракции монохроматического рентгеновского излучения на тонкоизмельченном порошковом образце; этот метод позволяет идентифицировать кристаллические фазы, определять параметры элементарной ячейки, изучать образование твердых растворов, определять размеры кристаллитов и прочее. На современных дифрактометрах с малым инструментальным уширением брэгговских рефлексов (которое всегда имеет место за счет неполной монохроматичности излучения, конечной ширины K_a-линий рентгеновского спектра, неидеальной фокусировки) возможно определение постоянных решетки с точностью до 10⁻⁵ Å.

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

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

Тепловые колебания атомов, вызывающие смещения атомов из узлов идеальной решетки, уменьшают интенсивность брэгговских пиков I до величины

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

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

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

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

Наличие в образце кристаллических частиц малого размера (ниже ~2000 Å) приводит к уширению брэгговских пиков, так как ширина линии связана с числом рассеивающих плоскостей. На практике уширение B вычисляется после измере-

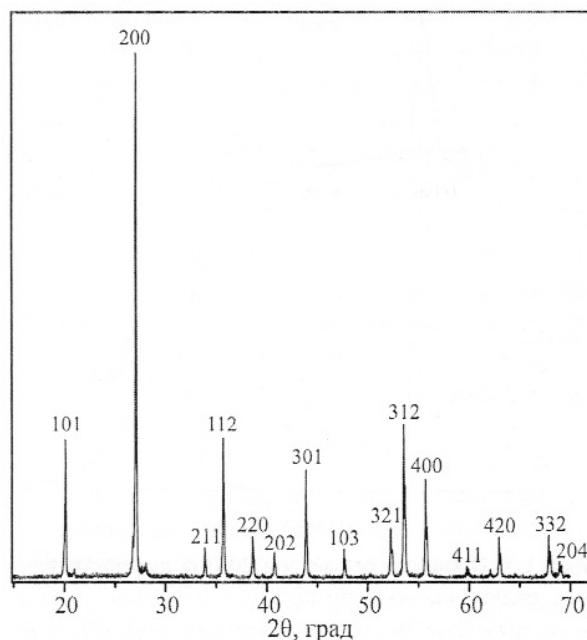


Рис. 1.2. Порошковая дифрактограмма высококристаллического циркона. Дифрактометр XRD-7000

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

ния ширины линий (в радианах) на половине их высоты по формуле Уоррена $B^2 = B_{\text{обр}}^2 - B_{\text{cm}}^2$, где $B_{\text{обр}}$ – ширина линии образца, B_{cm} – ширина линии введенного в образец внутреннего стандарта, размеры частиц которого значительно больше 2000 Å. Значение B может быть использовано для определения среднего размера частиц по формуле Шерера

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

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

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

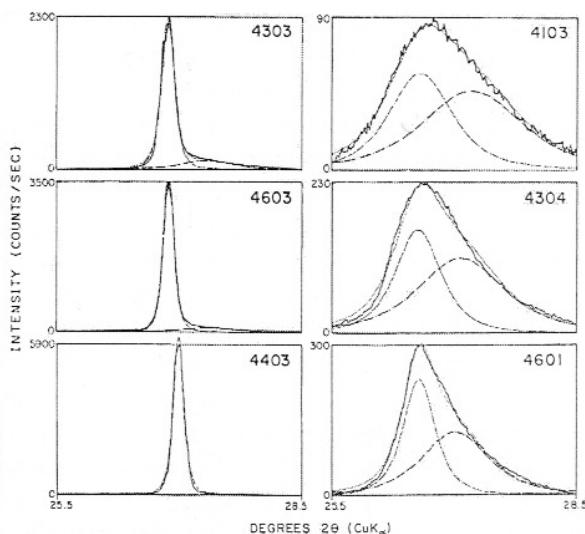


Рис. 1.3. Профили рефлексов 200 на дифрактограммах радиационно-поврежденных образцов циркона и их разложение (с помощью функции Пирсона) на компоненты, связанные с брэгговским отражением (пунктир) и диффузным рассеянием (штрих-пунктир). Указаны номера образцов, соответствующие дозам облучения D_{α} :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

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

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

Наиболее важным типом радиационных дефектов являются вакансии и внедренные атомы; их присутствие приводит к увеличению макроскопических размеров кристаллов (радиационному расширению) и росту измеряемых рентгенографически постоянных решетки. Изменения структуры могут быть анизотроп-

ными вследствие анизотропии упругих моделей монокристаллов (Келли, 1970). При этом, как правило, наблюдаются уменьшение интенсивности брэгговских рефлексов и появление их асимметрии за счет диффузного рассеяния. Области диффузного рассеяния за счет внедренных атомов расположены вблизи брэгговских пиков со стороны больших углов (Howard, Sabine, 1974). С помощью разложения брэгговских пиков на компоненты (функции Пирсона), обусловленные отражениями от кристаллической решетки и диффузным рассеянием дефектов (рис. 1.3), в (Murakami et al., 1991) для радиационно-поврежденного циркона выделен вклад увеличения размеров элементарной ячейки в общее макроскопическое расширение структуры.

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

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

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

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

Отметим, что выделение в эффектах иска-
жения поропиковых дифрактограмм инструмен-
тального и размерного вкладов, вклада неодно-
родных напряжений, изменения рассеивающей
способности части атомов и других факторов
представляет собой достаточно сложную задачу.
В ряде случаев она может быть решена методом
Ритвельда – методом полнопрофильного ана-
лиза дифрактограммы на основе сравнения экс-
периментального и теоретического профилей
(Rietveld, 1969); неоднозначность применения
метода для сложных объектов состоит в необ-
ходимости варирирования большого количества
параметров.

В случае аморфных структур, то есть при отсутствии дальнего порядка, брэгговские мак-
симумы не наблюдаются, а происходит диффуз-
ное рассеяние рентгеновского излучения. При
этом наличие в структуре ближнего порядка
может быть охарактеризовано функцией распре-
деления атомов $W(r)$; данная функция опреде-
ляет число атомов в единице объема (атомную
плотность) на расстоянии r от начала координат

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

где $\frac{N}{V_0} = p_0$ – среднее число атомов в единице объема. Радиальное распределение атомной плот-
ности $4\pi r^2 p(r)$ может быть рассчитано из экспе-
риментальной зависимости интенсивности диф-
фузного рассеяния от $\sin \Theta / \lambda$; функция $4\pi r^2 p(r)$
осциллирует около параболы $4\pi r^2 p_0$. Положе-
ния максимумов данной функции дают значения
радиусов координационных сфер, а площади под
участками кривой, лежащими между соседними
минимумами – число атомов в соответствую-
щих сферах. Так может быть получена информа-

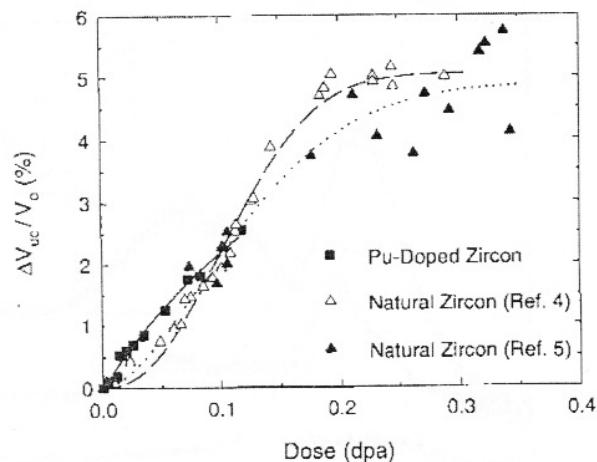


Рис. 1.4. Объем элементарной ячейки кристаллического циркона в зависимости от дозы автооблучения (Weber et al., 1993)

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

ция о структуре ближнего порядка в аморфных материалах.

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

$$f_a = \frac{I - I_{kp}}{I_{am}}$$

(I – интенсивность диффузного рассеяния исследуемым образцом, I_{kp} и I_{am} – интенсивности, полученные от высококристаллического ($D_a = 0.06 \cdot 10^{18} \text{ а-расп./г}$) и рентгеноаморфного ($D_a = 15.9 \cdot 10^{18} \text{ а-расп./г}$) образцов, соответственно. Полученная зависимость содержания аморфной фракции от дозы самоблучения D_a (рис. 1.5, б) позволила авторам сделать вывод о прямом ударном механизме аморфизации циркона в каскаде атомных смещений, когда доля аморфной фракции подчиняется соотношению $f = 1 - \exp(-BD)$). Отметим, что полученная зависимость отличается от таковой в (Weber, 1990; Murakami et al., 1991), полученной в модели перекрывания каскадов, отсутствием «скрытой» стадии аморфизации в области малых доз.

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

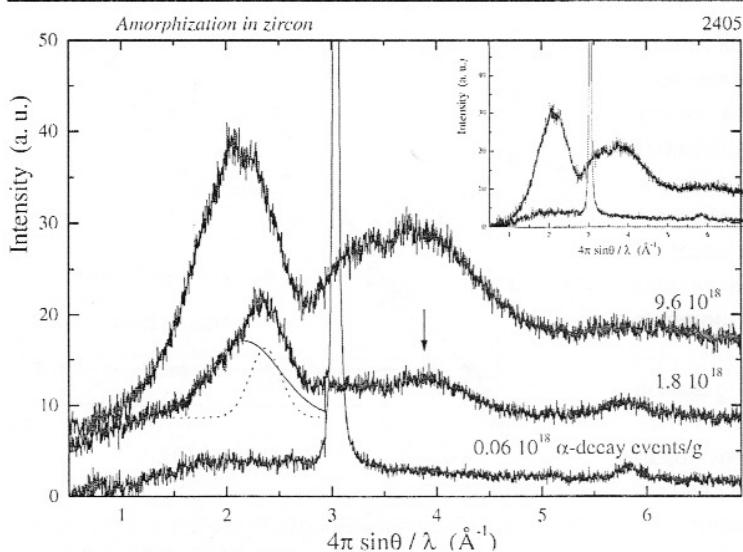


Рис. 1.5, а. Рентгенограммы циркона с различной степенью радиационного повреждения (Rios et al., 2000a)

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

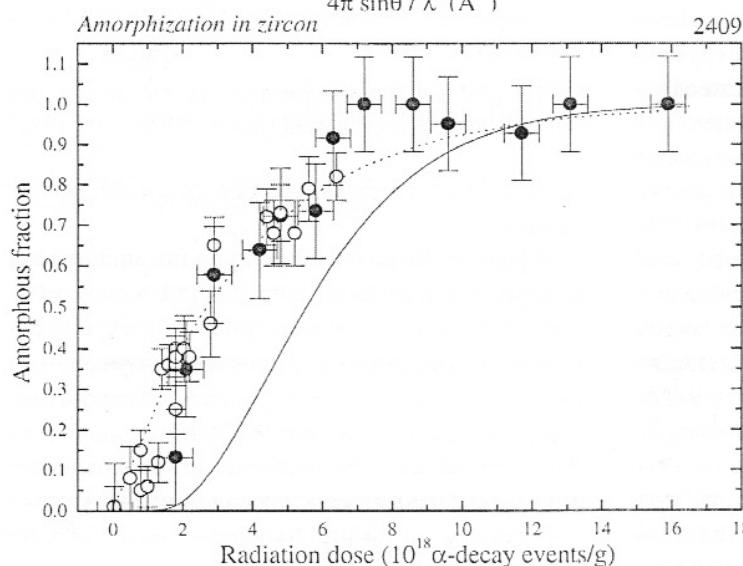


Рис. 1.5, б. Доля аморфной фракции в образцах как функция радиационной дозы. Тёмные кружки – экспериментальные данные; пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением $I/I_0 = \exp(-BD)$, где $B=2.7 \cdot 10^{-19}$ – параметр, имеющий смысл массы повреждаемого материала в процессе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

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

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

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

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

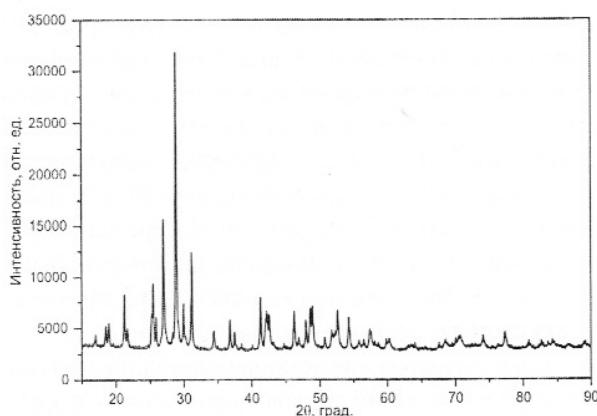


Рис. 1.6. Порошковая рентгенограмма монацита из гранитоидов Адуйского массива. Дифрактометр XRD-7000

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

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

Методом Ритвельда выделены две «фазы» монацита А и В с несколько отличающимися постоянными решетки (Seydoux-Guillaume et al., 2002). Для монацита А характерны острые интенсивные брэгговские максимумы; значения постоянных решетки несколько превышают таковые для синтетических образцов (увеличение объема элементарной ячейки порядка 1%). Монацит В имеет широкие менее интенсивные рефлексы, увеличение объема элементарной ячейки не фиксируется. Высказано предположение о том, что поврежденные образцы имеют мозаичное строение, причем одна часть блоков имеет структуру А и соответствует высококристаллическим областям, в которых, увеличение объема элементарной ячейки связано с накоплением гелия, а другая часть имеет структуру В с сильно искаженной решеткой за счет треков ядер отдачи. В работе (Seydoux-Guillaume et al., 2004) в качестве аргументов, подтверждающих данную интерпретацию, приведены закономерности изменения содержания фаз А и В в монацитах, полу-

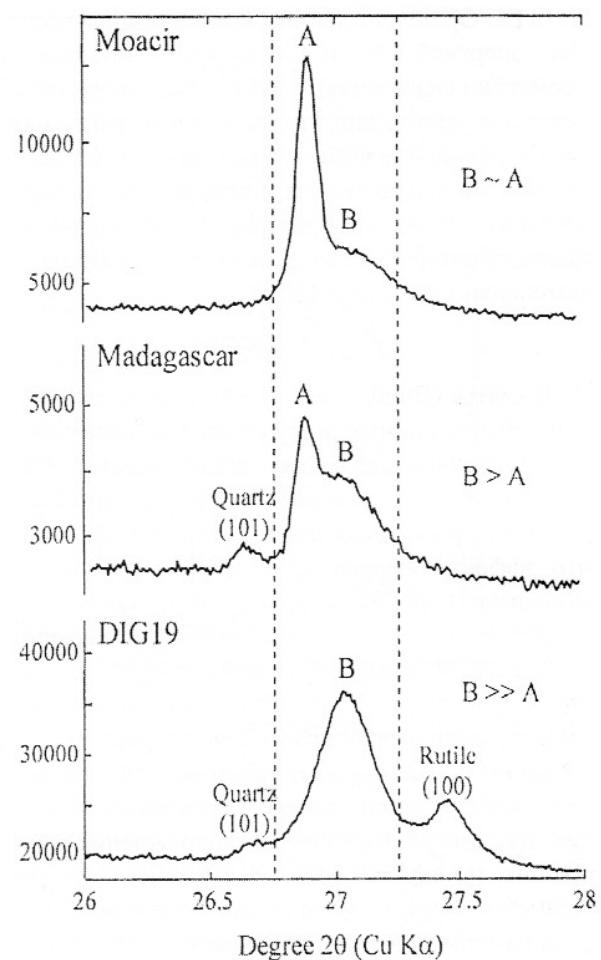


Рис. 1.7. Фрагмент порошковой дифрактограммы трех образцов монацита различной степени радиационного повреждения в области 26–28°, соответствующей отражению 200 (Seydoux-Guillaume, 2004)

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

чивших существенно различные дозы самооблучения. Предложен способ количественной оценки соотношения областей А и В без проведения анализа структуры по Ритвельду, а путем разложения на компоненты рефлекса 200, (рис. 1.7).

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

цита LaPO₄, поврежденного имплантацией ионов Au с энергией 1, 3.5 и 7 МэВ (анализ проведен в геометрии скользящего пучка). Установлено постепенное снижение интенсивности рефлексов до их полного исчезновения с ростом флюенса ионов, указывающее на постепенную потерю дальнего порядка образцом. Долю аморфной фракции авторы характеризовали относительной интенсивностью пика 120:

$$f_a = \frac{I_{\text{нек}} - I_{\text{обл.}}}{I_{\text{нек}}}.$$

В статье (Burakov et al., 2008) проанализированы радиационные повреждения в синтетических фосфатных керамиках, допированных ²³⁸Pu. Потеря дальнего порядка оценивалась по исчезновению брэгговских пиков; авторами показано, что эффекты аморфизации зависят от состава монацита: (La,Pu)PO₄ сохраняет кристалличность структуры при комнатной температуре до значения дозы $1.19 \cdot 10^{25}$ α -расп./м³; тогда как PuPO₄ становится практически полностью аморфным при относительно низкой дозе $4.2 \cdot 10^{24}$ α -расп./м³.

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

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

В настоящей работе рамановские спектры регистрировались на лазерном микрозонде Renishaw 1000 с аргоновым лазером (длина волны излуче-

ния 514 нм) в поляризованном и неполяризованном свете в диапазоне от 100 до 1300 см⁻¹. Пространственное разрешение составляло 1–2 мкм, глубина анализируемого слоя менее 5 мкм. Спектральное разрешение (аппаратная функция) спектрометра составляло 2.5 см⁻¹ при использовании дифракционной решетки 1800 штрих/мм. Измерения проводились в точках зерна минерала, для которых были получены микрозондовые данные по их химическому составу.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

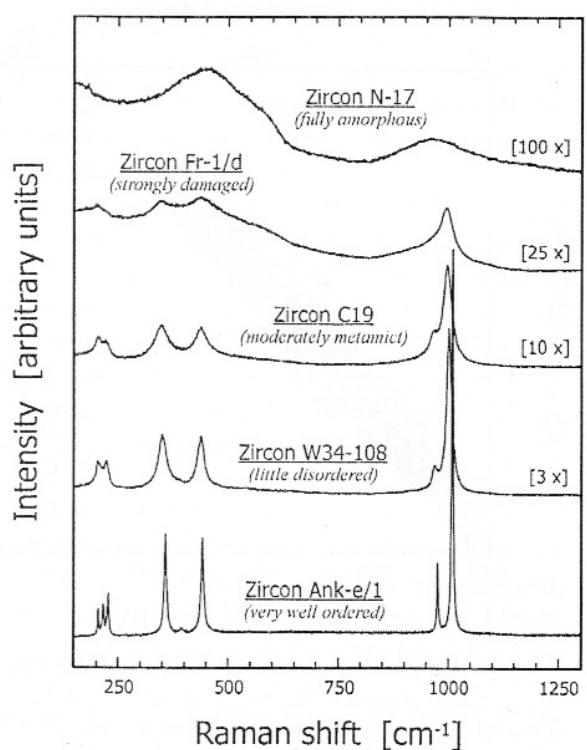


Рис. 1.8. Типичные рамановские спектры пяти образцов циркона различной степени радиационной деструкции – от высококристаллического до полностью метамиктного (Nasdala et al., 2001)

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

ной работы предложен способ оценки аморфной фракции в образце, основанный на использовании ширины рамановской линии в модели прямой ударной аморфизации.

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

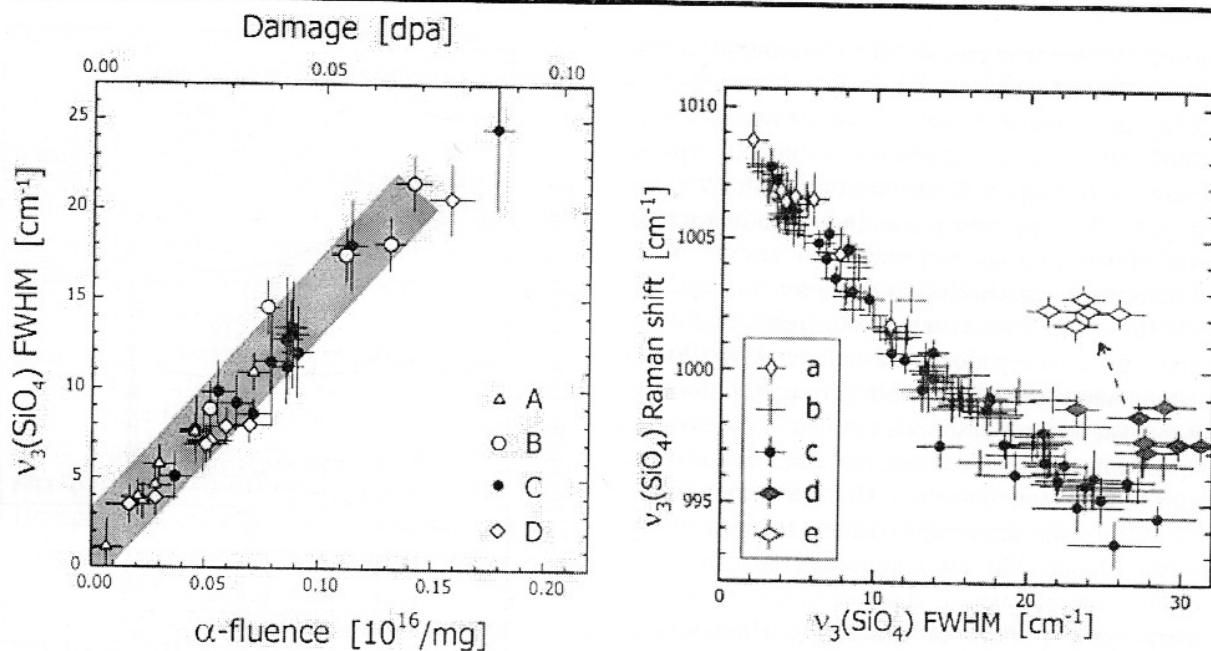


Рис. 1.9. Зависимость ширины линии $v_3(\text{SiO}_4)$ рамановского спектра циркона от степени радиационного повреждения образца (Nasdala et al., 2001) (а) и соотношение величины рамановского сдвига и ширины этой линии для различных цирконов (Nasdala et al., 2002)

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

Отметим, что аналогичные эффекты уширения и сдвига рамановских линий наблюдаются в твердых растворах циркона. В работе (Geisler et al., 2005) детально исследованы техногенные микрокристаллы $(\text{Zr}_{1-x}\text{U}_x)\text{SiO}_4$ ($x = 0.006 \div 0.116$) из Чернобыльских «лав». На основании анализа сдвига частот собственных колебаний тетраэдротов SiO_4 сделан вывод о росте среднего расстояния Si-O в твердом растворе с ростом содержания USiO_4 . Уширение линий собственных колебаний тетраэдротов SiO_4 и решеточных мод с ростом содержания USiO_4 интерпретировано авторами как следствие увеличения деформаций и напряжений в структуре раствора; показано, что эффекты уширения более выражены для решеточных мод, чем для мод собственных колебаний тетраэдротов SiO_4 . На основании различия уширения мод различной симметрии высказано предположение о том, что наиболее существенные локальные искажения структуры характерны для направлений в плоскости (*ab*), наименьшие искажения – для направления *c*, что согласуется со структурными особенностями циркона.

Описание и интерпретацию полос рамановских спектров монацита можно найти, например, в работах (Begin et al., 1981; Podor, 1995; Silva et

al., 2006). В отличие от циркона, зависимость параметров спектров от степени радиационного беспорядка в монаците может быть более сложной, поскольку для последнего характерна структурная неупорядоченность химической природы, обусловленная повышенной концентрацией примесных элементов и образованием твердых растворов (Podor, 1995; Terra et al., 2008; Podor, Cuney, 1997; Bregiroux et al., 2007). Установлено, что в спектрах синтетических твердых растворов фиксируется систематическое уширение линий и их сдвиг при увеличении содержания актиноида. В работе (Scydoux-Guillaume et al., 2002) было экспериментально изучено «залечивание» радиационных повреждений в природном монаците из Бразильских пегматитов методами рамановской микроспектроскопии, рентгенографии и ряда других; проанализирована ширина полосы $972 \div 974 \text{ cm}^{-1}$ собственных валентных симметричных колебаний PO_4 – тетраэдротов $v_1(\text{PO}_4)$. На основании сопоставления ширины линии исходного и отожженного образцов монацита, показавшего разницу указанных величин $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1.10) сделан вывод о том, что основная часть начального уширения полосы $v_1(\text{PO}_4)$ связана с радиа-

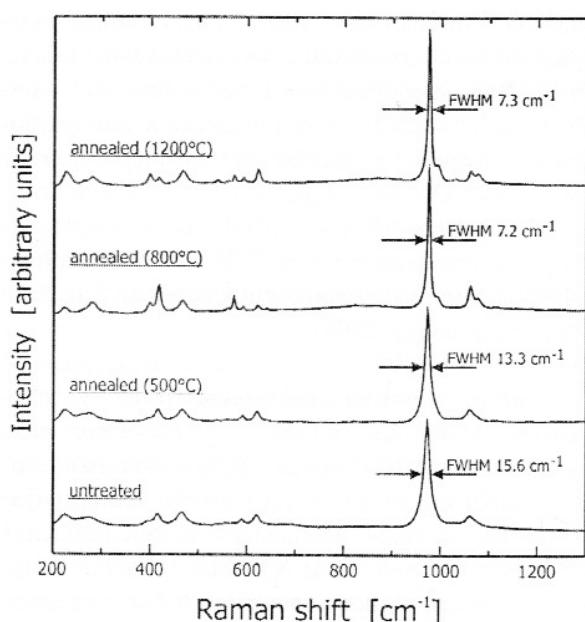


Рис. 1.10. Рамановские спектры природного монацита из Бразильских пегматитов (образец Moacir) до и в процессе термической обработки (Seydoux-Guillaume et al., 2002)

Fig. 1.10. Raman spectra of the untreated monazite in comparison with spectra of annealed samples. Note the decreasing width of the $v_1(PO_4)$ band (the intense peak at 972–974 cm^{-1}). Measured FWHMs are given (Seydoux-Guillaume et al., 2002)

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

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия основана на регистрации энергетического спектра электронов, выбиваемых с поверхности образца рентгеновским излучением. Метод РФЭС позволяет определять значения энергии связи и химические сдвиги глубоких остовных уровней элементов, которые зависят от координации, состояния химической связи и эффективного заряда атомов (Зигбан и др., 1971; Нефедов, Вовна, 1987). Метод позволяет также получать спектры валентных состояний, характер-

изующие химическую связь элементов в структуре. Можно ожидать, что метод чувствителен к разупорядочению минералов, которое сопровождается изменениями строения и химической связи в поврежденных областях.

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

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

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

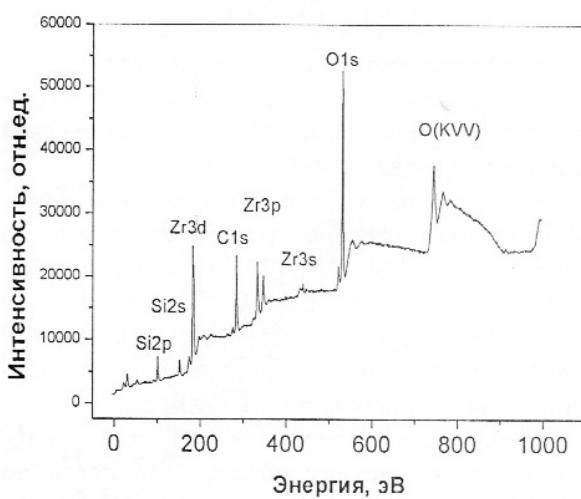


Рис. 1.11. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр циркона. Спектрометр ESCALAB MK-II

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

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

Электронный парамагнитный резонанс. В настоящей работе ЭПР-исследования проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона ESR 70/DX при температуре 20 °C; радиационные ион-радикалы исследовались на порошковых образцах. Концентрации ион-радикалов определялись с использованием аттестованной ВНИИФТРИ меры количества парамагнитных центров на основе $\text{MgO}: \text{Mn}^{2+}$ с концентрацией парамагнитных центров $(1.07 \pm 0.1) \cdot 10^{15} \text{ с/г}$ с шириной линии сигнала ЭПР $0.64 \pm 0.03 \text{ Гц}$ (сертификат о калибровке № 910/04-07 от 20.06.2006 г.). Для наведения радиационных ион-радикалов исходные и отожженные образцы облучались на ускорителе КЛАВИР (Соломонов, Михайлов, 2003) импульсами электронов длительностью 1 нс с энергией 140 кэВ, ток в импульсе 1000 А, коли-

чество импульсов – 300. Радиационные ион-радикалы исследовались на порошковых образцах. Для преобразования радиационных ион-радикалов минералы отжигались в лабораторных условиях на воздухе при температурах от 50 до 800 °C продолжительностью 10 мин (скорость линейного нагрева 20 °C/мин). Моделирование суперпозиционных ЭПР спектров проводилось с использованием программы EasySpin (Stoll, Schweiger, 2006).

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

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

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

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

изводилось газами гелия; спектры регистрировались при температурах 10 и 300 К.

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

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

зовании сильноточных импульсных источников возбуждения, основанных на эффекте взрывной эмиссии катода (Месяц, 1974). Этот эффект был положен в техническую основу прибора «КЛАВИ-Р», разработанного Институтом электрофизики УрО РАН и ЗАО НПЦ «РОСНА». Данный прибор использован нами для возбуждения и регистрации спектров люминесценции минерального вещества. Возбуждение люминесценции в образцах осуществлялось при облучении в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 нс с максимальной энергией электронов 140–160 кэВ и плотностью пучка 10^7 вт/см². Глубина пробега электронов с такой энергией в веществе порядка 100 мкм; однако в некоторых минералах размер светящегося слоя, фиксируемого визуально, достигал 1 мм и более. При использовании для возбуждения свечения пучка электронов достаточно высокой энергии и плотности в минерале индуцируется большое число различных физических процессов как в его электронной, так, возможно, и в атомной структуре, в их числе, ионизация атомов, слагающих образец, возникновение вторичного рентгеновского излучения, образование свободных носителей – электронов и дырок, их локализация на ловушках с перезарядкой ионов и образованием радиационных центров окраски, смещение ионов из регулярных позиций решетки и пр. Многие из перечисленных физических процессов могут вызывать вторичное свечение в видимой и ближней УФ и ИК-областях, т.е. сопровождаться люминесценцией. Импульсный характер возбуждения приводит к дополнительному усложнению процессов. Можно предполагать, что спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) в природных минералах, содержащих большое число центров свечения и захвата носителей, должны носить сложный суперпозиционный характер, значительно видоизменяясь при изменении числа возбуждающих импульсов. Отсюда следует однозначный вывод о необходимости проведения специальных методических исследований по ИКЛ минералов. Начало такого рода работ положено публикациями (см. например, Соломонов, Михайлов, 2003).

Лабораторные высоконергетические облучения минералов. Для наведения контролируемых радиационных повреждений в минералах использовались лабораторные облуче-

ния их поверхностей, предварительно подвергнутых шлифовке и полировке, высоконергетическими ионами Не и протонами на классическом циклотроне У-120 УГТУ-УПИ. Методика облучения поверхности состояла в следующем. Выведенный из ускорительной камеры циклотрона пучок ионов Не⁺ (протонов) транспортировался по ионопроводу к образцам; фокусировка пучка производилась парой квадрупольных линз. Образцы находились в вакуумной камере при давлении $1\cdot10^{-3}$ Па на изолированном, охлаждаемом дистилированной водой штоке; зона облучения была ограничена диафрагмой размером 20×50 мм²; для равномерного облучения образцов использовалась система сканирования пучка ионов. Температура образцов во время облучения не превышала 120 °С. Время набора флюенса величиной $1\cdot10^{15}$ ион(протон)/см² составляло 2.5–3.0 ч. Измерение флюенса ионов проводилась с помощью цилиндра Фарадея и электронной измерительной схемы с точностью 5 %.

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

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

где F – флюэнс налетающих частиц, ион/см²; ρ – атомная плотность минерала, в частности, $0.92\cdot10^{23}$ и $1.00\cdot10^{23}$ ат./см³ – для циркона и монацита, соответственно; n – число атомных смещений, вызванных одним ионом на единице длины своего пробега, см./ион·см. Значение параметра n зависит как от пороговой энергии смещения атомов минерала, так и от массы и энергии бомбардирующих ионов, и может быть оценено с использованием метода Монте-Карло.

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

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

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

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

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

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

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

Термический анализ выполнен на дериватографе SII Diamond-TG-DTA с программным обеспечением PYRIS7.0 в температурном интервале 25–900 °C; чувствительность измерения веса составляла 0.2 мкг, погрешность при определении убыли веса – не более 0.1%; чувствительность измерения термоэффектов (положения пика на кривой ДТА) – 0.06 мкВ. По кри-

вым ТГ и ДТГ определяли потери массы минералов при нагревании; кривая ДТА служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов.

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

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

1.3. Микрозондовый анализ U-Th-содержащих минералов

U-Th-содержащие минералы представляют различные химические классы соединений – оксиды, фосфаты, силикаты, tantalо-ниобаты, карбонаты тяжелых элементов; они имеют сложный переменный состав, содержание элементов U, Th и Pb может варьировать в них в достаточно широких пределах в зависимости от генезиса, химического состава, структуры и возраста. Эти минералы широко используются в качестве геохронометров. В последние годы в геохронометрии активно развивается метод электронно-зондового химического U-Th-Pb-датирования минералов, при этом для выпол-

нения корректных оценок возраста необходимы прецизионные данные по их полному химическому составу. Однако выполнение подобного рода анализов встречается с рядом экспериментальных сложностей при определении низких содержаний Pb и материнских радиоактивных элементов; в связи с этим детального рассмотрения требуют эффекты повреждения образца пучком электронов высокой плотности за счет его нагрева и зарядки поверхности при длительном накоплении спектра, эффекты влияния фона и интерференции (наложения) рентгеновских линий от разных элементов (Pyle et

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

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

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

ните достаточно высокое; возможно частичное замещение уранинита коффинитом (Janeczek, Ewing, 1992b, c). Ранее (Kempe, 2003; Kotzer, Kyzer, 1993; Fayek et al., 1997). Представляется актуальным продолжение кристаллохимическим исследований минералов-геохронометров (уранинита, торианита, коффинита), сильно подверженных вторичным изменениям (гидратированию, перекристаллизации и др.), содержащих нерадиогенный Pb.

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

Объекты исследования. Детальное описание исследованной коллекции минералов приведено в главе 1; ее основу составили зерна уранинита из гранитоидов Первомайского массива (Средний Урал, проба Т.А. Осиповой); уранинит и торит из гранитоидов доюрского кристаллического фундамента Ямала и Западной Сибири (скв.1 Верхне-Реченской площади, Шаминский нефтегазоносный район, скв. 10486, гл. 1734 и 1744 м Окуневской площади; пробы К.С. Иванова); торианит из карбонатитоподобных пород доломитового состава Карабашского гипербазитового массива (Южный Урал, проба Ю.В. Ерохина), уранинит и коффинит из гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал, проба Ю.В. Ерохина); урапинит из кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского медно-cobальт-золоторудного месторождения (Средний Урал, проба В.В. Мурзина).

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

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

Уранинит – распространенный минерал урана с номинальной формулой UO_2 ; типичен для гранитов и связанных с ними пегматитов. Химические и структурные аспекты природного уранинита широко изучались в связи с прогнозированием долговременной стабильности отработанного ядерного топлива (Finch, Ewing, 1992; Pearcey et al., 1994). Минерал имеет кубическую структуру флюорита (рис. 3.1); катионы U^{4+} координированы 8 ионами O в виде куба; каждый ион кислорода связан с 4 ионами U. Чистый уранинит в природе встречается редко; реально степень окисления U в мине-

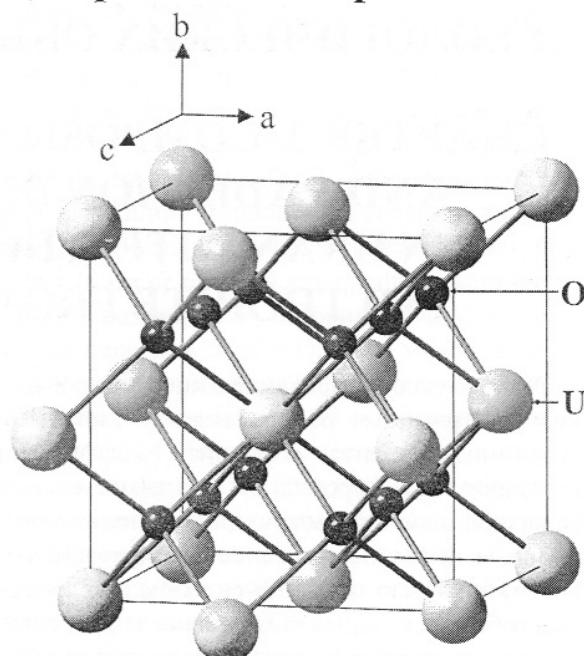


Рис. 3.1. Фрагмент структуры уранинита: кубическая сингония; пространственная группа Fm3m; координация урана – куб из 8 атомов O (Janeczek, Ewing, 1992a)

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

рале всегда несколько выше, чем 4+; химическую формулу можно записать в виде UO_{2+x} , где $x = 0\text{--}0.25$ (Janeczek, Ewing, 1992a).

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

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

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

Минерал	Состав	Группа симметрии	a, Å	c, Å	Литература
Уранинит	UO_2	Fm3m	5.470–5.443		(Janeczek, Ewing, 1992a)
Коффинит	$USiO_4$	I4 ₁ /amd	6.976	6.253	(Fuchs, Gebert, 1958)
Уран-пирохлор	$(U, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$	Fd3m	10.44		(Burns, 1999)

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

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

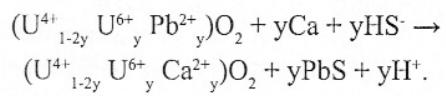
Структурная роль радиогенного Pb в уранинитах изучалась во многих работах. С точки зрения размеров атомных позиций Pb не совместим с решеткой уранинита. В работе (Berman, 1957) было высказано предположение о том, что он содержится в уранините в виде включений оксида PbO такого малого размера, что не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

Накопление радиогенного Pb в уранините влияет также на среднюю степень окисления U. Поскольку уран в основном находится в форме U^{4+} , то формальное сохранение зарядового баланса (при игнорировании валентности промежуточ-

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

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

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



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

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

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

U-Th-Pb-система. Первые химические датировки с оценками значений абсолютного возраста были выполнены для уранинита (Holmes, 1911). В работах последних лет химическое микрозондовое датирование выполняется, в основном, по минералу монациту, при этом ураниниту уделяется существенно меньшее внимание. Основная проблема при датировании уранинита – отсутствие четкого ответа на вопрос о наличии нерадиогенного Pb и посткристаллизационных потерях U, Th и радиогенного Pb: уранинит является химически активным минералом и легко обменивается элементами или рекристаллизуется при взаимодействии с флюидом (Grandstaff, 1976; Kotzer, Kyser, 1993; Finch, Ewing, 1992). Эти вопросы решаются на основе данных о химическом составе и текстуре уранинита. В работах (Isobe et al., 1992; Janeczek,

Ewing, 1995; Kempe, 2003) показано, что большинство природных уранинитов – микрогетерогенны по составу; в работе (Kempe, 2003) на примере зерен уранинита из гранитов (Хейлманн, Германия) установлено наличие разных типов химической зональности, выявляемой на BSE-изображениях: ростовой волнобразной, свойственной первичным кристаллам, и вторичной «кусочной», характерной для измененных кристаллов; часто области вторичных изменений наиболее развиты вдоль трещин образца; как правило, такие зоны обеднены Pb. В качестве химического критерия замкнутости U-Th-Pb-системы, используемого для отбраковки точек, попадающих во вторичные зоны, и получаемых по ним значений возраста, принято обязательное условие отрицательной корреляции Pb и Th, U и Th, а также условие положительной корреляции Pb и U (рис. 3.2). Сделан вывод о том, что повышенные концентрации Ca, Si и Fe в определенных зонах микрокристаллов могут служить индикатором произошедших вторичных изменений в этих зонах.

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

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

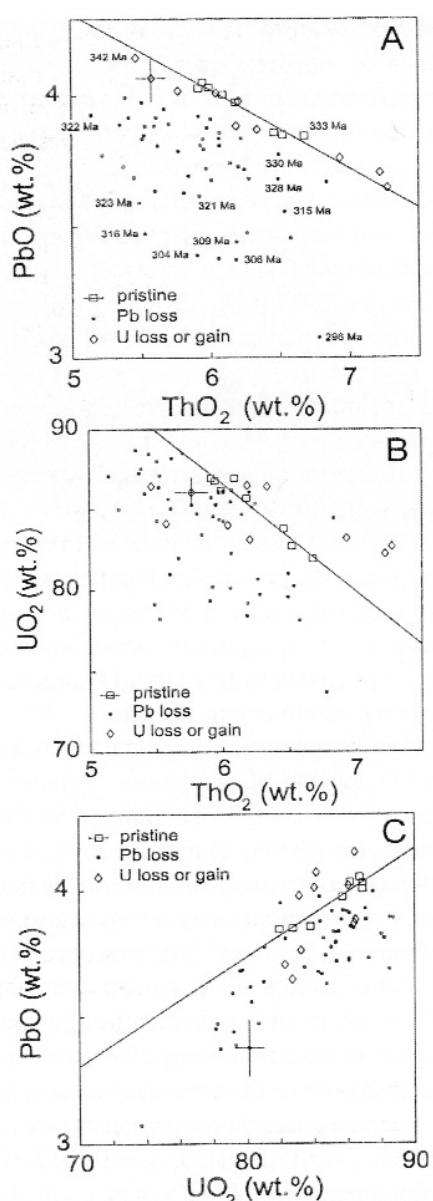


Рис. 3.2. Диаграммы, иллюстрирующие степень открытости U-Th-Pb-системы уранинита. А: Отклонение точек от тренда корреляции PbO - ThO_2 сопровождается уменьшением химического возраста и указывает на потери Pb. Б: Отклонение аналитических точек от тренда корреляции UO_2 - ThO_2 отражает мобильность U в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

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

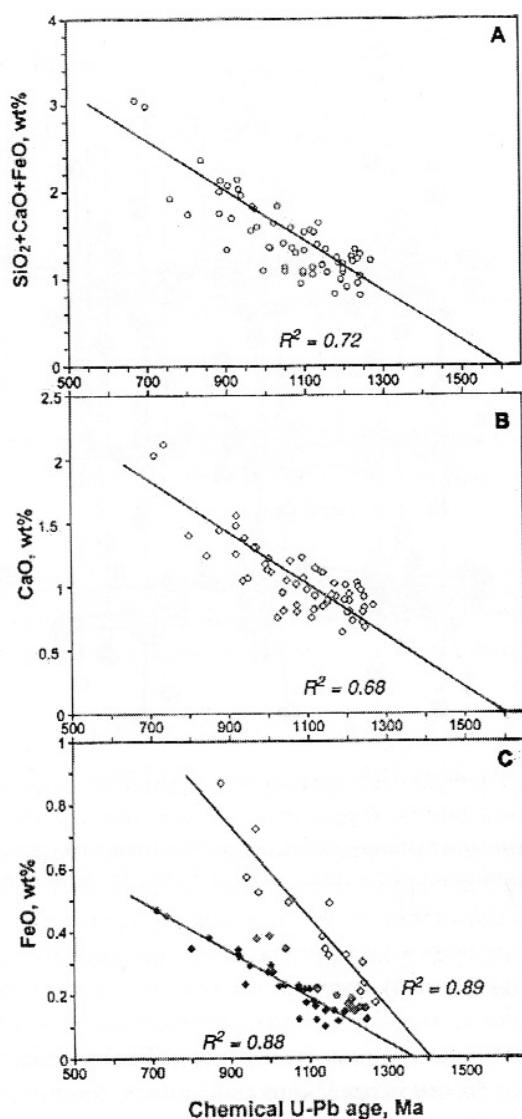


Рис. 3.3. Вариации содержания SiO_2 , CaO и FeO в уранините как функция U–Pb возраста. Линии линейной регрессии $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{FeO}$ (А) и CaO (В) пересекают ось возрастов при 1600 млн. лет, тогда как линия регрессии FeO (С) пересекает ось возрастов при 1400 млн. лет; имеется небольшое различие между низко- и высокожелезистыми популяциями. Приведены коэффициенты линейной регрессии (Alexandre, Kyser, 2005)

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

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

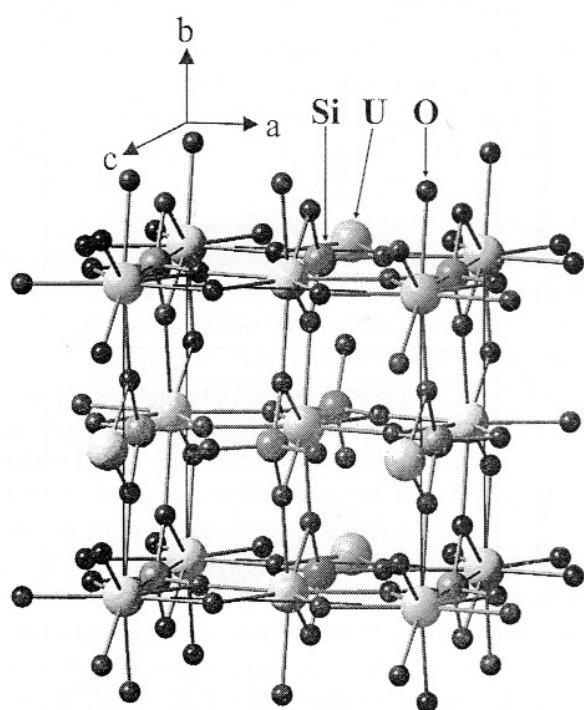


Рис. 3.4. Фрагмент структуры коффинита: тетрагональная сингония; пространственная группа $I\bar{4}/amd$; координация урана – додекаэдр из 8 атомов кислорода; координация кислорода – тройная (U, U, Si) (Finch, Murakami, 1999)

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

структурные данные получены в (Fuchs, Gebert, 1958) для синтетического коффинита. Уран-кислородные полиэдры представляют собой додекаэдры UO_8 , связанные вдоль оси с кристалла общими ребрами с SiO_4 -тетраэдрами, образуя смешанные цепи; вдоль осей a и b додекаэдры UO_8 связаны с SiO_4 -тетраэдрами общими вершинами (рис. 3.4). Кремний-кислородные тетраэдры являются изолированными. Природный коффинит обычно содержит молекулярную воду – $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Speer, 1982; Lumpkin, Chakoumakos, 1988; Smits, 1989). Обзор структуры и изоморфных замещений в коффините приведен в (Finch, Murakami, 1999).

Химический состав и изоморфизм. Коффинит является одной из основных фаз, образующихся при химическом изменении («коррозии») уранинита в восстановительных условиях в природе. Предполагается, что коффинит является доминирующей фазой при долговременном хранении отработанного ядерного

топлива, состоящего на 95 % из UO_2 , в восстановительных, богатых силикатами условиях. В связи с этим химический состав и химические преобразования коффинита привлекают внимание многих исследователей.

Урано-ториевые силикаты формируют две полные серии тетрагональных безводных и водных компонентов с общими формулами $(\text{Th}, \text{U})\text{SiO}_4$ и $(\text{Th}, \text{U})\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 4$). Эти серии включают в себя три минерала (Smits, 1989): коффинит, водный и безводный урановый минал ($\text{U} > \text{Th}$), торит, безводный ториевый минал ($\text{Th} > \text{U}$), и торогуммит, гидратированный ториевый минал ($\text{Th} > \text{U}$). Все указанные минералы подвержены радиационной метамиктации и видоизменениям во флюиде; особенно это касается торита и торогуммита (Lumpkin, Chakoumakos, 1988).

Считается, что додекаэдрические позиции U в коффините могут быть замещены катионами Th^{4+} , Zr^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} , Am^{4+} , Hf^{4+} , U^{6+} , Ca^{2+} , Y^{3+} и REE^{3+} , а тетраэдрические позиции – P^{5+} , S^{6+} и As^{5+} . Разнообразие типов замещения определяется возможностью образования твердых растворов в системе коффинит-циркон-торит-ксенотим-нингтоит (Finch, Hanchar, 2003; Forster, 2006). Образование твердого раствора коффинита с изоструктурным ему ксенотимом YPO_4 исследовалось в работах (Hansley, Frtzpatrick, 1989; Janeczek, Ewing, 1996); предложена схема: $\text{Y}^{3+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{Si}^{4+}$; вхождение примесного Ca – в работе (Janeczek, Ewing, 1996), где высказано предположение об ограниченном формировании твердого раствора коффинит-нингтоит ($\text{U}_{1-x}\text{Ca}_{1-x}\text{REE}_{2x}(\text{PO}_4)_2 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.1-0.2$ (Muto et al., 1959)) по схемам: $2\text{Ca}^{2+} + 0.8\text{P}^{5+} + 0.2\text{U}^{IV}\Theta \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{Si}^{4+}$; $2\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ (здесь $\text{U}^{IV}\Theta$ – катионные вакансии в тетраэдрической подрешетке коффинита). В работе (Janeczek, Ewing, 1992) высказано предположение об участии U^{6+} в схеме изоморфного вхождения Ca в коффинит, основанное на корреляции содержаний Ca и U: $\text{Ca}^{2+} + \text{U}^{6+} \rightarrow 2\text{U}^{4+}$. В работе (Deditius et al., 2007) показано, что возможен и другой способ вхождения U^{6+} в состав коффинита при его содержании менее 0.2 ат./ф.ед.: $\text{U}^{4+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+} + 2(\text{OH})^-$. Данный тип изоморфизма предполагает замещение небольшой части тетраэдрических позиций OH^- – группами. При этом следует отметить, что в более ранних работах (Speer, 1982; Lumpkin, Chakoumakos, 1988; Smits, 1989) показано, что вода входит в коффинит в основ-

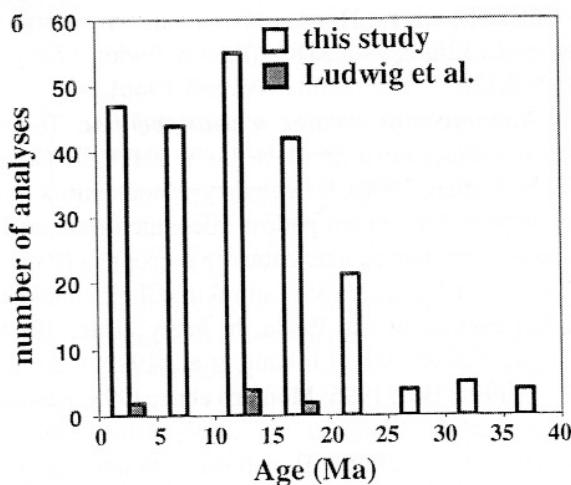
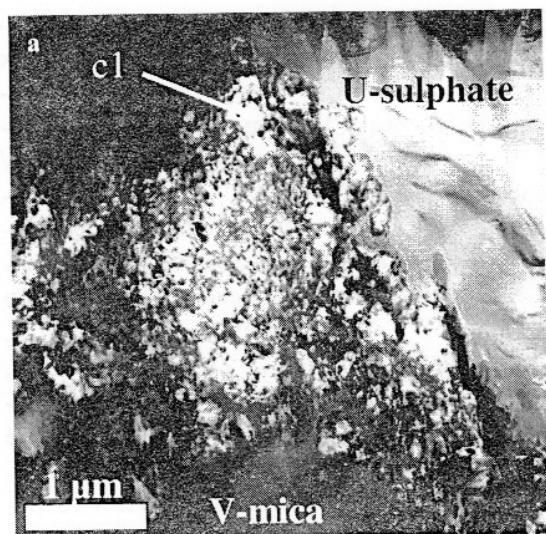


Рис. 3.5. Изображение HAADF-STEM корродированного коффинита (c1) в V-слюде (а) и гистограмма химических возрастов коффинита (Deditius et al., 2007) в сравнении с изотопными данными (Ludwig et al., 1984) (б). Уранильный сульфат (см. а) образован из коффинита; пористость коффинита обусловлена процессами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

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

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

Процессы химического преобразования и рекристаллизации коффинита в настоящее время исследованы недостаточно. В работе (Deditius et al., 2007) показано, что коффинит в природе часто ассоциирован с органикой и/или сульфидными минералами (галенитом, пиритом и халькопиритом), что свидетельствует о восстановительных условиях в системе. На примере коффинита из уранового месторождения Грантс, Нью Мехико, установлено, что изменение первичного коффинита в восстановительных условиях определяется растворяющим действием органических кислот, в результате чего осаждается вторичный коффинит, обедненный Ca и U. Окисляющие флюиды впоследствии приводят к образованию вместо коффинита уранильных минералов $(\text{Na}, \text{K})(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ и $((\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{13})$, не содержащих REE.

U-Th-Pb-система. В работе (Deditius et al., 2007) выполнены химические U-Pb-датировки первичного и вторичного коффинита из уранового месторождения Грантс, Нью Мехико; они

сопоставлены с изотопными данными (Ludwig et al., 1984). Для неизмененного коффинита получены значения химического возраста (рис. 3.5), незначительно отличающиеся от изотопных U-Pb данных. Высказано предположение о непрерывном замещении первичной руды осаждающимся молодым коффинитом.

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

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

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

Состав природных твердых растворов торита с ксенотитом, цирконом, коффинитом детально изучен в работе (Forster, 2006) на примере образцов из варисцийских гранитов Германии и Африки. Описание возможных схем изоморфизма в тетрагональных минералах данной группы содержится в работах (Pointer et al., 1988a; Johan, Johan, 2004; Breiter et al., 2006). Показано, что одним из важных типов изоморфизма, играющим большую роль при формировании указанных твердых растворов, является замещение силикатной группировки на гидроксильную группу с возможным участием F, что может быть представлено в виде

$(M^{4+}_{1-x} M^{3+}_x)(SiO_4)_{1-x}(OH, F)_{3x}$. Ион F может участвовать в схемах вхождения трехвалентных элементов (REE и Y) в структуру торита, циркона, коффинита в том случае, когда замещения по ксенотитовому типу ($M^{3+}/P^{5+} \leftrightarrow M^{4+}/Si^{4+}$, где $M^{4+} = Th, Zr, U$ и $M^{3+} = Y, REE$) полностью не компенсируют вхождение трехвалентных примесей. Кроме того, заряд трехвалентных элементов может быть скомпенсирован по схеме: $2(REE + Y)^{3+}(Ca, Fe)^{2+} \leftrightarrow 2(Th, Zr, U)^{4+}$. Предполагается, что Th, U, Zr, Hf, Ti, REE, Y, Ca, Fe встраиваются в додекаэдрические A-позиции структуры, а P, Si – в тетраэдрические B-позиции; атомы Al могут занимать как те, так и другие позиции. Вхождение Al в тетраэдры может быть скомпенсировано фосфором по схеме замещения $P^{5+} + Al^{3+} \leftrightarrow 2Si^{4+}$. Необходимо подчеркнуть, что, как правило, экспериментально в торите фиксируется существенный дефицит катионов в B-позициях (Si, P, Al) при избытке катионов в A-позициях (Th, U, Zr, REE, Ca, Fe) (см. рис. 3.6). Этот факт обычно объясняется присутствием воды в образцах; для торита ее количество может достигать 15–17 мас. % (Speer, 1982; Farges, Calas, 1991).

Основной вопрос при изучении природных твердых растворов торита с ксенотитом, цирконом, коффинитом состоит в определении областей смесимости компонентов, условий возникновения твердых растворов и их стабильности. В работе (Forster, 2006) установлены широкие области смесимости для природных гидратированных, F-содержащих твердых растворов: для системы торит-ксенотит – до 29–38 YPO₄ и 17–28 мол. % ThSiO₄; для системы торит-циркон – до 40 ZrSiO₄ и до 40 мол. % ThSiO₄; для системы торит-коффинит – до 36.1 USiO₄ и до 19 мол. % ThSiO₄, а также широкую область смесимости для твердых растворов сложного смешанного состава. Однако для безводных синтетических аналогов известны существенно более узкие границы смесимости, не превышающие 10–15 мол. % (см. (Mumpton, Roy, 1961) для бинарных систем торит-циркон, торит-коффинит; (Hanchar et al., 2001; Finch, Hanchar, 2003) для системы циркон-ксенотит). Предполагается (Pointer et al., 1988a, b; Forster, 2006), что исследованные твердые растворы из гранитоидов Риrivай, Нигерия (Pointer et al. 1988a,b) и из варисцийских гранитов Германии и Африки (Forster, 2006)), не являются тер-

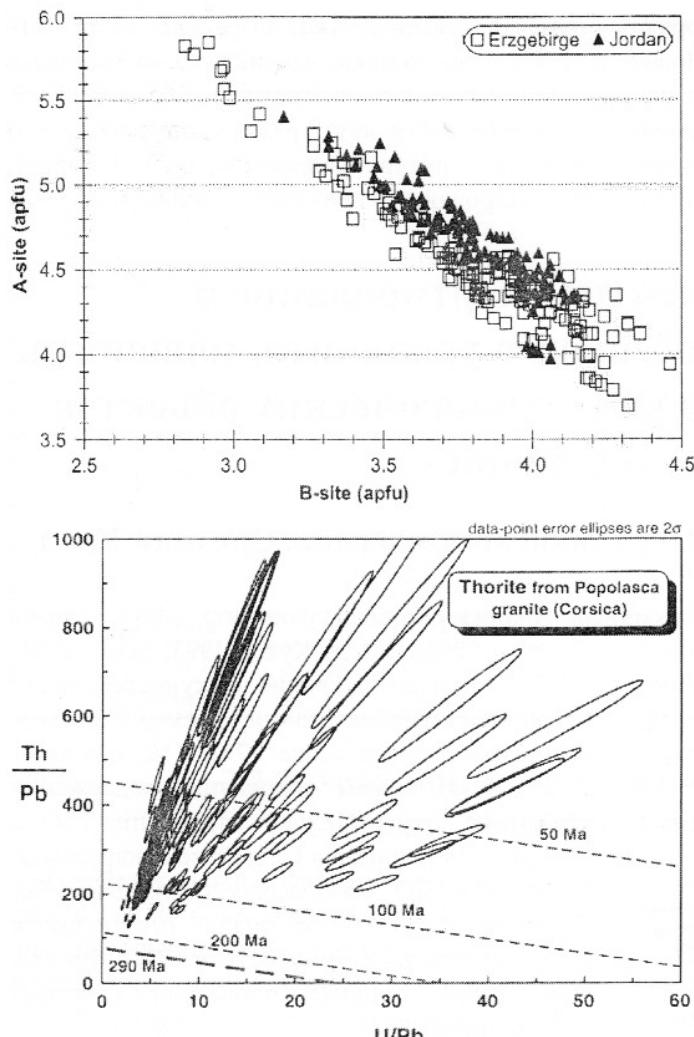


Рис. 3.6. Суммарное содержание элементов в А-позициях ($\text{Th} + \text{U} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ti} + \text{REE} + \text{Y} + \text{Ca} + \text{Fe} + \text{Al}$) в зависимости от содержания элементов в В-позициях ($\text{Si} + \text{P} + \text{Al}_\text{B}$) торита из Германии и Африки (данные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

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

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

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

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

U-Th-Pb-система. Благодаря высоким концентрациям Th и U торит представляется перспективным минералом для проведения его химического датирования. Однако, в отличие от монацита и других фосфатных минералов, структура которых мало подвержена метамиктизации, и циркона, сохраняющего стабильность при метамиктизации, торит накапливает большое количество радиационных повреждений (Farges, Calas, 1991) и сильно гидратируется; при этом замкнутость его Th-U-Pb системы может нарушаться. Вследствие этого число работ, посвященных датировкам торита, невелико (Parslow et al., 1985; Enami et al., 1993;

Forster et al., 2000; Jercinovic et al., 2002; Tracy, 2002). Перспективы использования торита в микрозондовом химическом датировании изучались в (Cocherie, Legendre, 2007); авторами исследованы индивиды торита из гранитной интрузии А-типа из Пополаски (Корсика), однако полученные результаты (рис. 3.7) однозначно свидетельствуют о незамкнутости U-Th-Pb-системы торита; при этом согласно изотопных датировок циркона методом TIMS его конкордантный возраст составляет 291.9 ± 7.3 млн. лет; на основании полученных данных авторами сделан вывод о нецелесообразности использования торита как в изотопной, так и химической геохронологии вследствие больших непрерывных потерь радиогенного Pb.

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

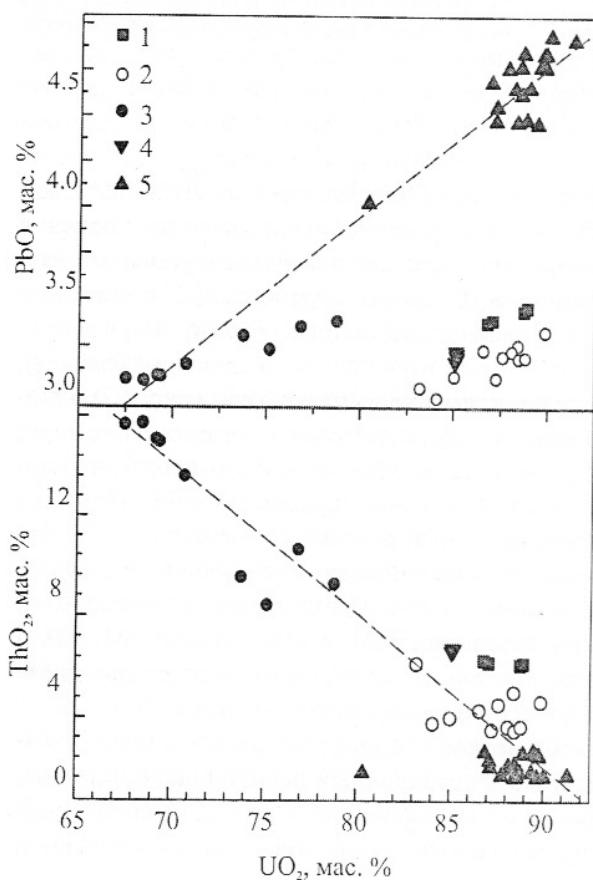
работе изучались образцы хаттонита и торита с пляжей Гиллеспи (Южный Уэстленд, Новая Зеландия), для которых рентгенографически была установлена невысокая степень метамиктности, и суммарное содержание анализируемых элементов близко к 100 мас. %. Авторами

отмечена химическая и возрастная гетерогенность зерен торита; статистически выделено четыре возрастных популяции – 205–210, 152±9, 76±6 и 41±5 млн. лет. В работе допускается возможность потери радиогенного Pb в торите, индуцированных внешними флюидами.

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

3.2.1. Уранинит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал

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



Анализ состава уранинита Мл-6, следуя (Кемпре, 2003; Kotzer, Kyzer, 1993; Fayek et al., 1997), указывает на крайне низкую степень его вторичных преобразований: суммарное содержание оксидов не ниже 97 мас.%; наблюдается положительная корреляция содержания PbO и UO₂ и отрицательная корреляция ThO₂ и UO₂ (рис. 3.8); примеси Ca и Fe не обнаружены; содержание SiO₂ – невысокое (до 0.82 мас.%). С учетом этих фактов можно предполагать высокую степень замкнутости его Th-U-Pb системы и перспективность проведения химических датировок.

Рис. 3.8. Соотношение содержаний PbO, ThO₂ и UO₂ в уранинатах различного генезиса: 1 – из гранитоидов Первомайского массива; 2 – из гранитов фундамента Ямала; 3 – из гранитоидов фундамента Западной Сибири; 4 – из гранитных пегматитов Липовского жильного поля; 5 – из жил Пышминско-Ключевского месторождения

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

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

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

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

Оксид	Химический состав				
	1	2	3	4	5
ThO ₂	2.74	3.15	3.61	3.37	3.72
UO ₂	78.87	87.10	88.06	85.96	88.42
PbO	2.90	3.24	3.32	3.27	3.33
La ₂ O ₃	0.00	0.05	0.01	0.06	0.00
Ce ₂ O ₃	0.02	0.13	0.08	0.03	0.02
Nd ₂ O ₃	0.06	0.05	0.10	0.07	0.03
Sm ₂ O ₃	0.06	0.07	0.00	0.06	0.00
Y ₂ O ₃	0.56	0.69	0.68	0.62	0.68
SiO ₂	15.76	1.81	1.21	2.39	0.44
CaO	0.06	0.05	0.03	0.05	0.02
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
FeO	0.06	0.00	0.03	0.01	0.00
Сумма	101.10	96.35	97.14	95.88	96.67
T, млн. лет	268	271	274	276	273
ΔT, млн. лет	6	6	6	6	6

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

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

Для некоторых зерен уранинита проявляется

слабая неоднородность по содержанию примесей Y и Th. Суммарное содержание оксидов несколько ниже, чем в первомайском уранините, и значительно варьирует по зерну. Наблюдается положительная корреляция содержания PbO и UO₂; корреляции ThO₂ и UO₂ не выявлено (рис. 3.8); содержание SiO₂ – невысокое (до 0.62 мас. %). Представляется, что уранинит В.-Реч. не испытывал значимых вторичных преобразований.

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

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

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

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

Уранинит ОК отличается высокими содержаниями Th, Pb и Ce; отмечаются небольшие примеси Zr, Y, La, Ca, Pr и Nd. Сумма всех катионов, как правило, не превышает 95 мас. %, что позволяет предполагать присутствие в минерале воды и катионных вакансий (на рентгенофлуоресцентном спектре никаких других элементов, кроме приведенных в табл. 3.4, не обнаружено). При элементном картировании в крупном зерне уранинита отмечается явная зональность (илл. 8, 11): в центральной части содержание ThO₂ повышенено до 14–15 мас. %, а на периферии оно составляет 7–9 мас. %. Содержание примесей Si, Ca, Y невелико и незначительно

варьирует в пределах образца: 0–0.004, 0.014–0.028 и 0.021–0.025 ат./ф.ед., соответственно. Установлена положительная корреляция содержаний PbO и UO₂ и отрицательная – ThO₂ и UO₂ (рис. 3.8), что является признаком высокой сохранности U-Th-Pb-системы уранинита; это заключение подтверждается и крайне низким содержанием SiO₂ (не выше 0.11 мас. %).

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

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

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

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

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

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

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

3.2.4. Торианит Карабашского гипербазитового массива, Южный Урал

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

западной части Карабашского гипербазитового массива. Торианит слагает изометричные округлые индивиды среди доломитовой матрицы.

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

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

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

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

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

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

В табл. 3.7 приведен химический состав уранинита Лип. для 6 микрозондовых точечных анализов; для него характерны высокие содержания Th, Pb и Y; примеси Ce, Nd, Ca и Si – в незначительных концентрациях. Сумма компонентов не превышает 96.5–97.0 мас. %,

что указывает на возможное присутствие в минерале воды и катионных вакансий радиационного происхождения, при этом на общем рентгенофлюоресцентном спектре уранинита присутствие других элементов кроме отмеченных в табл. 3.7 не фиксируется. По валовому составу и содержанию U, Th, Pb и Si липовский уранинит близок к первомайскому, но при этом в нем несколько повышена концентрация Y и Ca, и для него характерна высокая химическая гомогенность (низкая дисперсия содержания элементов). Полученные данные указывают на возможность корректных датировок данного уранинита.

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

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

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

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

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

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

Оксид	Химический состав			
	1	2	3	4
ThO ₂	2.33	2.03	2.13	2.14
UO ₂	65.12	65.80	69.06	69.88
SiO ₂	16.45	13.78	15.57	17.62
Ce ₂ O ₃	0.06	-	0.05	0.08
Y ₂ O ₃	9.84	7.73	6.09	5.33
PbO	2.37	2.44	2.56	2.60
Сумма	96.18	91.78	95.47	97.66
T, млн. лет	265	270	270	271
ΔT, млн. лет	7	7	7	7

3.2.6. Уранинит из Пышминско-Ключевского месторождения, Средний Урал

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

Суммарное содержание оксидов близко к 100 мас. %; корреляция содержаний PbO и UO₂ выражена слабо; корреляции UO₂ с ThO₂ не выявлено (рис. 3.8), а с суммарным содержанием (Si + Ca + Fe) проявляется достаточно значительно (рис. 3.9). В минерале фиксируется повышенное содержание примесей Ca и Fe; концентрация SiO₂ варьирует в широких пределах, достигая в ряде точек 1.2 мас. %. Анализ дан-

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

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

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

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

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

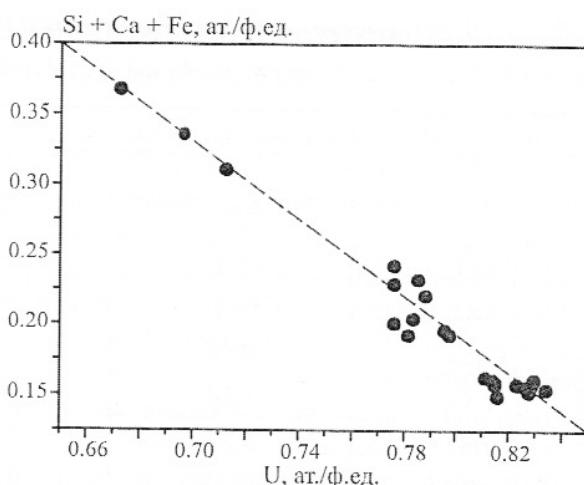


Рис. 3.9. Соотношение содержаний ($\text{Si}+\text{Ca}+\text{Fe}$) и U в уранините ПК-12

Fig. 3.9. ($\text{Si}+\text{Ca}+\text{Fe}$) vs U in uraninite (sample Pk-12, Pismisko-Klyuchevskoye deposite, Ural)

ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ U-Th-Pb-СИСТЕМЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ДАТИРОВАНИЯ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

CHAPTER 6. SIMULATION OF U–Th–Pb SYSTEM EVOLUTION: THE BASIS FOR CHEMICAL MICROPROBE DATING OF U-Th-BEARING MINERALS

Известно несколько различных процедур химического датирования минералов и авторских программных продуктов для расчета возраста и его погрешности (см. например, Suzuki et al., 1991; <http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/>; Cocherie, Albarede, 2001). В связи с этим актуальна задача сопоставления и согласования получающихся датировок. Предпринимались попытки ее решения на основе анализа данных для минералов из различных геологических объектов. Представляется, что этот подход, основанный на переборе случайных образцов с неопределенной эволюцией их U-Th-Pb-системы, носит частный характер и малопродуктивен: он не может исчерпать все возможные случаи смешения разновозрастных подсистем, привноса-потери Pb и др. Представляется перспективным использовать для решения этого вопроса результаты вычислительного эксперимента по моделированию эволюции статистической U-Th-Pb-системы с различными параметрами.

Цель настоящего раздела – совершенствование процедуры обсчета аналитических геохронологических данных с использованием авторской программы и обоснование нового подхода на основе вычислительного эксперимента по эволюции статистической модельной U-Th-Pb-системы минералов при варьировании ее основных характеристик.

Для достижения поставленной цели выполнено решение двух геохронологических задач – «прямой», состоящей в моделировании эволюции системы от 0 до T_m со случайными начальными содержаниями UO_2^{n} , ThO_2^{n} , PbO^{n} и возможной потерей изотопов Pb, и «обратной», состоящей в восстановлении значения возраста системы по конечным содержаниям UO_2^{k} , ThO_2^{k} и PbO^{k} , определенным с некоторой погрешностью $\Delta\text{Th}/\text{Th}$, $\Delta\text{U}/\text{U}$ и $\Delta\text{Pb}/\text{Pb}$. Все величины концентраций, потерь и привноса элементов моделировались статистически методом Монте-Карло, их распределение задавалось как нормальное с заданным математическим ожиданием и дисперсией.

6.1. Решение «прямой» геохронологической задачи (моделирование эволюции U-Th-Pb-системы)*

На первом этапе моделирования эволюции U-Th-Pb-системы принимались исключительно произвольные значения для начальных содержаний ThO_2^{n} , UO_2^{n} , PbO^{n} (рис. 6.1), соответствующие случаю как моноэлементной ториевой или урановой системы (при соотношении $\text{ThO}_2^{\text{n}}:\text{UO}_2^{\text{n}}=10:0$ и $0:10$), так и ряду промежуточных составов, когда это соотношение варьирует от 10:1 до 1:10. Слу-

чай корреляции содержаний UO_2^{n} , ThO_2^{n} не рассматривался, т.е. система моделировала только те минералы, в которых изоморфные замещения U и Th реализуются независимо. Предполагалось наличие начального нерадиогенного Pb ($\text{PbO}^{\text{n}} \neq 0$). Вариации дисперсии начальных содержаний UO_2^{n} , ThO_2^{n} , PbO^{n} в системе имитировали различную неоднородность состава минералов (СКО=5–30 отн. %), а количество ее статистических (случайных) реализаций (N) – число

* Настоящий раздел работы выполнен совместно с Портниковым А.В.

точечных микрозондовых анализов состава минерала ($N=10-250$). 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 $t = T_m$ в интервале от 200 до 2000 млн. лет для обеих U-Pb- и Th-Pb-подсистем:

$$\begin{aligned}\text{Pb}^k &= \text{Pb}^H + \alpha_1 \text{Th}^H \cdot \{\exp(-232\lambda t) - 1\} \cdot (208/232) \\ &+ \alpha_2 0.0072 \text{U}^H \cdot \{\exp(-235\lambda t) - 1\} \cdot (207/238.04) \\ &+ \alpha_3 0.9928 \cdot \text{U}^H \{\exp(-238\lambda t) - 1\} \cdot (206/238.04),\end{aligned}$$

$$\text{Th}^k = \text{Th}^H \cdot \exp(-232\lambda t),$$

$$\text{U}^k = {}^{235}\text{U}^H \cdot \exp(-235\lambda t) + {}^{238}\text{U}^H \cdot \exp(-238\lambda t),$$

здесь α_{1-3} – некоторые численные параметры, меньшие 1, характеризующие степень «открытости» системы или эпизодические диффузионные потери изотопов радиогенного Pb, в том числе непропорциональные для двух изотопных систем (${}^{208}\text{Pb}$ и ${}^{207}\text{Pb}-{}^{206}\text{Pb}$) в результате единичного термального события, согласно известной модели Везервилла (Фор, 1989). Заметим, что в силу различия констант распада ${}^{235}\lambda$ и ${}^{238}\lambda$ соотношение изотопов ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ достаточно значительно увеличивается с увеличением возраста системы от начального, равного 137.88, тем не менее, данный факт, как правило, игнорируется при расчете возраста (Cocherie, Albarede, 2001; Montel et al., 1996; Suzuki et al., 1991), но он может, как показано ниже, приводить к занижению значений возраста, особенно в высокоурожайной системе.

Значения дисперсии содержаний UO_2^H и ThO_2^H , имитирующие композиционную неоднородность зерна минерала, принимались лежащими в интервале от 5 до 30 отн. %, при этом как начальные отношения этих элементов $\text{UO}_2^H/\text{ThO}_2^H$, так и конечные в момент времени T_m существенно «размыты» статистикой для различных реализаций системы (рис. 6.1). Относительные погрешности определения $\Delta\text{U}/\text{U}$, $\Delta\text{Th}/\text{Th}$ и $\Delta\text{Pb}/\text{Pb}$ конечных содержаний («аппаратные» погрешности измерений концентраций) принимались лежащими в интервале от 1 до 10 %, что стандартно реализуется при микрозондовом анализе U-Th-содержащих минералов различного возраста и с различным содержанием радиоактивных элементов. Как правило, вклад $\Delta\text{U}/\text{U}$ и $\Delta\text{Th}/\text{Th}$ в погрешность датировки менее значимый,

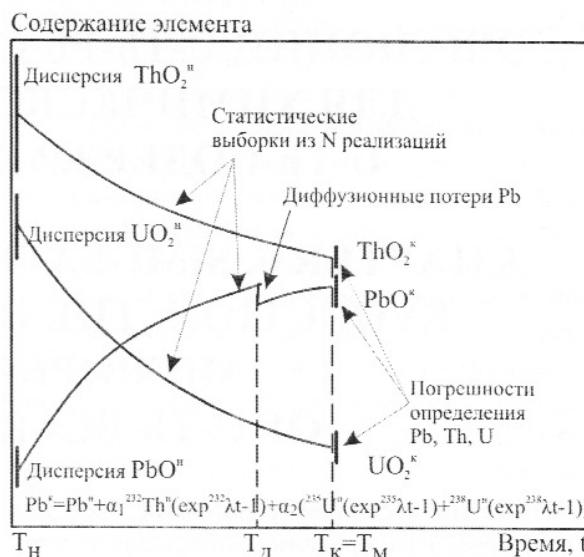


Рис. 6.1. Схема эволюции открытой модельной уран-ториевой системы от момента времени T_H до $T_k = T_m$ с $\text{ThO}_2^H:\text{UO}_2^H = 10:6$, начальным нерадиогенным Pb ($\text{PbO}^H \neq 0$) и диффузионными потерями радиогенного в момент T_D . $\alpha_{1,2}$ – параметры, характеризующие диффузионные потери изотопов радиогенного Pb

Fig. 6.1. The evolution of an open model of U-Th-system from T_H to T_m time points. $\text{ThO}_2^H:\text{UO}_2^H = 10:6$, initial nonradioactive $\text{PbO}^H \neq 0$, T_d – diffusive loss moment

чем $\Delta\text{Pb}/\text{Pb}$, поскольку содержание материнских изотопов выше, чем дочернего, практически во всех случаях в рассмотренном нами возрастном интервале 200–2000 млн. лет.

Таким образом, в результате моделировалась некая статистическая реализация (выборка) конкордантных или дискордантных данных. Основное внимание в работе удалено анализу реперной высокоториевой модельной закрытой (конкордантной) системы с возрастом $T_m = 200$ млн. лет (далее «система-200») с содержанием $\text{ThO}_2^H = 10$, $\text{UO}_2^H = 1$, $\text{PbO}^H = 0$ мас. %, $\text{СКО}(\text{UO}_2^H) = \text{СКО}(\text{ThO}_2^H) = 30$ %, при $N=100$, относительной погрешности определения содержания $\Delta\text{Th}/\text{Th} = \Delta\text{U}/\text{U} = \Delta\text{Pb}/\text{Pb} = 1$ % и без диффузионных потерь радиогенного Pb. Приведенные численные характеристики системы-200 близки к таковым в минерале монаците – традиционном объекте химического датирования. На илл. 44, прил. II представлены типичные числовые параметры системы-200 в проекции из трехмерной системы координат $\text{UO}_2-\text{ThO}_2-\text{PbO}$ на координатные плоскости, а также графическая визуализация («элементное картирование» по UO_2^k

и ThO_2^k в квадрате 10^*10) для ста статистических реализаций системы; видно, что корреляции содержаний U и Th не фиксируется. В ряде рассмотренных ниже примеров варьировались отдельные параметры модельной системы-200: возраст, дисперсия содержаний, погрешности определения $\Delta\text{Th}/\text{Th}$, $\Delta\text{U}/\text{U}$, $\Delta\text{Pb}/\text{Pb}$ и др.

Дискордантность в системе моделировалась либо суперпозицией двух близких конкордантных систем, либо эпизодическими (одномоментными) потерями радиогенного Pb, в том числе непропорциональными для ^{208}Pb и ^{207}Pb - ^{206}Pb (проблема фракционирования изотопов Pb является предметом острых дискуссий в геохронологии, см. например, (Mattinson, 2005)).

В рамках первого подхода были изучены следующие «бимодальные» системы: система-(200+202), (200+205), (200+210), (200+220), моделирующие практически важный случай «смешения» аналитических микрозондовых результатов по зернам минерала, гетерогенного по возрасту. В рамках второго подхода имитировалась диффузия радиогенного Pb из кристалла или его отдельных зон при температурах выше закрытия U-Pb и/или Th-Pb-системы. Случай добавки или потери материнских изотопов U и Th нами не рассматривался. Заметим, что в различных кристаллических структурах мин-

ералов диффузия изотопа ^{208}Pb – продукта распада ^{232}Th может отличаться от таковой для ^{207}Pb и ^{206}Pb – продуктов распада ^{235}U и ^{238}U . Напомним, что изотоп ^{206}Pb образуется в результате цепочки распада, сопровождаемой выделением большего, чем при образовании изотопа ^{208}Pb , числа α -частиц; последние оставляют более «длинные» радиационные следы, в результате чего изотоп ^{206}Pb находится в более развитой системе каналов в структуре минерала и более доступен для флюида и химической абразии (Mattinson, 1997, 2000; Nasdala, 2001, 2002). Последняя вызывает образование двух типов Pb, возникающих в результате распада U и Th, и появление дискордантных возрастных данных (см. например, (Cocheric, Albarede, 2001)). В «диффузионном приближении» в рамках закона Фика потери элемента в системе (в каждой точке минерала) пропорциональны его локальному содержанию в ней: $\text{PbO}_{\text{д}}^k = \alpha^*\text{PbO}^k$, где α – некоторый параметр, меньший 1, а индекс «д» соответствует диффузионно-контролируемому содержанию Pb. Заметим, что имеющиеся экспериментальные данные о неравенстве значений U/Pb и Th/Pb-возраста указывают на то, что изотопные U-Pb (и/или Th-Pb) системы не оставались закрытыми, т.е. в диффузионной модели $\alpha_1(^{208}\text{Pb}) \neq \alpha_2(^{207}\text{Pb}, ^{206}\text{Pb})$.

6.2. Решение «обратной» геохронологической задачи (методы датирования модельной U-Th-Pb-системы)

На втором этапе по содержанию элементов UO_2^k , ThO_2^k и PbO^k (или $\text{PbO}_{\text{д}}^k$), соответствующему времени T_m и определенному с некоторыми погрешностями (1–10 %) для N статистических реализаций системы ($N=10–250$), рассчитывалось восемь (I–VIII) значений ее возраста $T_p \pm \Delta T_p$ (индекс «р» соответствует расчетному) с использованием оригинальной программы (Ботяков и др., 2010), в основу которой положен алгоритм ортогональной регрессии (York, 1966), и модифицированной программы Isoplot 3.66 (Ludwig, 1999) в рамках четырех различных процедур.

- Из единичной статистической реализации системы (точечное датирование по единичным значениям ThO_2^k , UO_2^k и PbO^k), следуя (Montel et al., 1996), при условии, что содержание нерадиогенного Pb пренебрежимо мало, с оценкой сред-

него значения U-Th-Pb-возраста по выборке из N точек и средне-взвешенного значения по возрастным гистограммам (далее значения точечного возраста I–II, соответственно).

- Из ThO_2^*- PbO -изохроны для высокоториевой системы (или UO_2^*- PbO -изохроны – для высокоурановой), где Th^* и U^* определены выше, с оценкой нерадиогенного Pb при условии его фиксированного содержания во всех статистических реализациях системы (точках минерала), следуя (Suzuki, Kato, 2008), далее значения III изохронного Th^*/Pb - или U^*/Pb -возраста.

- Из $\text{U}/\text{Pb}-\text{Th}/\text{Pb}$ -изохроны с использованием представления аналитических данных на соответствующей диаграмме, следуя (Cocheric, Albarede, 2001), с оценкой изохронного Th/Pb - и U/Pb -возраста, а также средне-взвешенного значения, определенного по координатам средне-

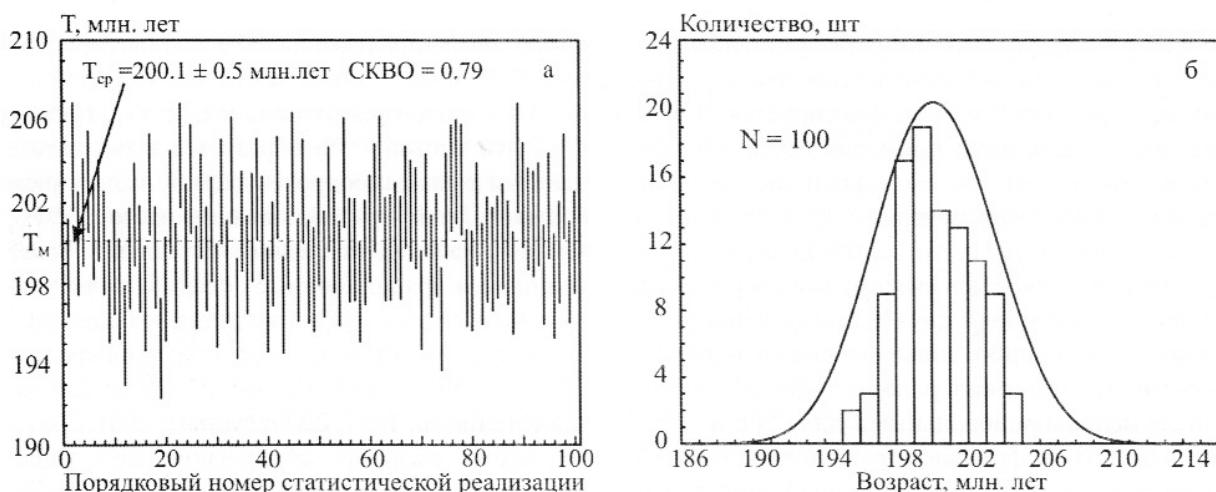


Рис. 6.2. Вариации значений точечного возраста (а) и гистограмма их распределения (б) для модельной системы-200

Fig. 6.2. Variations of the age values, and a histogram of their distribution for the model system-200 (a) and weighted-histogram representation of the data (б)

взвешенной точки на линии регрессии (изохроне) для выборки из N точек (далее значения возраста IV–VI).

- Из $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -изохронной плоскости в трёхмерном пространстве (Rhede et al., 1996) с оценкой нерадиогенного Pb при условии его фиксированного содержания для всех статистических реализаций системы, следя (Rhede et al., 1996) (далее значения VII–VIII Th/Pb- и U/Pb-возраста).

В последующем проводилось сопоставление и анализ полученных перечисленных восьми (I–VIII) значений возраста, что открывает возможность их разбраковки и усреднения. В качестве показателя корректности датирования системы нами предложен параметр δ , равный различию ее модельного и расчетного возраста $(T_p - T_m)/T_m * 100 \%$, исходя из практических требований датирования реальных геологических объектов условие корректности оценки возраста определено нами как $|\delta| < 5 \%$.

Таблица 6.1. Результаты моделирования состава 10 статистических реализаций системы-200 и соответствующие им значения точечного возраста и его погрешности

Table 6.1. Simulated $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -compositions for 10 statistic realizations of the model system-200 and applicable values of Th-U-Pb-ages I

№	ThO_2 , мак. %	$\sigma(\text{ThO}_2)$	UO_2 , мак. %	$\sigma(\text{UO}_2)$	PbO , мак. %	$\sigma(\text{PbO})$	T_p^* , млн. лет	ΔT_p^* , млн. лет
1	5.55	0.056	1.44	0.014	0.09	0.0009	198.8	2.4
2	15.40	0.154	1.17	0.012	0.17	0.0017	204.2	2.6
3	9.98	0.100	0.99	0.010	0.11	0.0011	200.0	2.5
4	15.00	0.150	0.90	0.009	0.15	0.0015	201.5	2.6
5	6.84	0.068	1.28	0.013	0.09	0.0009	203.0	2.5
6	6.04	0.060	1.43	0.014	0.09	0.0009	200.7	2.4
7	8.15	0.082	1.31	0.013	0.11	0.0011	201.6	2.5
8	13.00	0.130	1.27	0.013	0.14	0.0014	200.0	2.5
9	9.37	0.094	0.75	0.007	0.10	0.0010	197.6	2.5
10	12.00	0.120	0.86	0.009	0.12	0.0012	199.1	2.6

Примечание. * расчеты T_p и ΔT_p выполнены с использованием программы фирмы Самеса, согласно которой:

$$\Delta T_p = \frac{\Delta Pb + \frac{208}{232}(e^{232\lambda t} - 1)\Delta Th + \left[\frac{0.9928 \cdot 206}{238}(e^{238\lambda t} - 1) + \frac{0.0072 \cdot 207}{235}(e^{235\lambda t} - 1) \right] \Delta U}{\left[\frac{208Th_{232}\lambda e^{232\lambda t}}{232} + \frac{206U}{238} \cdot 0.9928^{238} \lambda e^{238\lambda t} + \frac{207U}{235} \cdot 0.0072^{235} \lambda e^{235\lambda t} \right]}$$

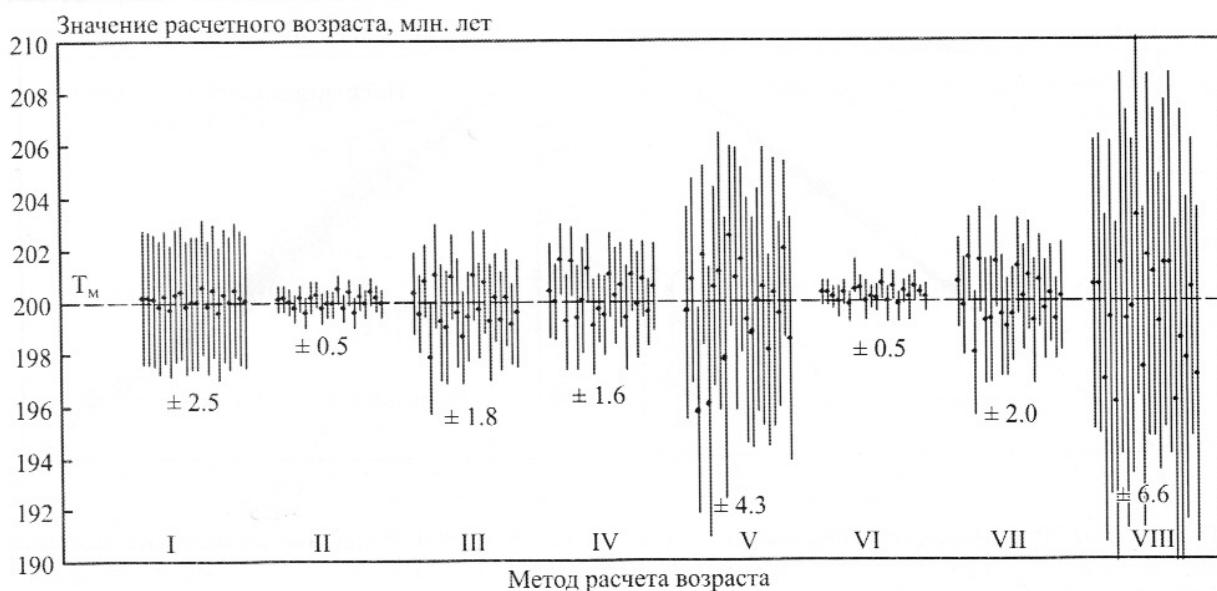


Рис. 6.3. Вариации расчетных значений возраста для 20 выборок модельной системы-200 по 100 статистических реализаций в каждой. Числа на диаграмме – значения усредненной погрешности определения возраста $\langle \Delta T_p \rangle$, млн. лет. Здесь и далее на рис. 6.3, 6.7, 6.9, 6.11, 6.13 и в табл. III–XI (Приложение I): I, II – средний и средне-взвешенный неизохронный Th-U-Pb-возраст, рассчитанный по единичным (точечным) статистическим реализациям состава системы; III – изохронный Th*/Pb-возраст; IV–V – Th/Pb, U/Pb-возраст, определенный по Th/Pb-U/Pb-изохроне, и VI – средне-взвешенное значение, определенное по координатам средне-взвешенной точки на линии регрессии (изохроне); VII–VIII – Th/Pb и U/Pb-возраст, определенный по ThO_2 - PbO - UO_2 -изохронной плоскости

Fig. 6.3. Estimated age values for 20 samples of the model system-200, with 100 statistical realizations in each sample. The numbers on the diagram are the values of average age estimation errors $\langle \Delta T_p \rangle$, Ma

Датирование из единичной статистической реализации системы (расчет возраста I–II).

В табл. 6.1 представлены результаты серии расчетов возраста из единичной статистической реализации для модельной системы-200, а на рис. 6.2 – значения точечного возраста и его погрешности для серии из ста статистических реализаций системы-200. Из рис. 6.2 видно, что на гистограмме распределения точечных датировок выделяется один максимум, который соответствует возрасту данной гомогенной закрытой системы; последний в пределах погрешности согласуется с величиной T_m .

Для приведенной на рис. 6.2 выборки статистических реализаций системы значения точечного возраста I (среднее значение U-Th-Pb-возраста по выборке из 100 точек) и II (средне-взвешенное значение возраста) составляют 200.1 ± 2.5 и 200.1 ± 0.5 млн. лет (СКВО=0.79). Очевидно, что для другой случайной выборки эти значения могут несколько отличаться. С целью оценки вариаций расчетных величин T_p и ΔT_p по разным выборкам нами выполнено моделирование 2000 статистических реализаций для сис-

темы-200, разделенных на 20 выборок по 100 реализаций в каждой. Полученные значения точечного возраста I и II, его погрешности ΔT_p и величины СКВО представлены в табл. III и на рис. 6.3. Видно, что все значения точечного возраста I и II в пределах погрешности согласуются с величиной T_m , но при этом погрешности их определения значительно различаются: величины $\langle \Delta T_p \rangle$, усредненные по 20 выборкам для возраста I и II, составляют ± 2.5 и ± 0.5 млн. лет, соответственно; представляется, что эти значения можно рассматривать, как достаточно объективные численные показатели «качества» процедуры точечного датирования модельной системы-200.

Датирование по ThO_2 - PbO -изохроне (расчет возраста III). В табл. 6.2 и на диаграмме (ThO_2 - PbO) (рис. 6.4) представлены типичные статистические результаты для модельной системы-200; данные укладываются на изохрону со значением возраста III в 199.5 ± 1.5 млн. лет (СКВО=0.78), проходящую практически через начало координат, что вполне очевидно, поскольку начальное содержание PbO^u в системе-200 принято нулевым.

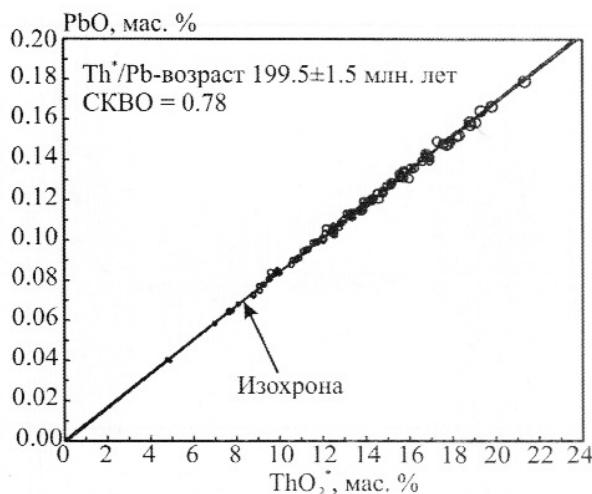


Рис. 6.4. ThO_2^* - PbO -данные для модельной системы-200. Здесь и далее на рис. 6.4, 6.5, 6.8, 6.10, 6.15, 6.17, 6.19 эллипс соответствует значению погрешности 2σ , штрих-пунктир – линии регрессии с двумя симметричными гиперболами, фиксирующими погрешности

Fig. 6.4. ThO_2^* vs PbO plot for the model system-200

В табл. III и на рис. 6.3 представлены вариации расчетных значений возраста III для 20 выборок модельной системы-200. Все значения возраста III в пределах погрешности согласуются с величиной T_p ; усредненное по выборкам значение погрешности $\langle \Delta T_p \rangle$ составляет ± 1.8 млн. лет, что сопоставимо с таковым для точечного возраста I, рассчитанного по единичным статистическим реализациям состава системы.

Датирование по Th/Pb - U/Pb -изохроне (расчет возраста IV–VI). В табл. 6.2 и на диаграмме

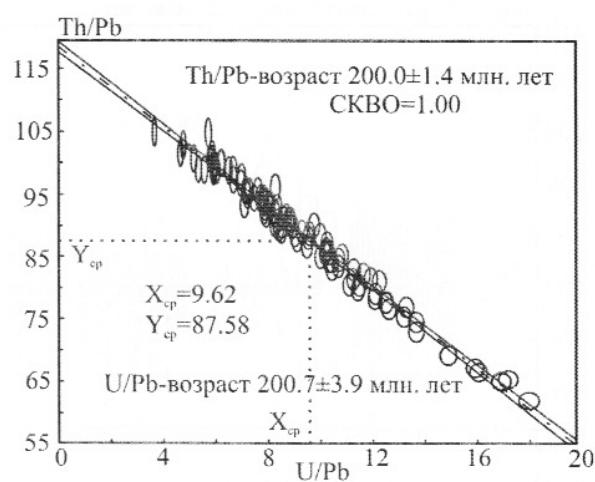


Рис. 6.5. Th/Pb - U/Pb -данные для модельной системы-200. Здесь и далее X_{cp} и Y_{cp} – координаты средне-взвешенной точки на линии регрессии

Fig. 6.5. Th/Pb vs U/Pb plot for the model system-200

(Th/Pb - U/Pb) (рис. 6.5) представлены типичные статистические результаты для модельной системы-200; данные укладываются на изохрону; при этом значения Th/Pb и U/Pb -возраста IV–V рассчитываются независимо, как координаты точек пересечения линии регрессии с осями координат; для системы-200 они составляют 200.0 ± 1.4 и 200.7 ± 3.9 млн. лет (СКВО=1.00). Средне-взвешенное значение возраста VI, определенное по координатам средне-взвешенной точки с координатами X_{cp} и Y_{cp} на линии регрессии (изохроне), составляет 200.2 ± 0.4 млн. лет.

Таблица 6.2. Результаты моделирования состава 10 статистических реализаций модельной системы-200

Table 6.2. Simulated ThO_2 - UO_2 - PbO -compositions for 10 statistic realizations of the model system-200

№	ThO_2^* , %	$\sigma(\text{ThO}_2^*)$	PbO , мас.%	$\sigma(\text{PbO})$	U/Pb	$\sigma(\text{U}/\text{Pb})$	Th/Pb	$\sigma(\text{Th}/\text{Pb})$	ρ
1	12.53	0.11	0.10	0.0010	5.36	0.08	102.49	1.45	0.0018
2	17.57	0.15	0.15	0.0015	7.24	0.10	95.34	1.35	0.0014
3	12.84	0.10	0.11	0.0011	11.64	0.16	80.57	1.14	0.0011
4	7.64	0.06	0.06	0.0006	11.01	0.16	82.08	1.16	0.0011
5	13.68	0.11	0.11	0.0011	7.30	0.10	95.56	1.35	0.0014
6	8.07	0.06	0.07	0.0007	14.55	0.21	71.58	1.01	0.0010
7	11.34	0.08	0.10	0.0010	14.05	0.20	73.61	1.04	0.0010
8	16.92	0.14	0.14	0.0014	8.29	0.12	94.14	1.33	0.0013
9	10.78	0.08	0.09	0.0009	11.07	0.16	83.43	1.18	0.0011
10	11.59	0.09	0.10	0.0010	9.22	0.13	87.72	1.24	0.0012

Примечание. ρ (Rho) – величина корреляции между погрешностями определения отношений U/Pb - и Th/Pb

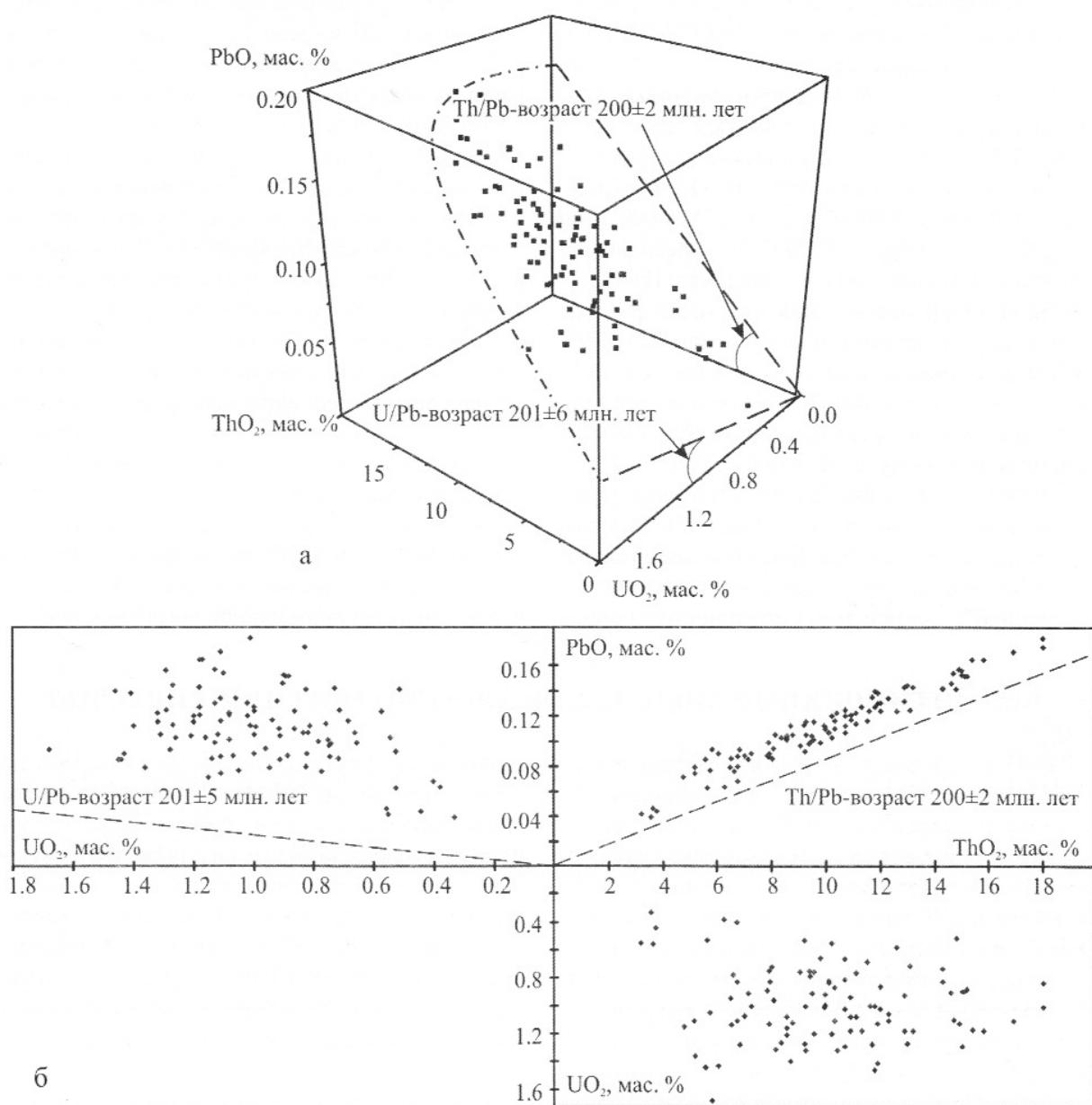


Рис. 6.6. $\text{ThO}_2\text{-}\text{UO}_2\text{-}\text{PbO}$ -данные для модельной системы-200 (а) и их просккии на координатные плоскости (б). Штрих-пунктир – плоскость регрессии; пунктири – ее пересечения с координатными плоскостями

Fig. 6.6. $\text{ThO}_2\text{-}\text{UO}_2\text{-}\text{PbO}$ plot for the model system-200 (a) and its projection on the coordinate plane (б)

В табл. III и на рис. 6.3 представлены вариации расчетных значений возраста IV–VI для 20 статистических выборок системы-200. Все значения в пределах погрешности согласуются с величиной T_m , но при этом усредненные погрешности их определения $\langle \Delta T_p \rangle$ достаточно значительно различаются: для возраста IV погрешность составляет порядка ± 1.6 млн. лет и сопоставима с таковой для и возраста I и III; напро-

тив, для возраста V она существенно выше – порядка ± 4.3 млн. лет, что вполне понятно для высокоториевой системы, для которой точки на $\text{Th}/\text{Pb-U}/\text{Pb}$ -диаграмме примыкают к вертикальной Th/Pb -оси. Погрешность определения средне-взвешенного возраста VI – наиболее низкая (порядка ± 0.5 млн. лет) и сопоставима с таковой для средне-взвешенного точечного возраста II.

Датирование по $\text{ThO}_2\text{-}\text{UO}_2\text{-PbO}$ -изохронной плоскости (расчет возраста VII–VIII). В табл. 6.1 и на трёхмерной $\text{ThO}_2\text{-}\text{UO}_2\text{-PbO}$ -диаграмме (рис. 6.6) представлены типичные статистические результаты для модельной системы-200; данные укладываются на изохронную плоскость с уравнением $\text{PbO}^k = a\text{ThO}_2^k + b + c\text{UO}_2^k$, где $a=0.00842 \pm 0.00007$, $c=0.0271 \pm 0.0007$ и $b=0.00013 \pm 0.00069$ ($\text{CKBO}=3.2$), проходящую практически через начало координат. Из углов наклона линий пересечения плоскости регрессии с координатными плоскостями $\text{ThO}_2\text{-PbO}$ и $\text{UO}_2\text{-PbO}$ определены значения возраста VII и VIII системы как 200 ± 2 и 201 ± 6 млн. лет, при этом содержание нерадиогенного Pb оценено как практически нулевое ($0.0001 \pm 0.0007\%$).

В табл. III и на рис. 6.3 представлены вариации расчетных значений возраста VII–VIII для 20 выборок системы-200. Все значения возраста VII и VIII в пределах погрешности согласуются с величиной T_m , но при этом погрешности их опре-

деления $\langle \Delta T_p \rangle$ различаются достаточно значительно: для возраста VII погрешность составляет порядка ± 2.0 млн. лет и сопоставима с таковой для возраста III; напротив, для возраста VIII она существенно выше – порядка ± 6.6 млн. лет.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Для статистической модельной высокоториевой системы-200 минимальное значение погрешности порядка $\pm 0.5\text{--}0.6$ млн. лет реализуется при расчете средне-взвешенного возраста II и VI; погрешности определения точечного и возраста I, III, IV и VII сопоставимы между собой и составляют величину порядка ± 2 млн. лет; погрешности определения возраста V и VIII еще выше (порядка $\pm 4\text{--}6$ млн. лет). Процедура аппроксимации, поиска и визуального представления плоскости регрессии на трехмерной $\text{ThO}_2\text{-}\text{UO}_2\text{-PbO}$ -диаграмме достаточно затруднительна, а получаемые при этом Th/Pb и U/Pb-датировки (значения возраста VII и VIII) характеризуется повышенной погрешностью.

6.3 Датирование модельной конкордантной системы

U-Th-содержащие минералы-геохронометры существенно отличаются по химическому составу, размерам областей зерен, гомогенных по возрасту и т.д.; при этом химическое датирование выполняется как для «смешанных» ураново-ториевых минералов, в которых содержания этих элементов сопоставимы, так и для высокоториевых (высокоурановых) разностей, в том числе, и для квазимоноэлементных, в которых доминирует один из элементов. Весьма

значимо варьирует и дисперсия элементов по зернам минералов. В связи с этим актуальным представляется анализ влияния состава и соотношения содержаний U и Th для соответствующей модельной системы, а также дисперсии U и Th, возраста, погрешности определения элементов и статистики выборки данных (количества статистических реализаций системы). На практике последняя существенно зависит от размеров областей зерен, гомогенных по возрасту.

6.3.1. Анализ влияния состава модельной системы на ее датирование: моделирование высокоториевых и высокоурановых минералов

Проанализировано влияние соотношения материнских элементов (изотопов) в модельной системе-200 на качество ее датировок; рассмотрены случаи моноэлементной ториевой и урановой системы при соотношении $\text{ThO}_2^{**}\text{:}\text{UO}_2^{**}=10:0$ и $0:10$, а также ряд промежуточных составов, когда это соотношение варьирует от 10:1 до 1:10. Полученные данные для значений расчетного возраста I–VIII системы-200 представлены в табл. IV и на рис. 6.7. Заметим, что процедура, развитая в работе (Suzuki et al., 1991) для расчета возраста III, предпо-

лагает, что в минерале-геохронометре соотношение материнских элементов удовлетворяет условию $\text{ThO}_2\text{:}\text{UO}_2 > 1$ или $<<1$; другие использованные нами подходы для расчета не накладывают ограничений на соотношение материнских элементов в минерале.

Моноэлементная ториевая (урановая) система может быть датирована по точечным значениям ThO_2^k (или UO_2^k) и PbO^k , а также по $\text{ThO}_2^{**}\text{-PbO}$ - или $\text{UO}_2^{**}\text{-PbO}$ -изохронам при $\text{UO}_2^{**}=0$ или $\text{ThO}_2^{**}=0$, соответственно. Заметим, что Th/Pb-U/Pb-изохоры для моноэлемент-

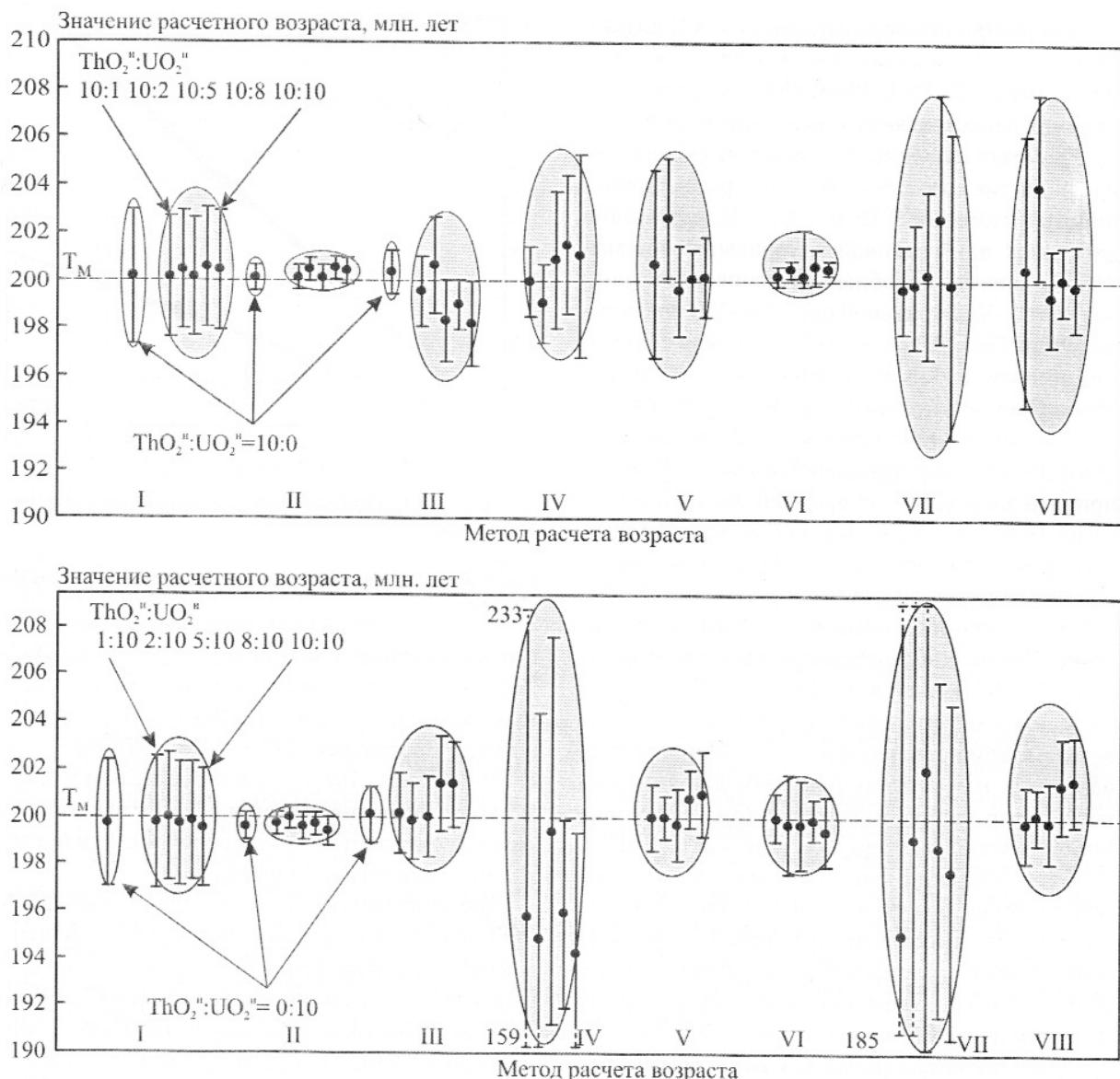


Рис. 6.7. Вариации расчетных значений возраста для модельной ториевой (а) и урановой (б) системы-200 при различных значениях соотношения $\text{ThO}_2^{\text{n}}:\text{UO}_2^{\text{n}}=10:0, 10:1, 10:2, 10:5, 10:8, 10:10$ (а) и $0:10, 1:10, 2:10, 5:10, 8:10, 10:10$ (б). Незалитые овалы – моноэлементная ториевая и урановая системы. Здесь и далее числа на диаграмме – значения максимума (минимума) погрешности определения возраста, млн. лет.

Fig. 6.7. Calculated ages for the model system-200 with different values of $\text{ThO}_2^{\text{n}}:\text{UO}_2^{\text{n}}$ -ratio

ных систем вырождаются в точки, расположенные на оси ординат или абсцисс, а трёхмерные $\text{ThO}_2\text{-}\text{UO}_2\text{-PbO}$ -изохронные плоскости – в линии на координатных $\text{ThO}_2\text{-PbO}$ - или $\text{UO}_2\text{-PbO}$ -плоскостях. Как видно из табл. IV, все значения расчетного возраста I–III в моноэлементных системах в пределах погрешности совпадают со значением T_m ; погрешности определения возраста I и III составляют 1–3 млн. лет, а возраста II – 0.5–0.7 млн. лет.

Ториевая система. Все рассчитанные значения возраста I–VIII системы-200 при соотношении $\text{ThO}_2^{\text{n}}:\text{UO}_2^{\text{n}}=10:1\text{--}10:8$, удовлетворительно согласуются между собой и с T_m . При этом значения возраста I, II и VI с увеличением доли UO_2^{n} в системе практически не отклоняются от T_m , и их погрешность не изменяется. Напротив, значение возраста III несколько уменьшается с увеличением доли UO_2^{n} , а остальные значения IV, V, VII и VIII изменяются нерегулярно; при

этом погрешность определения IV и VII возрастает, а V и VIII уменьшается вследствие того, что точки на Th/Pb-U/Pb- и $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-PbO}$ -диаграммах распределяются более равномерно.

Урановая система. Несмотря на существенное различие временных констант распада материнских изотопов ^{232}Th и ^{235}U , ^{238}U , результаты датировок для урановой и ториевой системы-200 во многом подобны. Значения расчетного возраста I–VIII урановой системы-200 при соотношении $\text{ThO}_2^{\text{u}}:\text{UO}_2^{\text{u}}=1:10:8:10$ хорошо согласуются между собой и с величиной T_m . Заметим, что удовлетворительные датировки реализуются только при использовании программных продуктов, в которых отношение изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ принято зависящим от времени эволюции системы. Если это отношение принимается не зависящим от времени и равным 137.88, то все значения расчетного возраста несколько занижены (на 1–2 млн. лет) относительно T_m . Таким образом, приближение о постоянстве во времени отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ является достаточно грубым, приводящим к значительным погрешностям оценки возраста, тем не менее, оно используется во всех известных нам версиях программ для химического датирования минералов (см. например, <http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/>). Следует отметить, что для урановой системы-200 значения возраста IV и VII определяются с аномально высокой погрешностью; при этом для ториевой системы значения расчетного возраста V и VIII определяются с существенно меньшей погрешностью (см. рис. 6.7, а, б).

Уран-ториевая система с сопоставимыми содержаниями может реализоваться на практике для некоторых силикатов высокозарядных катионов циркония, титана и др. Результаты моделирования системы-200 при соотношении $\text{ThO}_2^{\text{u}}:\text{UO}_2^{\text{u}}=10:10$ представлены на рис. 6.7 (а, б); при этом расчет значения возраста III проводился

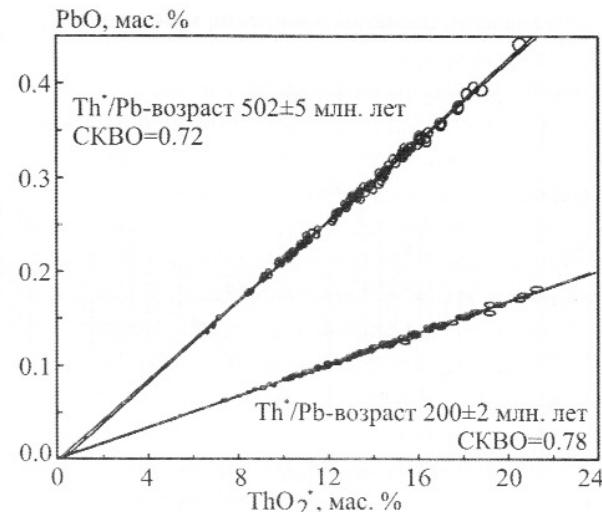


Рис. 6.8. ThO_2^{u} vs. PbO -данные для модельных систем-200 и -500

Fig. 6.8. ThO_2^{u} vs. PbO plot for the model system-200 and -500

с использованием как $\text{ThO}_2^{\text{u}}\text{-PbO}$ -, так и $\text{UO}_2^{\text{u}}\text{-PbO}$ -диаграмм; установлено, что оба полученных возраста III близки между собой: Th^*/Pb -возраст составляет 198.2 ± 1.8 (CKBO=1.17) и U^*/Pb -возраст – 198.1 ± 1.5 млн. лет (CKBO=0.90). В целом, значения возраста I–VIII удовлетворительно согласуются между собой и с T_m в пределах погрешности их определения.

Представляется, что $\text{ThO}_2^{\text{u}}\text{-PbO}$ - или $\text{UO}_2^{\text{u}}\text{-PbO}$ -изохронные диаграммы могут быть использованы при датировании минералов не только с существенно различным содержанием U и Th, но и с близкими концентрациями. На Th/Pb-U/Pb-диаграмме точки, соответствующие уран-ториевой системе с сопоставимыми содержаниями, располагаются в ее центральной зоне (равнодалены от осей координат), что дает возможность определять значения как Th/Pb -, так и U/Pb -возраста с близкими и минимальными погрешностями.

6.3.2. Анализ влияния возраста модельной системы на ее датирование

Проанализировано влияние на качество датировки высокоториевой системы вариаций значения ее модельного возраста в интервале от 200 до 2000 млн. лет. Выбор пределов возрастного интервала обусловлен следующим: химическое датирование минерала монацита, наиболее широко используемого геохронометра, как правило, проводится для проб с возрастом, лежащим

в указанном интервале; его нижний предел обусловлен ограничением по чувствительности микророндового анализа по Pb (Williams et al., 1999).

Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200, 300, 500, 1000, 1500, 2000 представлены в табл. V, а на рис. 6.8 – две типичные $\text{ThO}_2^{\text{u}}\text{-PbO}$ -изохроны для системы-200 и 500.

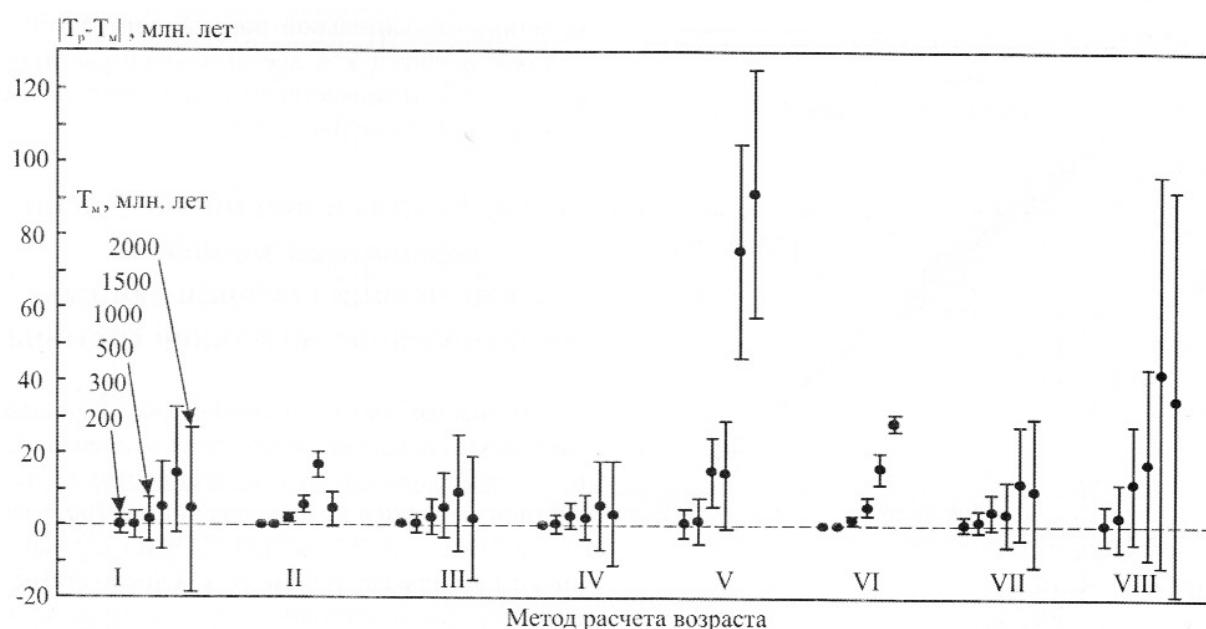


Рис. 6.9. Вариации отклонения расчетных значений возраста T_p от величины T_m для модельных систем с $T_m=200, 300, 500, 1000, 1500$ и 2000 млн. лет.

Fig. 6.9. Calculated $(T_m - T_p)$ values for the model system-200, 300, 500, 1000, 1500 and 2000

Из данных, приведенных в табл. V и на рис. 6.9 видно, что увеличение возраста системы T_m приводит практически к пропорциональному увеличению абсолютной погрешности всех значений расчетного возраста; при этом относительная погрешность $\Delta T_p / T_p$ изменяется с ростом T_m незначимо и колеблется в интервале от 0.5 до 1.0 % для различных статистических выборок. Как было отмечено нами ранее, в программе расчета возраста отношение

изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ принималось равным 137.88 и не зависящим от длительности эволюции системы. Данное приближение приводит к занижению величины расчетного возраста I-II, V и VI-VIII по сравнению с модельным значением, т.е. к омоложению системы на 5–30 млн. лет и повышению погрешности датировки в особенности при $T_m=1000$ млн. лет и выше; при этом значения Th/Pb-возраста III и IV мене значимо отличаются от T_m .

6.3.3. Анализ влияния погрешности определения элементов на датирование модельной системы

Проанализировано влияние погрешности измерения элементов U, Th и Pb для модельной системы-200 на «качество» ее датировки; рассмотрены случаи, когда погрешности измерения варьируют в интервале от 1 до 10 %, что стандартно реализуется при микрозондовом анализе U-Th-содержащих минералов различного возраста и с различным содержанием материнских радиоактивных элементов. Отметим, что пониженные (до 1–3 %) значения погрешности $\Delta \text{Pb}/\text{Pb}$ соответствуют «перядовому» эксперименту (Williams et al., 2006), но вполне достижимы как при исследовании «молодых» высококонцентрированных U-Th-минералов (торита и др.), так и при анализе низкоконцентрированных (моно-

цита, сфена и др.), но достаточно «древних» проб или при значительном (до сотен и тысяч секунд) увеличении длительности накопления импульсов от M_α -линии Pb.

Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200 при различных величинах относительной погрешности измерения $\Delta \text{U}/\text{U}$, $\Delta \text{Th}/\text{Th}$ и $\Delta \text{Pb}/\text{Pb}$ представлены в табл. VI, а на рис. 6.10 – три типичные Th/Pb-U/Pb-изохроны для системы-200 с различной относительной погрешностью $\Delta \text{Pb}/\text{Pb} = 1, 2$ и 5 %.

Как наглядно видно из рис. 6.11, увеличение погрешности измерения Pb от 1–3 до 10 % приводит практически к пропорциональному увеличению погрешности датировки ΔT_p от единиц до

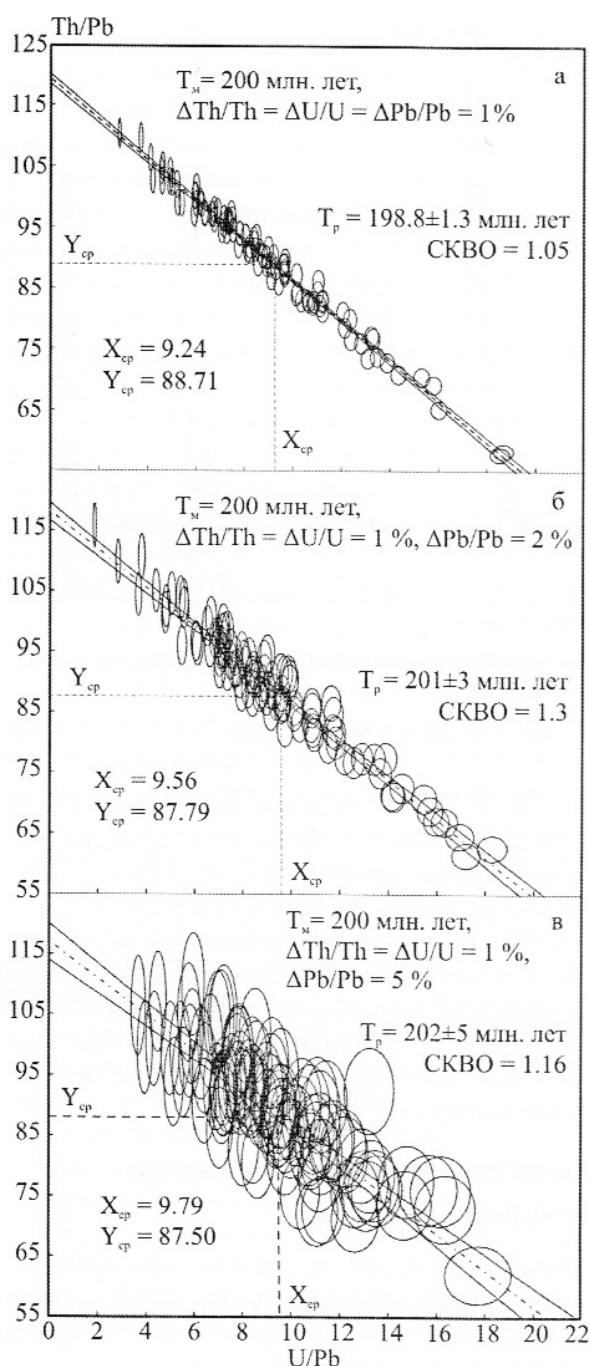


Рис. 6.10. Th/Pb-U/Pb-данные для модельной системы-200 с различной относительной погрешностью определения Pb: а–в – $\Delta Pb/Pb = 1, 2$ и 5 %

Fig. 6.10. Th/Pb vs. U/Pb plot for the model system-200 with different Pb measurement errors

десятков млн. лет. Напротив, погрешность определения возраста с увеличением $\Delta U/U$ ($\Delta Th/Th$) растет менее значимо. Самые высокие погрешности фиксируются для значений U/Pb-возраста V и VIII. Можно констатировать, что только при

величине относительной погрешности $\Delta Pb/Pb$, не превышающей 5 %, все значения расчетного возраста I–VIII удовлетворительно согласуются между собой и с величиной T_m .

6.3.4. Анализ влияния дисперсии содержания элементов и статистики выборки данных на датирование модельной системы

Проанализировано влияние на качество датировки дисперсии содержания элементов U и Th (композиционной гетерогенности) и статистики выборки в модельной системе-200; рассмотрены случаи, когда СКО ThO_2^n и UO_2^n варьируют в интервале от 5 до 30 %, а число статистических реализаций системы – от 10 до 250. Принятые численные значения СКО и N достаточно типичны для практики датирования U-Th-содержащих минералов; заметим, что они достаточно значительно влияют на точность датировки. В работе (Williams et al., 2006) утверждалось, что количество аналитических точек N в каждой области полигенных монацитов определяется требованиями по погрешности определения возраста: в гомогенных областях погрешность менее 10 млн. лет может быть получена при $N=5-10$, что представляется достаточно спорным, поскольку авторами не принималась в рассмотрение композиционная гетерогенность этих областей.

Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200 при различных величинах дисперсии ThO_2^n и UO_2^n и числе статистических реализаций системы N представлены в табл. VII–VIII и на рис. 6.11.

Из рис. 6.11, б видно, что степень композиционной гетерогенности системы практически не влияет на погрешность возраста I, II и VI; напротив погрешность определения всех значений изохронного возраста (III–V и VII–VIII) значительно снижается с ростом дисперсии содержаний U и Th. С практической точки зрения важен случай неравенства или существенного различия – при $CKO(ThO_2)/CKO(UO_2) \gg 1$ или $\ll 1$. Заметим, что в исследованной нами представительной выборке уральских монацитов дисперсия содержаний ThO_2 по зернам достигала 10–15 %, а UO_2 , как правило, не превышала 5–7 % (при содержании ThO_2 и UO_2 4–25 и 0.4–1.5 мас. %,

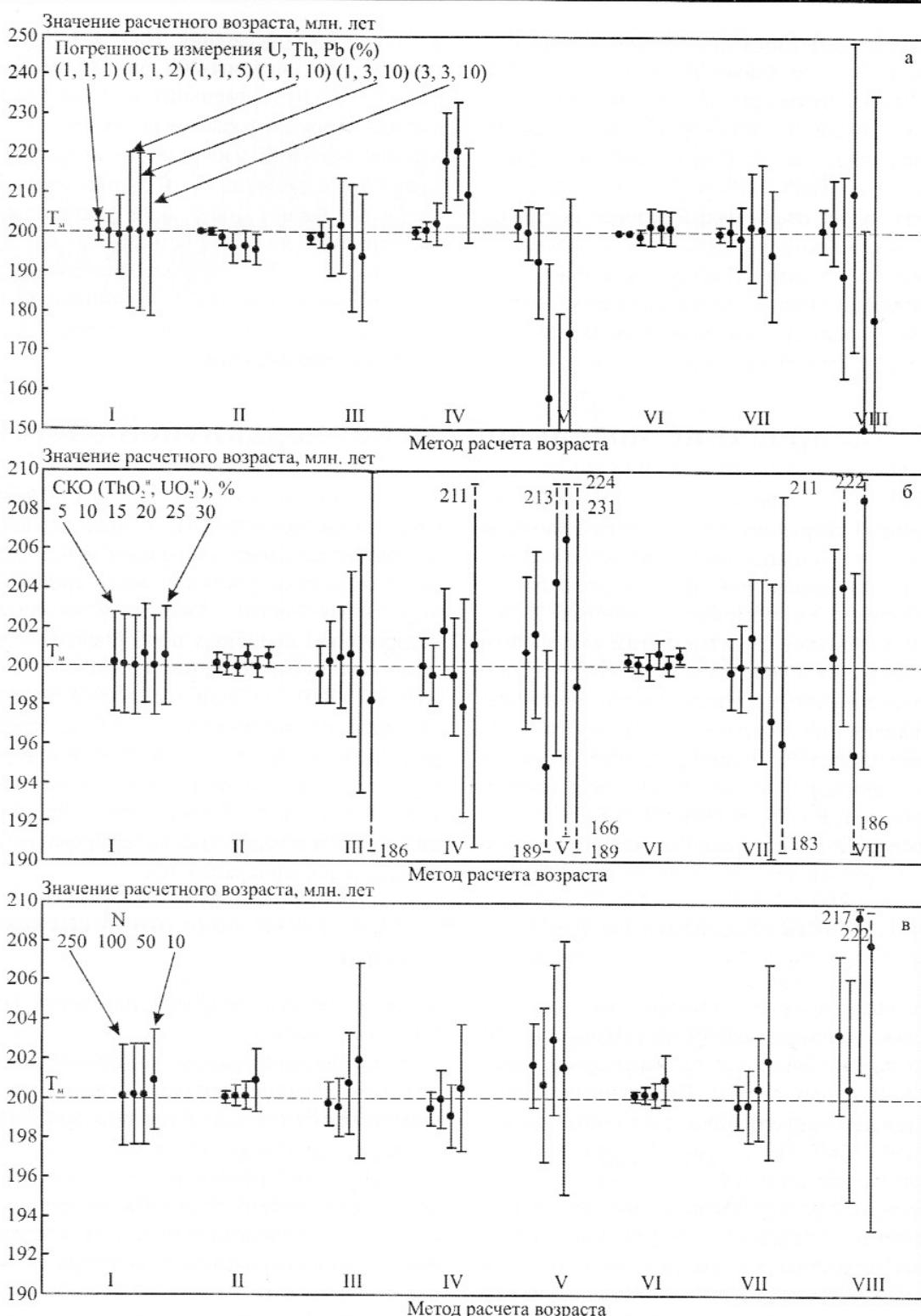


Рис. 6.11. Вариации расчетных значений возраста для системы-200 при различной относительной погрешности измерения U, Th, Pb (1, 1, 1; 1, 1, 2; 1, 1, 5; 1, 1, 10; 1, 3, 10 и 3, 3, 10 %) (а), различной дисперсии СКО(ThO_2^{n})= $\text{СКО}(\text{UO}_2^{\text{n}})$ (5, 10, 15, 20, 25 и 30 %) (б) и различной статистике выборки N (250, 100, 50, 10) (в). В овалах – значения, полученные при $\Delta\text{Pb}/\text{Pb}=1-10$ и $\Delta\text{U}/\text{U}=\Delta\text{Th}/\text{Th}=1\%$

Fig. 6.11. Calculated ages for the model system-200 with different U, Th, Pb measurement errors (a), different MSWD (b) and different statistics N (в)

соответственно). Снижение значения СКО (UO_2) практически мало влияет на погрешность возраста III и, напротив, достаточно значимо на погрешность возраста V, VII–VIII. Последнее вполне понятно, поскольку в этом случае аналитические точки на Th/Pb-U/Pb- и $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-PbO}$ -диаграммах имеют очень малый разброс по урановым осям, и изохроны (изохронные плоскости) вырождаются практически в точки (линии).

Величина погрешности определения возраста значимо зависит от соотношения числа статистических реализаций системы N (см. рис. 6.11, в)

и дисперсии содержаний ThO_2^{n} и UO_2^{n} . В частности, для системы-200 при $\text{СКО}(\text{ThO}_2^{\text{n}})=\text{СКО}(\text{UO}_2^{\text{n}})=30\%$ уменьшение N от 250 до 10 вызывает рост в разы погрешности всех расчетных значений изохронного возраста; снижение дисперсии до 5–10 % при сохранении числа N, равном 100, также увеличивает их погрешность, но более чем на порядок. Таким образом, чем ниже СКО материнских элементов, тем выше должна быть величина N, чтобы значение погрешности для системы-200 было на уровне первых единиц млн. лет.

6.4. Датирование модельной дисконкордантной системы

Проблема открытости U-Th-Pb-системы минералов-геохронометров, их гетерогенности по возрасту – в центре внимания всех исследователей при выполнении прикладных работ по химическому датированию различных геологических объектов. В связи с этим актуальным представляется проведение в рамках различных расчетных процедур количественного анализа влияния на датирование системы наличия нерадиогенного Pb и потерь радиогенного, в том числе непропорциональных для двух изотопных подсистем (^{208}Pb и ^{207}Pb - ^{206}Pb). Особо отметим актуальность изучения гетерогенной по возрасту модельной системы, в частности, полученной

при сложением нескольких близких по возрасту гомогенных подсистем. Последний случай имитирует «смешение» микрозондовых данных по двум разновозрастным зонам кристаллов в полигенных пробах. Анализу и химическому датированию подобных проб посвящено большое число публикаций (см. например, Cocherie, Albarede, 2001; Williams et al., 2006); была предложена схема выделения двух и более событий, разделенных интервалом в 50–100 млн. лет, в первую очередь основанная на данных элементного картирования зерен, однако общего решения вопроса о корректности датирования полигенных зерен минералов нет.

6.4.1. Анализ влияния возрастной гетерогенности модельной системы на ее датирование

Проанализировано влияние на качество датировки «степени возрастной гетерогенности» модельной системы, являющейся суперпозицией двух гомогенных систем. Полученные данные для значений возраста «бимодальной» системы- (200+205), (200+210) и (200+220) при равенстве количества статистических реализаций в каждой из подсистем представлены в табл. IX. Анализ результатов показывает, что формальный подход для расчета возраста бимодальной системы (строки 1, 4 и 7 в табл. IX) приводит к получению значений в 203 ± 3 , 205 ± 3 и 210 ± 3 млн. лет, последние близки величине среднего арифметического возраста подсистем. Очевидно, что полученные датировки не корректны и «геологической» смысловой нагрузки не несут. Представляется, что использование следующего алгоритма датирования гетерогенной системы позволяет

частично решить проблему датировки гетерогенной системы:

1. анализ гистограммы распределения определений точечного возраста с выделением на ней экстремумов, в частности, с применением подхода «Age mixed» программы Isoplot 3.66;

2. выделение совокупностей статистических реализаций системы (точек на минерале), относящихся к разновозрастным подсистемам, на основании их положения на гистограмме и принадлежности к той или иной возрастной совокупности («кластеризация выборок данных» с выделением на ней экстремумов, относящихся к разновозрастным подсистемам) с применением разработанного программного продукта;

3. независимый изохронный анализ выделенных совокупностей статистических реализаций системы (разновозрастных подсистем или клас-

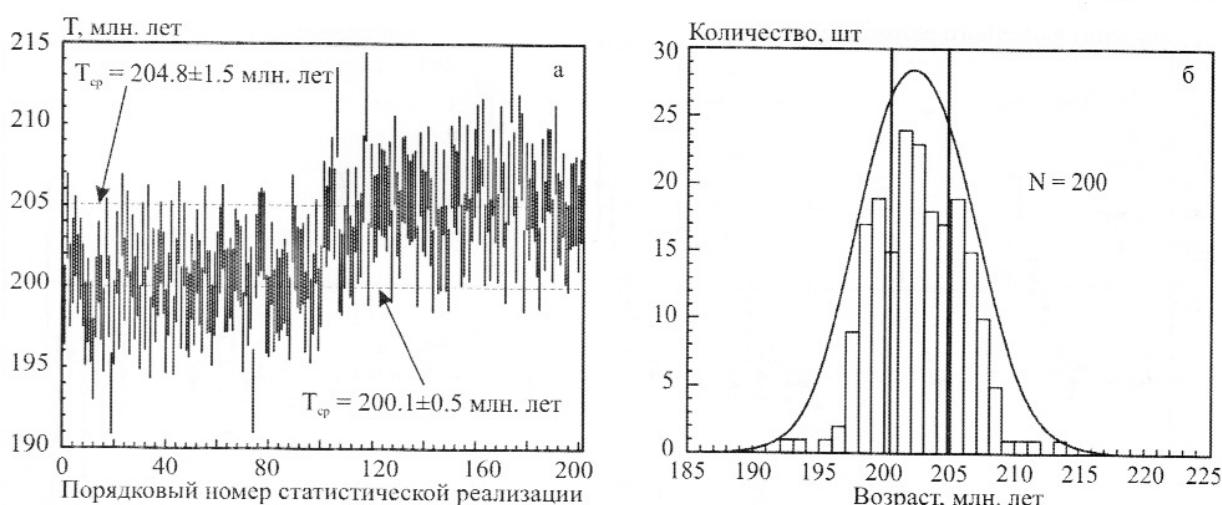


Рис. 6.12. Вариации значений точечного возраста (а) и гистограмма их распределения (б) для бимодальной системы-(200+205)

Fig. 6.12. Calculated Th-Th-U-Pb-ages I for the model bimodal system-(200+205), their averaged weighed value (a) and weighted-histogram representation of the data (б)

теров выборок данных) с их независимым датированием и «отсечением» точек, лежащих вне 2σ -зон у изохрон.

Предложенный алгоритм иллюстрируется данными, представленными на рис. 6.12 и в табл. IX (строки 2–3, 5–6 и 8–9); используя последний, удается достаточно корректно датировать бимодальные системы и оценить возраст составляющих их подсистем. Попытка датировать бимодальную систему-(200+202) с меньшим различием возрастов составляющих ее подсистем не привела к получению количественных результатов. По-видимому, величину порядка 5 млн. лет можно рассматривать в качестве предельной для «возрастного разрешения» при анализе суперпозиционной бимодальной системы с возрастом порядка 200 млн. лет. Действительно, как было

показано выше на основе использования гистограммы распределения точечных значений возраста для системы-200, погрешность его определения составляет первые единицы млн. лет.

На практике при исследовании полигенных зерен минералов изохронный анализ выделенных совокупностей аналитических точек (разновозрастных подсистем или кластеров данных) с их датированием должен сопровождаться детальным элементным картированием зерен кристаллов и выделением на них гомогенных зон; статистическая обработка возрастных данных должна проводиться согласованно с вычислением изохронных возрастов для гомогенных зон; без выделения таких зон у выборок точек с неким средним возрастом геологической смысловой нагрузки нет.

6.4.2. Анализ влияния добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного на датирование модельной системы

Наличие в минерал-геохронометре нерадиогенного Pb и диффузионные потери радиогенного – достаточно распространенные случаи в практике химического микрозондового датирования: Pb может входить в структуру монацита, торианита, пирохлора и др., его потери возможны при метаморфизме пород и других физико-химических процессах в природе. Очевидно, что получаемые при этом датировки некорректны и «геологической» смысловой нагрузки не несут. Заметим, что все известные в

литературе подходы предполагают, что U-Th-Pb-система минералов-геохронометров в той или иной степени закрыта; расчетные процедуры, развитые в работах (Montel et al., 1996; Cochere, Albarede, 2001) корректны только при выполнении строгого условия, что нерадиогенный Pb в минерале отсутствует. В связи с этим актуальным представляется проведение количественного анализа влияния на датирование системы в рамках различных расчетных процедур добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного.

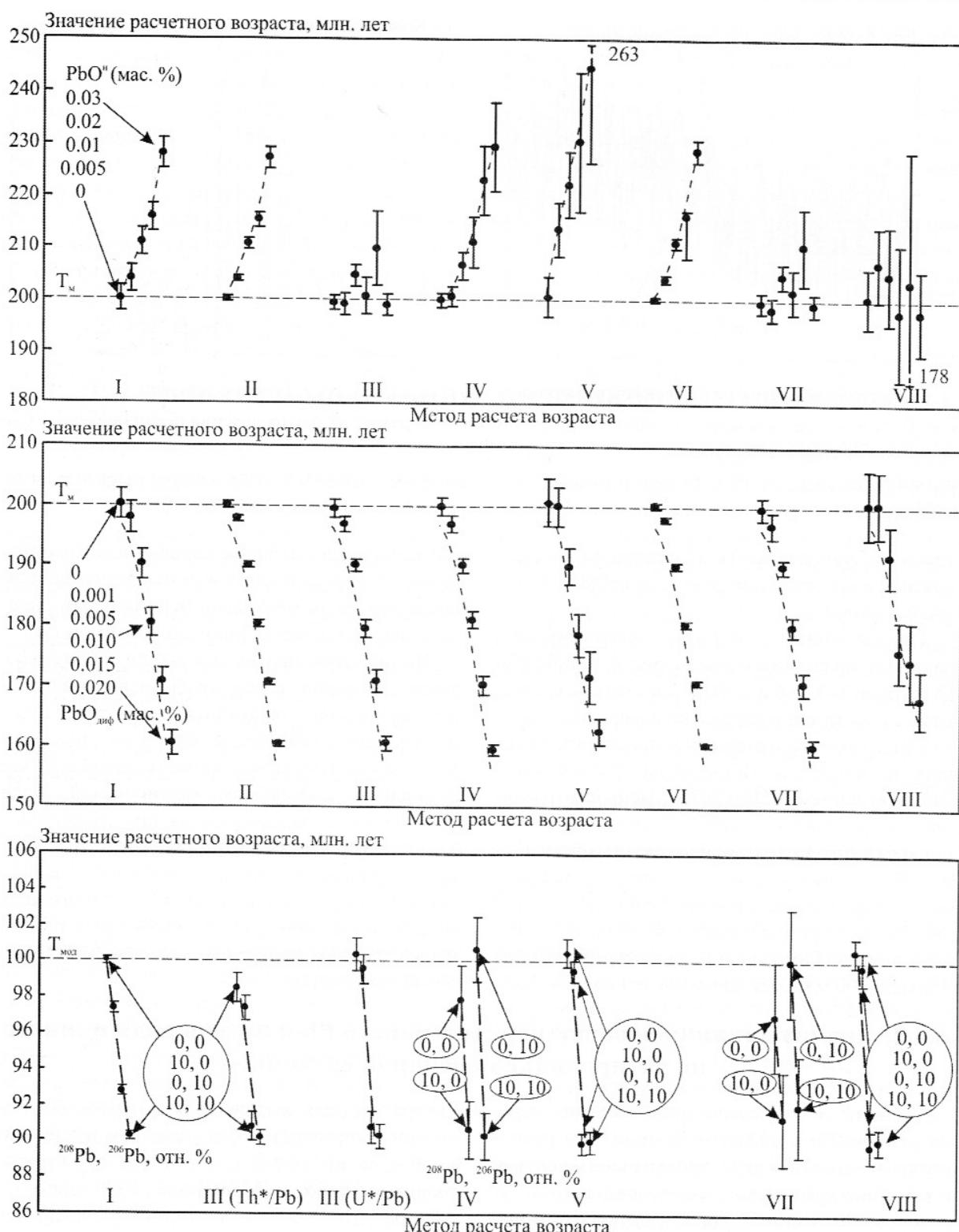


Рис. 6.13. Вариации расчетных значений возраста для системы-200 при начальном содержании PbO_n (0, 0.005, 0.010, 0.02, 0.03 мас. %) (а) и при диффузионных потерях PbO_d (0, 0.001, 0.005, 0.010, 0.015 и 0.02 мас. %) (б) и вариации расчетных значений возраста для системы-100 с $\text{UO}_2=\text{ThO}_2=10\%$ при диффузионных потерях ^{208}Pb и ^{206}Pb (0, 0), (0.010, 0), (0, 0.010) и (0.010, 0.010 мас. %)

Fig. 6.13. Calculated ages for the model system-200 with initial PbO_n (a) and diffusive loss of PbO_d (б)

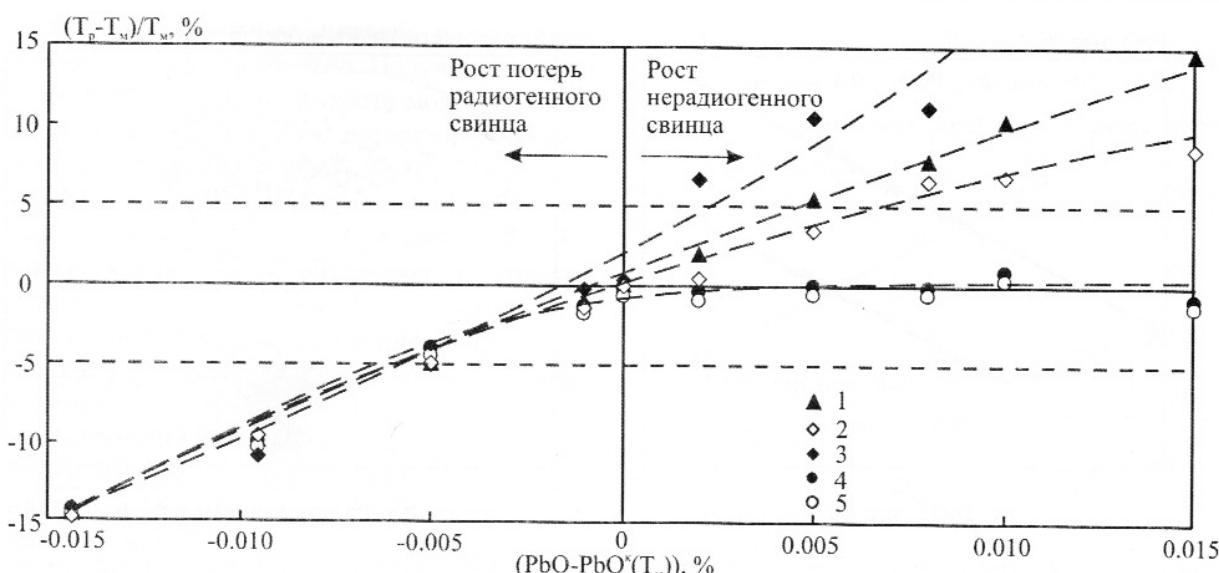


Рис. 6.14. Зависимость параметра $\delta = (T_p - T_m) / T_m$ для модельной системы-200 от содержания нерадиогенного Pb и потерь радиогенного. 1–3 – значения возраста I, IV, V; 4 – Th^{*}/Pb-возраст III и U^{*}/Pb-возраст III

Fig. 6.14. $(T_p - T_m) / T_m$ vs. $PbO_n (PbO_d)$ plot for the model system-200 with and without initial PbO_n and Pb loss

Нами проанализировано влияние этих факторов на качество датировки модельной системы-200, причем рассмотрены два практически важных случая – пропорциональных и непропорциональных потерь двух изотопных подсистем (²⁰⁸Pb и ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb).

Нерадиогенный Pb. Полученные данные для значений возраста модельной системы-200 с различным содержанием нерадиогенного Pb (при $PbO^n = 0, 0.002, 0.005, 0.008, 0.010, 0.015, 0.02, 0.03, 0.10$ мас. %) представлены в табл. X и на рис. 6.13. Заметим, что при моделировании величина PbO^n рассматривалась как случайная с дисперсией 30 %, что, как нам представляется, более адекватно соответствует составу реальных минералов.

При расчете значения точечного возраста из единичной статистической реализации системы полагается, что содержание нерадиогенного Pb пренебрежимо мало; в противном случае подход некорректен; представляется, что по параметру δ (рис. 6.14) можно оценить «степень его некорректности». Установлено, что введение в систему нерадиогенного Pb приводит к монотонному пропорциональному увеличению значений точечного возраста I и II; для системы-200 коэффициент корреляции значения возраста и содержания нерадиогенного Pb в интервале от 0 до 0.1 мас. % составляет 0.99. Из рис. 6.14 видно, что значение возраста I и II корректно

($|\delta| < 5\%$) при условии, что PbO^n не превосходят 0.03–0.05 мас. %. Важно отметить, что внутренней «диагностики» наличия (отсутствия) нерадиогенного Pb при использовании расчетной процедуры точечного датирования провести не удастся.

Напротив, значение Th^{*}/Pb-возраста III в пределах погрешности, которая достаточно значимо возрастает при введении в систему нерадиогенного Pb, согласуется с модельным возрастом: введение нерадиогенного Pb вызывает практически параллельный сдвиг $ThO_2^* - PbO$ -изохрон вверх от начала координат на величину, которая близка к значению PbO^n (рис. 6.15); таким образом, оценка Th^{*}/Pb-возраста III по углу наклона изохроны и в этом случае остается вполне корректной, однако погрешность датировки значительно (в разы!) увеличивается (см. табл. X).

На рис. 6.16 представлены значения Th^{*}/Pb-возраста III и их погрешности для 50 статистических реализаций системы-200 с тремя различными содержаниями нерадиогенного Pb: видно, что увеличение PbO^n от 0 до 0.1 мас. % приводит к увеличению погрешности от 1 до 4 млн. лет (при $PbO^n = 0.5$ мас. % до 13 млн. лет). Значение СКВО также существенно увеличивается с ростом добавки нерадиогенного Pb, но при этом само расчетное значение Th^{*}/Pb-возраста III практически сохраняется близким к T_m , т.е. значимого «удревления» системы за счет этой

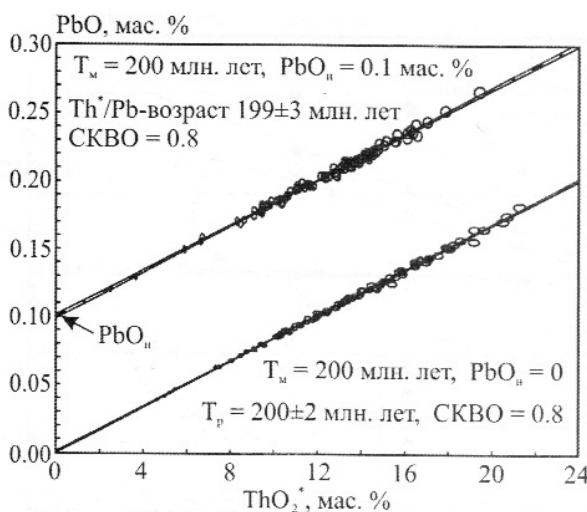


Рис. 6.15. ThO_2^* - PbO -данные для модельной системы-200 без и с начальным содержанием PbO

Fig. 6.15. ThO_2^* vs. PbO plot for the model system-200 with and without initial PbO_u

добавки не фиксируется, а численный параметр b не превышает 3–5 % (см. рис. 6.14).

По определению, Th/Pb - U/Pb -изохронный подход не допускает наличия в минерале нерадиогенного Pb ; его присутствие вызывает отклонение линии регрессии от изохроны и несовпадение значений Th/Pb и U/Pb -возраста. Установлено, что введение в систему нерадиогенного Pb приводит к монотонному пропорциональному увеличению значений Th/Pb и U/Pb -возраста IV и V; в частности, для системы-200 коэффициент корреляции значений возраста и содержания нерадиогенного Pb в интервале 0–0.1 мас. % составляет 0.99; уже при содержании $\text{PbO}^u=0.01$ и 0.03 % значения Th/Pb и U/Pb -возраста IV и V начинают различаться достаточно значительно. Численные оценки для системы-200 показывают, что отклонение линии регрессии от изохроны, фиксируемое по росту параметра b свыше 5 %, наступает уже при $\text{PbO}^u=0.008$ мас. % (см. рис. 6.14). Представляется, что равенство (неравенство) значений Th/Pb и U/Pb -возраста IV и V можно рассматривать как некий критерий для оценки корректности (качества) датировки: получение существенно отличающихся возрастов однозначно указывает на необходимость пересмотра данных и их дальнейшего более углубленного анализа.

Значения возраста I, II, IV–VI значительно отличаются между собой и существенно завышены

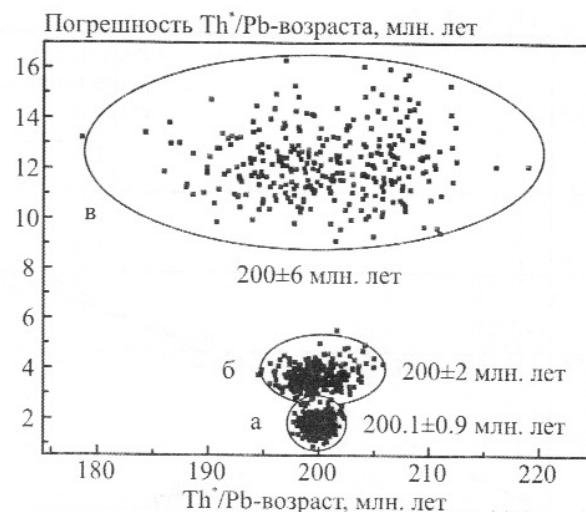


Рис. 6.16. Значения Th^*/Pb -возраста III для 50 статистических выборок по 100 реализаций в каждой для модельной системы-200 при начальном PbO_u (0, 0.1 и 0.5 % – поля a–в)

Fig. 6.16. Calculated Th^*/Pb -ages III for 50 statistic realizations of the model system-200 with initial PbO_u

по сравнению с модельным возрастом; погрешности их определения также существенно возрастают при введении в систему нерадиогенного Pb уже при концентрациях 0.005 мас. % и выше.

Значения Th/Pb и U/Pb -возраста VII–VIII менее «чувствительны» к введению в систему нерадиогенного Pb до концентрации 0.1 мас. %: фиксируется практически параллельный сдвиг всех изохронных плоскостей вверх от начала координат на величину b , которая близка к значению PbO^u , т.е. удвоения возраста при этом не происходит, однако при этом значительно увеличивается погрешность датировки. Для системы-200 значения Th/Pb и U/Pb -возраста VII–VIII в пределах погрешности совпадают со значением модельного, причем возраст VIII определяется с большой погрешностью, что вполне очевидно для высокотермической системы-200 с отношением $\text{ThO}_2:\text{UO}_2 = 10:1$.

Таким образом, для системы-200 все рассчитанные значения возраста удовлетворительно согласуются между собой только в том случае, когда концентрация нерадиогенного Pb не превышает 0.002–0.003 мас. %. Данное значение, по-видимому, можно рассматривать в качестве предельного для корректной датировки минералов типа монацита.

Пропорциональные потери радиогенных изотопов ^{208}Pb и ^{207}Pb - ^{206}Pb . Полученные нами данные для значений возраста модельной системы-200 с различными потерями радиогенного Pb (при $\text{PbO}_{\text{диф}} = 0.001, 0.005, 0.010, 0.015$ и 0.02 мас. %) представлены в табл. XI и на рис. 6.13, б; в целом, можно говорить, что датировки крайне «чувствительны» к потерям радиогенного Pb. Установлено, что потеря системой Pb приводит к монотонному пропорциональному уменьшению значений возраста: коэффициент корреляции уменьшения точечного возраста I, II и величины потерь Pb в интервале 0–0.01 мас. % составляет 0.99; этот коэффициент близок к 0.99 и для всех остальных значений возраста III–VIII.

Таким образом, для модельной системы-200 все расчетные значения возраста удовлетворительно согласуются между собой и в пределах погрешности совпадают со значением модельного возраста только в том случае, когда потери радиогенного Pb не превосходят 0.001–0.0015 мас. %. Данное значение, по-видимому, можно рассматривать в качестве предельного для корректной датировки минералов типа монацита.

Непропорциональные потери радиогенных изотопов ^{208}Pb и ^{207}Pb - ^{206}Pb . В табл. XII и на рис. 6.13 представлены полученные нами данные для значений возраста I–VIII модельной системы-100 с $\text{UO}_2^{\text{н}}=\text{ThO}_2^{\text{н}}=10\%$ при различных диффузионных потерях двух изотопов ^{208}Pb и ^{206}Pb (0, 0; 0.010, 0; 0, 0.010 и 0.010, 0.010 мас. %). Видно, что датировки крайне «чувствительны» к этим потерям: происходит значительное «омоложение» возраста при потерях изотопов Pb, при этом обращает на себя внимание следующая интересная особенность: значения Th/Pb-возраста IV и VII проявляют «изотопную чувствительность», т.е. обработка чисто химических неизотопных данных в рамках процедур (Rhede et al., 1996) и (Cocherie, Albarede, 2001) позволяет фиксировать различное фракционирование изотопов ^{208}Pb и ^{206}Pb , а при обработке в рамках (Montel et al., 1996) и (Suzuki, Kato, 2008) этого не фиксируется (рис. 6.13). Интерпретация этой особенности возможна лишь на чисто качественном уровне. Представляется, что в первых двух подходах при аппроксимации совокупности точек плоскостью в ThO_2 - UO_2 - PbO -пространстве или прямой на Th/Pb-U/Pb-плоскости точки с различным отношением Th/U группируются в раз-

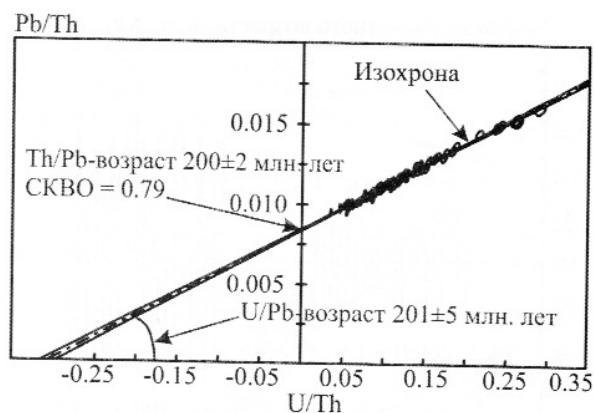


Рис. 6.17. Pb/Th-U/Th-данные для модельной системы-200

Fig. 6.17. Pb/Th vs. U/Pb plot for the model system-200

личных зонах диаграмм, но при этом они характеризуются существенно различным изотопным составом радиогенного Pb.

Pb/Th-U/Th-изохронный подход при датировании модельной системы с нерадиогенным Pb (потерями радиогенного). Содержание Pb в системе с возрастом t составляет:

$$\begin{aligned} \text{Pb} = & \text{Pb}^{\text{n}} + \text{Th} \cdot \{\exp(232\lambda t) - 1\} \cdot (208/232) \\ & + 0.0072 \cdot \text{U} \cdot \{\exp(235\lambda t) - 1\} \cdot (207/238.04) \\ & + 0.9928 \cdot \text{U} \cdot \{\exp(238\lambda t) - 1\} \cdot (206/238.04). \end{aligned}$$

В предположении, что отношение $\text{Pb}^{\text{n}}/\text{Th}$ (или $\text{Pb}^{\text{n}}/\text{U}$) пренебрежимо мало, что достаточно часто имеет место на практике, можно получить уравнения изохрон в виде:

$x = (\exp \lambda_{232} t - 1) + y \cdot \{(\exp \lambda_{235} t - 1) + \text{const} \cdot (\exp \lambda_{238} t - 1)\}$, где x, y – координаты определены как U/Th , Pb/Th для высокоториевой системы и Th/U , Pb/U – для высокоурановой; при этом Th/Pb -возраст рассчитывается по координате точки пересечения изохроны с осью ординат (далее возраст IX), а U/Pb -возраст – по углу ее наклона к оси абсцисс (далее возраст X). Насколько нам известно, ранее данный подход не рассматривался.

На диаграмме (Pb/Th - U/Th) (рис. 6.17) представлены типичные результаты для модельной системы-200; они укладываются на изохрону со значениями Th/Pb - и U/Pb -возраста IX и X в 199.7 ± 1.6 и 201.2 ± 4.5 млн. лет (СКВО=0.79), соответственно.

В табл. 6.3 и на рис. 6.18 представлены вариации расчетных значений возраста для 2000 статистических реализаций модельной системы-200, разделенных на 20 выборок по 100 реализаций в каждой. Усредненное по ним значе-

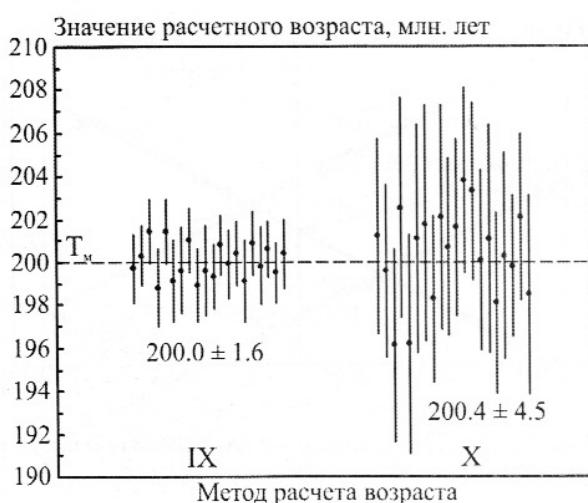


Рис. 6.18. Вариации расчетных значений Th/Pb- и U/Pb-возраста IX и X для 20 выборок модельной системы-200 по 100 статистических реализаций в каждой. Числа на диаграмме – среднее значения возраста и его погрешности, млн. лет.

Fig. 6.18. Calculated Th/Pb-, U/Pb-age IX and X for 20 statistic realizations of the model system-200

ние погрешности Th/Pb-возраста IX составляет порядка ± 1.6 млн. лет и сопоставимо с таковым для возраста III; напротив погрешность определения U/Pb-возраста X – существенно выше (порядка ± 4.5 млн. лет).

На рис. 6.18 представлены Pb/Th-U/Th-данные для модельной системы-200, а в табл. 6.4 значения ее возраста IX и X при различных начальных содержаниях UO_2^{**} , ThO_2^{**} , PbO^{**} , диффузионных потерях PbO_d и погрешности измерения $\Delta Th/Th$, $\Delta U/U$ и $\Delta Pb/Pb$.

Из представленных данных видно, что использование предложенной нами схемы расчета возраста приводит к устойчивым значениям T_p и погрешности его определения ΔT_p при варьировании начальных содержаниях UO_2^{**} и ThO_2^{**} и погрешностей измерения Th, U и Pb. При этом, как и для большинства расчетных подходов, изменение содержания нерадиогенного Pb и потери радиогенного приводят к искажению датировок. Введение в систему нерадиогенного Pb приводит к увеличению расчетного возраста: для системы-200 значение параметра δ не превышает 5 % в том случае, когда концентрация нерадиогенного Pb не превышает 0.005–0.008 мас. %. Потеря системой радиогенного Pb приводит к омоложению расчетного возраста; для системы-200 расчетный возраст в пределе 5 % совпадает со значением модельного в том случае, когда потери радиогенного Pb не превосходят 0.001–0.0015 мас. %. Данные значения можно рассматривать в качестве предельных для корректной датировки минералов типа монацита.

Таблица 6.3. Значения возраста для 20 статистических выборок системы-200 по 100 реализаций в каждой
Table 6.3. Calculated ages for 20 statistic realizations of the model system-200

№	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО		№	Значения возраста, млн. лет и величина СКВО	
	IX*	X*		IX*	X*
1	199.7 ± 1.6 (0.79)	201.2 ± 4.5	11	199.3 ± 1.5 (1.05)	201.6 ± 4.1
2	200.3 ± 1.4 (0.99)	199.6 ± 4.0	12	200.8 ± 1.4 (1.19)	203.8 ± 4.3
3	201.4 ± 1.5 (0.78)	196.1 ± 4.5	13	199.9 ± 1.6 (1.17)	203.3 ± 4.1
4	198.8 ± 1.8 (1.02)	202.5 ± 5.1	14	200.4 ± 1.5 (1.03)	200.1 ± 4.2
5	201.4 ± 1.5 (0.85)	196.2 ± 5.1	15	199.1 ± 1.9 (1.30)	201.1 ± 5.3
6	199.1 ± 1.9 (1.30)	201.1 ± 5.3	16	200.9 ± 1.5 (0.83)	198.1 ± 4.2
7	199.6 ± 2.0 (1.60)	201.8 ± 5.5	17	199.8 ± 1.8 (1.13)	200.3 ± 4.8
8	201.0 ± 1.5 (0.95)	198.3 ± 3.9	18	200.6 ± 1.3 (1.12)	199.8 ± 3.3
9	198.9 ± 1.7 (1.30)	202.1 ± 5.2	19	199.5 ± 1.4 (0.74)	202.1 ± 3.9
10	199.6 ± 2.1 (0.96)	200.7 ± 4.1	20	200.4 ± 1.6 (1.08)	198.5 ± 4.6

Примечание. * IX–X – значения Th/Pb- и U/Pb-возраста, определенные по Pb/Th-U/Th-изохроне.

Сравнение устойчивости определения возраста при варьировании концентраций Th и U, погрешностей измерения Th, U и Pb, введения нерадиогенного Pb и потерь радиогенного с устойчивостью возраста, получаемой в известных расчетных процедурах, показывает, что по данным параметрам предлагаемый способ не уступает или, в ряде случаев, превосходит их. Этот факт показывает, что включение предлагаемого пятого способа в общую схему определения возраста, основанную на четырех расчетных подходах (табл. XIII), позволяет повысить точность расчета возраста минералов.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

1. Разработана методология и созданы программные продукты для выполнения вычислительного эксперимента по моделированию эволюции статистической U-Th-Pb-системы и расчета значений ее возраста в рамках четырех альтернативных подходов:

- по единичным статистическим реализациям содержания U, Th и Pb в модельной системе с расчетом N значений ее точечного U-Th-Pb-возраста, а также среднего и средне-взвешен-

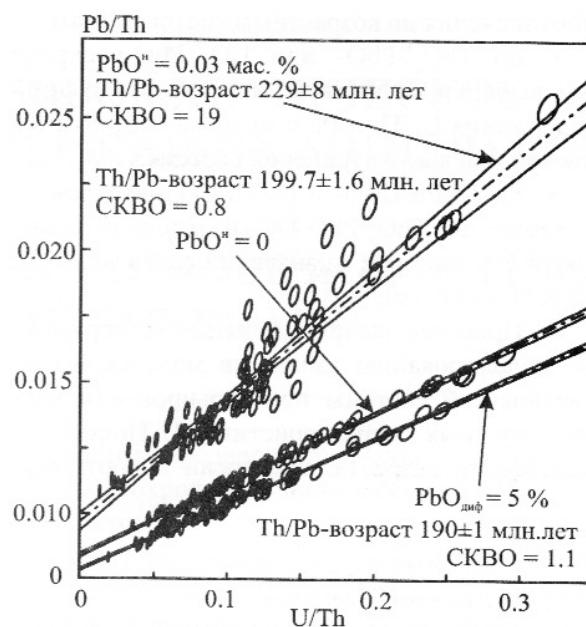


Рис. 6.19. Pb/Th-U/Th -данные для модельной системы-200 без потерь и привноса Pb, для системы-200 с начальным $PbO_n = 0.03 \%$ и с диффузионными потерями $PbO_dif = 5 \%$

Fig. 6.19. Pb/Th vs U/Pb plot for the model system-200 with and without Pb loss, for the model system-200 with initial $PbO_n = 0.03 \%$ and diffusive loss of $PbO_dif = 5 \%$

Таблица 6.4. Значения возраста IX и X модельной системы-200 при различных начальных содержаниях UO_2^n , ThO_2^n , PbO^n , потерях PbO_d и погрешностях измерения Th, U и Pb

Table 6.4. Values of calculated ages IX and X for the model system-200 with different initial contents of UO_2^n , ThO_2^n , PbO^n , losses of PbO_d and measurement errors of Th, U and Pb

№	Параметр	Значения возраста, млн. лет	
		IX	X
1	Содержание UO_2^n и ThO_2^n , мас. %	10 и 1	199.7 ± 1.6
		10 и 2	199.0 ± 1.9
		10 и 5	200.8 ± 2.6
		10 и 8	201.6 ± 3.1
		10 и 10	201.2 ± 4.0
2	Содержание PbO^n , мас. %	0	199.7 ± 1.6
		0.002	200.5 ± 1.8
		0.005	206.2 ± 2.6
3	PbO_d , мас. %	0	199.7 ± 1.6
		0.001	197.0 ± 1.4
		0.005	190.0 ± 1.1
4	Погрешность $\Delta Th/Th$, $\Delta U/U$ и $\Delta Pb/Pb$, отн. %	1, 1, 1	199.7 ± 1.6
		1, 1, 2	199.7 ± 2.6
		1, 1, 5	199.8 ± 6.6
		1, 1, 10	196.5 ± 11.3
		1, 3, 10	206.0 ± 12.5
		3, 3, 10	196.8 ± 12.3
			181 ± 35

ного значения по возрастным гистограммам;

- по $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ - или UO_2^*-PbO -изохроне для выборки из N статистических реализаций содержания U, Th и Pb в модельной высокотермической или высокоурановой системе;
- по $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$ - и $\text{Pb}/\text{Th}-\text{U}/\text{Th}$ -изохронам, а также по $\text{ThO}_2-\text{PbO}-\text{UO}_2$ -изохронной плоскости для выборки из значений содержаний U, Th и Pb в системе.

2. Проведен вычислительный эксперимент по моделированию эволюции модельной статистической системы при варьировании всех ее основных характеристик (U-Th-состава, модельного возраста, дисперсии и соотноше-

ния содержаний U и Th, погрешности определения содержания элементов U, Th и Pb, наличия добавок нерадиогенного Pb и потерь радиогенного, в том числе непропорционального для различных изотопов, а также суперпозиции нескольких близких по возрасту подсистем) с последующим расчетом, сопоставлением и анализом значений возраста, погрешности его определения и СКВО датирования.

3. Показано, что для корректной датировки необходим комплексный подход, включающий использование всех альтернативных методов расчета и сравнение получаемых значений возраста.

ГЛАВА 7. МИКРОЗОНДОВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

CHAPTER 7. ELECTRON MICROPROBE AGE DATING OF U-Th-BEARING MINERALS

Метод химического датирования широко использован для анализа различных мировых геологических объектов в работах зарубежных авторов, представляющих, в основном, четыре исследовательские группы: из Франции под руководством Montel J.-M. и Cocherie A., Японии под руководством Suzuki K., Германии под руководством Rhede D. и США под руководством Williams M., Jercinovic M. Аналогичные исследования по уральским и сибирским объектам в настоящее время находятся лишь на начальной стадии (Ботяков и др., 2010а, б; 2011а, б; Хиллер, 2010). При этом важная проблема геохронологических исследований на Урале – неоднозначность и ненадежность датирования пород по данным изучения какой-либо одной изотопной системы; еще более сложны для интерпретации случаи значимых расхождений данных для разных изотопных систем или одной системы в разных минералах. Отдельным дискуссионным вопросом остается интерпретация данных изучения U-Pb системы в полихронных цирконах. Все это свидетельствует об актуальности интенсификации геохронологических исследований пород Уральского складчатого пояса в области датирования не только новых объектов, но и повышения достоверности датировок и определенности интерпретации полученных возрастных данных. Особенное значение в этой связи приобретают локальные методы анализа U-Pb-системы в единичных зернах минералов. Представляется, что дополнительным аргументом, который позволит повысить корректность определений возраста в последнем случае, может служить химическое экспресс-датирование U-Th-содержащих минералов. Актуальность

подобных предварительных датировок велика и для геохронологически неизученных, немых объектов.

Представляется, что повышение надежности и точности химических датировок минералов с высоким содержанием материнских радиоактивных элементов может быть реализовано при использовании «биминерального» (или «мультиминерального») изохронного подхода – расчета возраста по совокупности аналитических данных для системы из двух, трех и более минералов (типа монацит-уранинит, уранинит-коффинит и др.). При этом вследствие значительной дисперсии содержания U, Th и Pb в мультиминеральной системе определение ее возраста изохронными методами осуществляется со значительно более низкой погрешностью, чем по отдельности для каждого минерала. Заметим, что использование данного подхода основано на целой серии достаточно строгих допущений, в первую очередь, о монохронности минералов, близости температуры закрытия их U-Th-Pb-системы и др.

Цель настоящего раздела работы – химическое микрозондовое датирование U-Th-содержащих минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири, в том числе и по данным для двух минералов («биминеральные» датировки) по сосуществующим монацитам, уранинитам, торитам, торианитам и коффинитам с использованием усовершенствованной аналитической микрозондовой методики.

Первоначально в разделе кратко рассмотрены основные работы по химическому микрозондовому датированию минералов из различных мировых геологических объектов, выполненные в «новейший» период развития этой методики, начиная с 1991 г. по настоящее время.

7.1. Химическое датирование минералов из различных мировых геологических объектов*

В работе (Suzuki, Adachi, 1991) приведены данные по возрасту акцессорного монацита, циркона и ксенофота из террейна Южной Китаками (Северная Япония); минералы представляли ксенолиты парагнейсов по осадочным породам, залегающим в ранне-карбоновом гранитном массиве Хиками; установлен возраст в 430 ± 10 млн. лет; по всем минералам получены сходящиеся результаты. В работе (Enami et al., 1993) выполнено химическое датирование монацита, торита и циркона из гнейсов и фенитовых сланцев региона Су-Лу (Восточный Китай); для монацита установлены широкие вариации возраста от 1.5 до 2.2 млрд. лет; для циркона получен возраст в 860 млн. лет; для частично-метамиктного торита – от 100 до 400 млн. лет, причем последние данные авторами отбракованы. В работе (Suzuki et al., 1994) представлены результаты микрозондовых исследований обломочных монацитов из кислых гнейсов метаморфического пояса Рюока (Юго-западная Япония); проанализированы процессы дифузии Pb в минерале; показано, что для корректной интерпретации возраста в зерне монацита необходима информация о температуре закрытия минерала по Pb; последняя изменяется в зависимости от многих факторов, в частности, продолжительности нагревания, скорости охлаждения и размера зерна. Обнаружены единичные древние реликтовые монациты с возрастом до 1.7 млрд. лет и большое количество зерен с молодыми датировками 98 ± 3.3 и 98 ± 3.2 млн. лет, соответствующими процессу метаморфизма. В работе (Cocherie et al., 1998) проведено химическое датирование полигенных монацитов из архейских гнейсов, испытавших протерозойский орогенез в Западно-Африканском кратоне (Либерия); для ряда зерен минерала выполнено детальное элементное картирование, свидетельствующее об их полигенности; отмечено, что ядра монацитов имеют архейские возрасты в 2830 ± 7 млн. лет, а внешние каймы, испытавшие процессы мигматитизации, имеют протерозойские датировки в 2055 и 2033 млн. лет. В статье (Braun et al., 1998) проведено химическое

датирование монацита из высокоградных гнейсов и пегматитов южной части Индии; выделено несколько популяций проб с возрастом 1900, 580 и 470 млн. лет. В публикации (Finger et al., 1998) проведено исследование монацита из гранитных гнейсов амфиболитовой фации Восточных Альп; получен возраст в интервале 347–314 млн. лет; изучен ториевый апатит, для которого получен возраст в 56–17 млн. лет. В публикации (Williams et al., 1999) проведено картирование и датирование монацитов из различных метаморфических пород архейского, протерозойского и палеозойского возрастов ряда районов США, Канады и Норвегии; для проб из Норвегии описаны включения монацитов в гранатах из метаморфитов высокого давления; их возраст – 405 млн. лет, в некоторых ядрах – до 1 млрд. лет. Для монацитов из тектонической зоны Сноубенд в Западной Канаде получены датировками в 700 млн. лет; для монацитов Нью-Мексико установлен возраст в 1.4 и в более древних породах – 1.7 млрд. лет.

В статье (Crowley, Ghent, 1999) представлена U-Th-Pb-систематика монацитов из разных метаморфических пород и пегматитов Канадских Кордильер; для центральных зон монацитов из пегматитов получены древние возрасты в области 1.8 млрд. лет, а для краевых зон получены значения в области 85 млн. лет; для монацитов из пелитовых сланцев также отмечена полихронность – от 2060 в центре до 48 млн. лет на краях. В публикации (Paquette et al., 1999) выполнено датирование монацита из метагранитов массива Дора-Майра (Западные Альпы); получена датировка в 259 ± 33 млн. лет; по данным изотопного датирования циркона и монацита получен более широкий интервал возрастов кристаллизации и преобразования пород – от 300 до 60 млн. лет. В статье (Zhu, O'Nions, 1999) приведены данные о химизме монацита из метаморфических, метасоматических и других типов пород Шотландии, Гренландии и Китая; предложено использовать монацит из древних пород для их датирования. В работе (Forster et al., 2000) представлены данные по составу и химическому датированию хаттонита и торита из морских россыпей Южного острова Новой

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

Зеландии; отмечено, что торит размывался из коренных пород и пересотлагался в россыпи, где в современных условиях частично преобразован в хаттонит; возраст реликтовых зерен торита варьирует от 155 до 70 млн. лет, а замещающего хаттонита – от 13.2 до 2.3 млн. лет. В статье (Geisler, Schleicher, 2000) рассмотрены методические вопросы химического датирования акцессорных цирконов из разных гранитных массивов Норвегии, Швеции, Финляндии и Восточной пустыни Египта; проанализирован возрастной интервал от 1.8 млрд. лет до 500 млн. лет; в качестве сравнения приводятся ранее опубликованные данные изотопных исследований, которые согласуются с результатами химического датирования. В работе (Vlach, Gualda, 2000) проведено датирование монацита из некоторых гранитных и метаморфических пород юго-восточной Бразилии; для минерала из двух разных гранитных массивов и их kontaktовых ореолов получены близкие возраста – 625–600 млн. лет; другие метаморфические породы и граниты изученного района по данным монацита древнее – 690 млн. лет. В статье (Scherter et al., 2000) рассмотрены проблемы датирования монацита в породах различного генезиса; приведен пример картирования молодого монацита с возрастом 26±2.5 млн. лет. В публикации (Terry et al., 2000) приведена монацитовая геохронология (изотопная и химическая) метаморфических комплексов Западного гнейсового региона (Норвегия); отмечено, что метаморфиты отличаются высокобарическим генезисом и содержат микроалмазы (для них изучены акцессорные монациты); получен возраст монацита в 408–398 млн. лет, что сопоставимо с изотопными результатами, хотя для последних выделен реликтовый монацит с возрастом 1100–950 млн. лет. В публикации (Foster et al., 2000) изучены включения монацита в гранате из метаморфических пород Гималайского орогена; проведено изотопное и химическое датирование минерала; получено две группы возрастов – 44–36 и 30–26 млн. лет.

В работе (Lee, 2001) выполнено химическое датирование акцессорных циркона и монацита из гранитов массива Бунчeon (Южная Корея); для обоих минералов получены значения возраста в интервале 1.87–1.92 млрд. лет. В работе (Okudaira et al., 2001) приведены данные по метаморфическому поясу Рююка (юго-западная

часть Японии), включающему в себя массивы гранитоидов и обрамляющих пород; представлено значительное число Rb-Sr и U-Pb-изотопных данных по породам и минералам, в том числе и циркону; проанализированы результаты химического датирования монацита; для проб из гранитов и метаморфитов получен возраст в 95–100 млн. лет, что сопоставимо с изотопными данными. В публикации (Grew et al., 2001) представлены данные по химическому датированию ксенотима, монацита и циркона в бериллиевых пегматитах из высокотемпературного метаморфического комплекса Напьер (Восточная Антарктида); для всех минералов получены датировки в интервале от 2.5 до 0.55 млрд. лет; для ядер неметамиктного ксенотима – 2168±36 млн. лет, для кайм – от 1 до 0.6 млрд. лет; молодые значения возраста минералов интерпретированы как связанные с более поздними наложенным термальными процессами при орогенном поднятии. В публикации (Williams, Jercinovic, 2002) приведена возрастная эволюция монацитов при метаморфизме осадочных и вулканических пород в протерозойском орогеническом поясе на юго-западе США; рассмотрены метаморфические породы Аризоны, севера Нью-Мексико и юга Колорадо; при картировании монацитов установлено, что они характеризуются сложной зональностью в распределении элементов; зоны имеют разную датировку; по монацитам из разных мест орогенического пояса получены датировки с широким разбросом возрастов – от 1.4 до 2.45 млрд. лет; для центральной зоны зерна монацита из пород Великого Каньона получен возраст 1688, для красных зон – 1659 млн. лет, что согласуется с изотопными возрастами. В работе (Asami et al., 2002) выполнено химическое датирование монацита, ксенотима, поликраза и циркона из гранулитов и пегматитов, локализованных в комплексе Напьер в восточной Антарктиде; для акцессорных минералов из гранулитов получены значения возраста в интервале 2410–2440 млн. лет; для отдельных ядер циркона получен возраст 3.6 млрд. лет; в пегматитах зафиксированы сильно омоложенные датировки в пределах 1000–1100 млн. лет. В публикации (Finger et al., 2002) проведено изучение монацитов из метаморфических пород кембрийской, карбоновой, пермской и альпийской эпох из восточной Греции (Греция); в метаморфитах проанализированы реликтовые мона-

циты, обогащенные Y; для них получены значения возраста в 530–515 (кембрий), 360–310 (карбон) и 270–240 млн. лет (пермь); для «молодых» монацитов с низким содержанием Y получен возраст в 116–55 млн. лет. В работе (Dobmeier, Simmat, 2002) изучены монациты анортозитового комплекса и его метаморфического обрамления из восточного пояса Гхат (Индия); по данным химического датирования минерала анортозиты формировались в период 762–743 млн. лет с поздними наложенным деформациями в интервале 690–662 млн. лет; для монацитов из окружающих метаморфитов получены два значения возраста – древний реликтовый (964–921) и молодой (520–505 млн. лет); предположено, что позднестермальная проработка связана с Пан-Африканским орогенезом. В работе (French et al., 2002) проанализированы перспективы использования бадделеита как минерала-геохронометра в методике химического датирования; изучен акцессорный бадделеит из различных интрузий габбро (Канада, Австралия) и карбонатитов (Южная Африка); для проб из карбонатитов получен возраст в 2026 млн. лет, из габброидов Канады – от 1.3 до 0.9 млрд. лет; из дайки габброидов Австралии – 2.5 млрд. лет; все значения возраста сопоставлены с изотопными; установлено, что большая часть результатов согласуются удовлетворительно. Отмечено, что центральная проблема при химическом датировании бадделеита заключается в том, что минерал содержит очень низкое количество примесей, и даже в древних пробах количество радиогенного Pb находится практически на пределе чувствительности микрозондового анализа. В публикации (Kempe, 2003) изучен акцессорный уранинит из постколлизионной гранитной интрузии Кирчберг (Германия); возраст минерала варьирует в интервале от 327 до 333 млн. лет, при среднем значении 330 ± 5 млн. лет; отмечено, что уранинит имеет каймы вторичных изменений с возрастом в 342–296 млн. лет, что, по-видимому, свидетельствует о нарушении замкнутости его U-Pb-системы. В работе (Santosh et al., 2003) рассмотрены гранулитовые комплексы южной Индии; выполнены датировки для циркона, монацита, уранинита и хаттонита; для цирконов в различных метаморфических блоках получены датировки в интервале 2.4–2.6 млрд. лет, в редких случаях – 1.7–0.6 млрд. лет; последние датировки подтверждены данными по монациту,

хаттониту и ураниниту, возраст которых варьирует от 0.6 до 0.45 млрд. лет. В публикации (Biermeier et al., 2003) рассмотрена эволюция пород из тектонической зоны Редбанк в центральной Австралии; проведено химическое датирование монацита и ксенотима из метаморфических пород; для ксенотима получен возраст в 1100–1270 млн. лет, для ядер зерен монацита – 1790–1630, для красных зон – датировки, подобные ксенотиму. Все химические датировки подтверждены изотопными данными. В работе (Boggs et al., 2003) проведено исследование молодых (с возрастом менее 100 млн. лет) монацитов из метаморфических пород Канадских Кордильер; получены значения возраста от 59 до 26 млн. лет, которые согласуются с изотопными данными. Заметим, что цитированная работа опровергает известный вывод (Williams et al., 1999) о том, что радиогенный Pb в монаците не успевает накапливаться в количестве, достаточном для микрозондового метода, в течение 100 млн. лет. В работе (Kruza, 2003) проведено изучение акцессорного монацита из докембрийских гранулитов Карелии и Украины, а также раннепалеозойских анатектитов юго-запада Польши. В статье (Kelsey et al., 2003) выполнено химическое датирование монацита из глиноземисто-магнезиальных метапелитов (парагнейсов) Ранье Групп (восточная Антарктида); монацит обнаружен в ассоциации с кордиеритом, сапфирином и биотитом; его возраст составляет 511 ± 4 млн. лет (среднее значение по большой выборке данных); он соотнесен с изотопными результатами по циркону. В работе (Tickyj et al., 2004) проведено химическое датирование и возрастное картирование монацита из гранитоидов и гранулитов южной части Бразильского щита; исследованы пробы из разных метаморфических комплексов и крупных кислых интрузий; наиболее древние значения возраста в 1.9–2.3 млрд. лет получены для монацитов гранулитовых комплексов, в остальных метаморфических породах и гранитоидах датировки варьируют в интервале от 510 до 640 млн. лет; значения возраста согласуются с U-Pb-изотопными датировками по циркону (метод SHRIMP). В работе (Kruza et al., 2004) изучен монацит из шести комплексов докембрийских гранитоидов Украинского щита; проведено его химическое датирование; получен возраст в 2048 ± 21 млн. лет, который согласуется с изотопными данными по циркону

в 2020–2080 млн. лет. В работе (Barnes et al., 2004) приведены данные о монаците из хлоритовых сланцев разрывных нарушений в олиолитовых зонах восточных Альп; выполнено химическое датирование; получены значения возраста в интервале 29–20 млн. лет, что согласуется с основным термическим пиком Альпийского орогенеза (около 30 млн. лет); датировка монацита проведена при крайне низких значениях радиогенного Pb. В статье (Mikulski et al., 2004) приведены данные по химическому датированию ксенотима и монацита из аляскитов Западных Судет (Польша); для обоих минералов получены значения возраста в 390 ± 25 и 271 ± 20 млн. лет; первая датировка связана со становлением гранитного массива, а вторая – с его постмагматической гидротермальной проработкой; при этом более древние датировки получены по ксенотиму. В работе (Gibson et al., 2004) изучен акцессорный монацит из метаморфических пород Канадских Кордильер; проведено химическое картирование зерен минерала; продемонстрирована корреляция его химического и изотопного возраста с содержанием в минерале Y; показано, что это необходимо учитывать при датировании. В работе (Goncalves et al., 2004) представлены данные по химическому датированию монацита из магнезиальных гранулитов мафического комплекса Андриамена (северный-центральный Мадагаскар); получено два значения возраста – около 2 500 и 790 ± 730 млн. лет; архейские датировки связаны со становлением кислых и основных интрузий региона, а более молодые – с формированием магнезиальных гранулитов (процессом метаморфизма). В работе (Janak et al., 2004) проведено химическое датирование монацита из метапелитов западной и высокогорной части Татр (Словакия); выделено два значения возраста – 415–395 (возраст мигматитизации) и 380 ± 335 млн. лет (возраст регионального метаморфизма); полученные датировки согласуются с изотопными результатами по циркону. В статье (Clark et al., 2005) приведены результаты изучения метаосадочных мезопротерозойских пород в тектонической зоне Олари Домайн (Южная Австралия); выполнено химическое датирование монацита, образующего включения в лейстах биотита; получен возраст в 1585 ± 22 млн. лет, что согласуется с U-Pb-изотопными данными по титаниту из этих пород – 1588–1583 млн. лет (метод SHRIMP). В работе

(Evins et al., 2005) представлены данные о рекристаллизации уранинита с потерей Pb в природном ядерном реакторе в Габоне (Африка) с возрастом порядка 2 млрд. лет; для уранинита получены значения возраста в 2.4–1.7 и 555 ± 538 млн. лет; отмечено, что часть уранинита подверглась наложенной коффинитизации. В работе (Be Mezeme et al., 2005) приведены данные химического датирования монацита из мигматитов варисцийского Центрального массива (Франция); для монацита из включений в калиевом полевом шпата получен возраст в 331 ± 4 млн. лет; для монацита из интерстиций этой породы – 320 ± 5 млн. лет; сделан вывод, что процесс мигматитизации кислых пород происходил в течение 10 млн. лет. В работе (Feeenstra et al., 2005) описаны высокобарические метаморфические породы с острова Самос (Греция, Эгейское море); в них установлены гранаты с включениями монацита; при химическом датировании последнего получены значения возраста в интервале от 320 до 220 млн. лет. В статье (Saka et al., 2005) проведено изучение акцессорного циркона из гранатовых гранулитов разрывной зоны Нагури (горы Канто, центральная Япония); получен возраст в 432 ± 40 млн. лет, что соответствует изотопным датировкам гор Канто (447–378 млн. лет). В работе (Berry et al., 2005) выполнено химическое датирование монацита из протерозойских метаморфических сланцев острова Короля в Южной Австралии близ о. Тасмания; получен возраст в 1290 млн. лет, что согласуется с ранее проведенными изотопными датировками циркона и монацита. В работе (Gaweda, Burda, 2005) исследована геохронология гранитоидов из западной части Татр (Словакия); возрастные характеристики пород даны исключительно по данным химического датирования монацита; в лейкогранитах его возраст составляет 309 ± 20 , в окружающих мигматитах возраст монацита из включений в кварце – 398 ± 20 , из включений в биотите – 337 ± 20 , возраст интерстационального монацита – 297 ± 16 млн. лет.

В работе (Santosh et al., 2005) приведено химическое датирование монацита и циркона из двух гранитных plutонов в южной части Индии; для ядер цирконов получены древние значения возраста в 1149–961, для краевых зон – 560–540 млн. лет; у монацитов также как и у цирконов более древние ядра – 550–560, их краевые зоны значительно омоложены – 515–505 млн. лет.

Все эти датировки соотносены с Пан-Африканским орогенезом. В статье (Swain et al., 2005) проведено химическое датирование монацита из разрывных зон в архейских и мезопротерозойских породах кратона Гаулер (Южная Австралия); для проб из архейских метаморфических пород получен возраст в 1.69–1.7 млрд. лет, для проб из протерозойских – от 1.52 до 1.45 млрд. лет; большая часть значений возраста монацита согласуется с изотопными результатами. В работе (Martignole, Martelat, 2005) изучены протерозойские метабазитовые дайки из тектонической зоны Гренвилль (Западный Квебек, Канада); проведено химическое датирование акцессорного монацита из различных базитов, метаморфизованных в гранулитовой фации; получен широкий спектр датировок – от древних в 2.8–2.9 до «молодых» в 0.9 млрд. лет; химические датировки подтверждены изотопными исследованиями акцессорного циркона. В работе (Ziemann et al., 2005) проведено исследование силлиманитовых пегматитов из Рейнболт Хиллс (Восточная Антарктида); среди акцессорных минералов установлены срастания апатита с монацитом, а также включения последнего в фосфате кальция; по данным химического датирования возраст монацита составляет 538–528 млн. лет, что подтверждено изотопными аргон-аргоновыми данными по слюдам; образование пегматита связывается с Пан-Африканским орогенезом. В работе (Bhowmik et al., 2005) выполнено химическое датирование монацита из фельзитовых гранулитов Центральной тектонической зоны Индии; минерал отмечен в виде включений в гранате; его возраст составляет 2090–2040 млн. лет; в рекристаллизованных метаморфитах и милонитах (тонкоперетертых породах) встречены более молодые монациты с датировками в 1525–1450 млн. лет. В работе (Alexander, Kyser, 2005) приведены сведения об урановой минерализации из гидротермальных месторождений в северной части Saskatchewan (Канада); рудники расположены в метаморфизованных палеопротерозойских осадочных породах; для уранинита получены химические датировки в 1600 млн. лет; изотопный возраст этого минерала оценивается в 1570±21 млн. лет; установлено замещение уранинита коффинитом; для последнего получены датировки в 700 млн. лет. В статье (Asami et al., 2005) приведено химическое датирование монацита и циркона из двенад-

цати комплексов парагнейсов Восточной Антарктиды; для центральной части зерен монацитов получены датировки в 760–620, для краевых зон – 553–514 млн. лет; для центральной части цирконов – 1100–730, для краевых зон – 530–485 млн. лет. В статье (Wang et al., 2005) приведены данные по химическому датированию минералов группы эпидота из эклогитов террейна Даби-Сулу (Африка); эпидот и алланит широко распространены в этих глубинных метаморфических породах; возраст эпидота определен в 485 млн. лет (ранняя генерация); возраст алланита в 236 млн. лет (поздняя генерация). В статье (Jercinovic, Williams, 2005) детально проанализирован монацит из пород Великого Каньона (США); приведены его химические датировки (1688 – для центральной зоны и 1659 млн. лет – для краевых зон), согласующиеся с изотопными данными; выполнен критический обзор ранее опубликованных результатов. В статье (Pyle et al., 2005a) рассмотрены литературные и оригинальные данные для монацитов из формации Кавендиш (Вермонт, США); для последних получен возраст в 420 млн. лет, что согласуется с изотопными SIMS-данными в 430 млн. лет. В работе (Pyle et al., 2005b) датированы монациты из пелитовых мигматитов юго-западного Нью-Гэмпшира (США); приведены изотопные SIMS-данные и результаты химического датирования; выделено четыре возрастные популяции минерала – с возрастом 400 ± 10 , 381 ± 8 , 372 ± 6 и 352 ± 14 млн. лет; для каждой популяции рассмотрены возможные геодинамические и тектонические условия их формирования. В статье (Goncalves et al., 2005) выполнено возрастное картирование проб монацита из тектонической зоны Snowbird, Канада и из основных пород Мадагаскара с целью выявления метаморфических и тектонических событий в эволюции древних метаморфических пород гранулитовой фации; проведено картирование зерен, выявившее их сложную зональность, отражающую длительную эволюцию минерала; выполнены датировки проб: для канадского монацита получены значения в 2562 ± 237 , для мадагаскарского монацита – $2500\text{--}730$ млн. лет. В статье (Cocherie et al., 2005) приведено химическое датирование акцессорных монацитов из мигматических ультраметаморфических комплексов Западной Франции и Южной французской Гвианы; изучены три разновозрастных мигматических ком-

плекса; полученные датировки удовлетворительно согласуются с изотопным возрастом цирконов; в одном из мигматических комплексов массива Арморикан (Западная Франция) исследован монацит и ксенотит; для монацита получена датировка в 387 ± 6 млн. лет, для ксенотима – 546 ± 63 млн. лет; предположено, что монацит образовался в процессе мигматитизации кислых пород, а ксенотит – рслитк раннекембрийских пород. В статье (Dahl et al., 2005a) приведено сравнение изотопного и возраста монацита из докембрийских метаморфических пород восточного Вайоминга (США); обоими методами получены датировки в интервале 1790–1680 млн. лет; сделан вывод, что возраст монацита достаточно хорошо отражает этапы метаморфизма пелитовых осадков Вайомингского кратона. В публикации (Dahl et al., 2005b) проанализирована микротекtonология монацитов из метаморфизованных докембрийских пелитов Вайомингского кратона (Южная Дакота, США); в метапелитах установлены гетерогенные разновозрастные монациты: для центральной части зерен получены датировки в 1750 млн. лет, для красной – 1692 млн. лет; химические датировки подтверждены изотопными исследованиями по монациту (U-Pb -возраст, SHRIMP-II) и по сподиолитам (Ar-Ar -возраст); возрастные данные по монациту использованы при анализе сложной эволюционной схемы тектонического преобразования метаморфических пород, происходивших в интервале 1850–1710 млн. лет. В статье (Kuiper, 2005) приведено сопоставление изотопных и химических датировок монацитов; однако геологических привязок проб не приводится; использован ряд стандартных образцов; показано, что при химическом датировании возраст, как правило, занижен. В статье (Mahan et al., 2006) изучен состав и возраст монацита из метаморфических пород гранулитовой и амфиболитовой фаций тектонической зоны Сноуберд (западная часть Канадского щита); монацит, в основном, слагает включения в гранате; при возрастном картировании для него прослежена длительная эволюция формирования: центральная часть, богатая Y, датирована в 2.5–2.55 млрд. лет, промежуточная зона, обсдненная Y, – в 2.5–2.15 млрд. лет, а кайма – от 1.9 млрд. лет и моложе. Значения возраста от 1.3 до 0.5 млрд. лет подтверждены изотопными ID-TIMS исследованиями. В работе (Budzun et al., 2006) проанализированы низкотемпературные

изменения в гнейсах и гранулитах Силезии (Польша); среди акцессорных минералов обнаружены монацит, ксенотит, уранинит и торианит; последний образует включения в монаците; для него получена датировка в 300–260 млн. лет; другие радиоактивные минералы не датировались. В работе (Troppe et al., 2006) рассмотрена циркониевая минерализация из kontaktовых метаморфитов в Восточных Альпах (Австрия); кварцевые жилы с бадделейтом, цирконолитом и цирконом, генетически связанные с близлежащим гранитным массивом, рвут метаморфиты; для цирконолита получен возраст в 263 ± 16 млн. лет, что соответствует датировкам пермской гранитной интрузии. В статье (Kaur et al., 2006) выполнено химическое датирование цирконов из гранитных массивов Раджастана (Индия); акцессорный циркон выделен из двух внутриплитных массивов гранитов A-типа; получены близкие датировки в интервале от 1780 до 1710 млн. лет; которые согласуются с изотопным возрастом этих массивов. Для монацита из базитовых магматических пород одного из этих массивов получена датировка в 910 ± 10 млн. лет; более молодая датировка интерпретирована, как связанная с наложенной неопротерозойской активизацией, перезапустившей радиоактивную систему монацита. В работе (Yang, Pattison, 2006) проанализированы монациты из метапелитов (сланцев различного состава с биотитом, гранатом, хлоритоидом и т.д.) в контакте гранитной интрузии из местечка Черные Холмы в Южной Дакоте (США); проведено картирование и химическое датирование минерала; получен возраст в 1713 млн. лет, который соотносится с датировками самой гранитной интрузии в 1715 млн. лет. В статье (Janots et al., 2006) приведены данные о редкоземельной минерализации в «молодых» метапелитах комплекса Себтида (Марокко); исследованы акцессорные монацит и торит; для монацита проведены изотопные исследования и получен возраст в 20 млн. лет; для торита получен возраст в 12 млн. лет. В работе (Pyle, 2006) приведены данные по температуре образования и возрасту монацита из докембрийских и палеозойских пород Юго-восточной Пенсильвании (США); для монацита из метавулканических фельзитовых гнейсов получены три значения – 1009 ± 4 , 965 ± 6 и 876 ± 10 млн. лет; для монацита из метабазитов – два значения возраста в 714 ± 24 и 586 ± 88 млн. лет; последняя датировка подтверждена

дена Rb-Sr-изотопными данными по породе; для монацита в метакварцитах получены значения возраста в 378 ± 28 и 272 ± 44 млн. лет. В работе (Baldwin et al., 2006) приведены данные по геохронологии и эволюции высокобарических гранулитов из тектонической зоны Snowbird (Северный Саскатчеван, Канада); выполнено химическое датирование монацита, получены значения возраста в интервале от 2.6 до 1.9 млрд. лет; близкие данные по U-Pb-возрасту получены для монацита, рутила и циркона изотопным методом ID-TIMS. В статье (Bc Mczeme et al., 2006) приведены данные по химическому датированию монацита из варисцийских гранитов и мигматитов Центрального массива (Франция); для центральной части зерен монацита из мигматитов получен возраст в 550–543 млн. лет, для кайм – 323–329 млн. лет; для монацита из гранитов получена датировка в 318 ± 3 млн. лет; для минерала из даек, секущих гранитоиды, – 341–311 млн. лет. В работе (Kelly et al., 2006) представлены данные по химическому датированию монацита из полиметаморфических высокоградных террейнов Центральной Австралии; получены несколько различающиеся значения возраста для лейкосомы (около 1.3 млрд. лет) и меланосомы мигматитов (около 1.2 млрд. лет); для отдельных зерен вторичного монацита, измененного процессами ретроградного метаморфизма, получены датировки в 1130–1150 млн. лет. В работе (Kusiak et al., 2006) выполнено химическое датирование дегритового монацита в карбоновых осадках из угольного бассейна Верхней Силезии (Польша); для основной массы обломочного монацита получен возраст в 300–340 млн. лет; сделан вывод, что основным источником минерала послужили кислые породы орогенного Богемского массива.

В статье (Tropper et al., 2007) представлены данные о циркониевой минерализации из kontaktовых метаморфитов в Восточных Альпах (Австрия); кварцевые жилы с бадделеитом, цирконолитом и цирконом генетически связаны с близлежащим гранитным массивом и рвут метаморфиты; для цирконолита получен возраст в 263 ± 16 млн. лет, что согласуется с датировками пермской гранитной интрузии. В публикации (Krenn, Finger, 2007) приведены данные о монаците и рабдофане из метапелитов амфиболитовой фации восточной части Греты (Греция); выполнено их химическое датирование; для монацитов получены как молодые метамор-

фические значения возраста (80 млн. лет), так и древние реликтовые (360–312 млн. лет). Аналогичные реликтовые значения получены и для алланита (906–340 млн. лет); для эпидота зафиксированы молодые значения возраста (от 240 до 10 млн. лет). Авторы считают, что метапелиты испытали ретроградный метаморфизм альпийского возраста, что подтверждают молодые датировки минералов. В статье (Guastoni, Mazzoli, 2007) для Се-чералита изумрудноносных альбититовых пегматитов (Западные Альпы, Италия) получено значение возраста в 32.7 ± 3.2 млн. лет; результат датирования согласуется с возрастом гранитного плутона (32.9–28 млн. лет), который «породил» изученные жильные тела пегматитов. В работе (Williams et al., 2007) проанализированы перспективы микрозондового датирования монацитов; рассмотрены вопросы кристаллохимии минерала, а также родственного ему хаттонита; представлены результаты картирования монацита из различных геологических объектов США и Канады; рассмотрены методические аспекты проведения анализа и датирования на примере монацитов из различных типов пород – изверженных, метаморфических и других. Проанализирован обломочный монацит из метаморфизованных кварцитов гор Тусас (Нью-Мексико, США); получены датировки в широком интервале значений возраста от 1.7 до 0.5 млрд. лет. Рассмотрен гетерогенный монацит из высокоградных гранулитов тектонической зоны Сноуберд (Саскачеван, Канада). В публикации (Hokada, 2007) приведены данные по акцессорному перрьериту – сложному титаносиликату РЭ из группы чевкинита, выделенному из древних сапфирин-кварцевых гнейсов восточной части Антарктиды; возраст минерала определен как 2460 ± 110 млн. лет, для сопутствующего ему монацита получен возраст в 2450 ± 30 млн. лет. В работе (Cocherie, Legendre, 2007) рассмотрены перспективы использования различных минералов-геохронометров (монацита, ксенотима, торита, торианита, бадделеита и циркона). Для монацита из мигматических гранитных комплексов массива Арморикан (Западная Франция) при широком разбросе значений возраста получена изохронная датировка в 307 ± 29 млн. лет. Для ксенотима из гранитов Аппалачей (Западный Коннектикут, США) получена изохрона с возрастом 409 ± 17 млн. лет; из гранитов Швеции – 921 ± 36 млн. лет; для цир-

кона из протерозойских гранодиоритов Кот-д'Ивуара (Западная Африка) – 2150 ± 22 млн. лет; для торита из гранитов Корсики (Франция) – 290 ± 2 млн. лет; для торианита из гранитного пегматита района Ферсейрра Гомез (Бразилия) – 2038 ± 19 млн. лет; для бадделеита из Южной Африки – 2114 ± 67 млн. лет. Все результаты химического датирования минералов сопоставлены с изотопными данными; продемонстрировано их удовлетворительное согласие. В работе (Fujii et al., 2008) приведены данные по изотопному датированию циркона и химическому датированию монацита из гранитоидов террейна Маизуру (Юго-западная Япония); для монацита получено значение возраста в 475–460 млн. лет, для циркона – 424–405 и 249–243 млн. лет; предположено, что более древний возраст монацита обусловлен тем, что он образует включения в матрице циркона. В работе (Nacmura et al., 2008) датирован акцессорный торианит из шпинель-гранатовых перидотитов Богемского массива (Чехия); торианит совместно с монацитом слагает вкрапленность в листах флогопита; для него получен возраст в 333.8 ± 4.5 млн. лет; по цирконам из окружающих пород гранулитовой фации получены близкие изотопные датировки; сделан вывод, что гипербазиты были метаморфизованы в период орогенеза.

Только в последние годы работы по химическому датированию минералов начаты российскими исследователями. В статьях (Кориш, 2008; Савко и др., 2008; Кориш, Пилюгин, 2009) датированы монациты из углеродистых сланцев Курской магнитной аномалии; авторами выделены две «популяции» возрастов – 1629–2134 и 1041–1471 млн. лет; полученные значения удовлетворительно согласуются с геологическим строением Тим-Ястребовской структуры Воронежского кристаллического массива. В статье (Пилюгин, Муханова, 2008) для монацитов из метапелитовых гранулитов Воронежского кристаллического массива получены значения возраста в 3414 ± 22 , 3181 ± 27 и 1339 ± 35 млн. лет; первые два значения подтверждены изотопными данными. В работе (Савко и др., 2009) проведено химическое датирование монацитов из гранулитовых метаморфитов Курско-Бесединского блока. В работе (Романенко и др., 2008) исследованы метапелиты из двух комплексов гранито-гнейсового ядра Большого Кавказа; выполнено U-Pb-датирование этих объектов по цирконам на

SHRIMP-II; рассчитанный возраст в пределах погрешности совпал с изотопным для новообразованных оболочек цирконов. В работах (Хиллер, Ерохин, 2009б; Иванов и др., 2010; Ерохин и др., 2010б; Иванов и др., 2010а; Ерохин, Хиллер, 2009а; Ерохин, Хиллер, 2009б; Прибавкин и др., 2009; Ерохин и др., 2010а) выполнены датировки монацитов, уранинитов, торитов, торианитов и коффинитов из ряда уральских геологических объектов.

Подводя итоги изложенному, можно констатировать, что основная масса публикаций по датированию монацита посвящена изучению этого минерала из метаморфитов, гнейсов и гранитоидов архейских и докембрийских щитов Африки, Мадагаскара, Индии. Именно в таких дресвных монацитах накапливается высокое количество радиогенного Pb, что позволяет выполнять достаточно корректные возрастные оценки в предположении пренебрежимо малого содержания нерадиогенного Pb. В серии статей представлены результаты по химическому датированию монацита из молодых пород альпийской складчатости (из Альп, Гималасов и других объектов с возрастом менее 100 млн. лет); при этом опровергнуто распространенное ранее мнение о том, что радиогенный Pb может накапливаться в достаточных для анализа количествах лишь за период 100–200 млн. лет и более. В подавляющем большинстве публикаций химическое датирование сопоставляется с изотопными исследованиями того же минерала или циркона и только в редких случаях с изотопным датированием по валовому составу породы, тем самым химическим датировкам придается геологическая интерпретация и значимость. Это удается при условии, что содержание нерадиогенного Pb в минерале-геохронометре незначительно, и его U-Th-Pb-система закрыта. Заметим, что многочисленными изотопными исследованиями монацитов показано, что содержание нерадиогенного Pb в них, как правило, достаточно низкое – менее 1 ppm (Parrish, 1990). Второе допущение о закрытости системы – традиционное для геохронологии монацита: его U-Th-Pb-система, как правило, закрытая, и на диаграмме соответствующие точки располагаются на конкордии. Подавляющее большинство авторов полагает, что частичная потеря Pb в монаците, в принципе, возможна, но она достаточно значима лишь в единичных пробах, в частности, из метаморфитов.

В части публикаций, в особенности, в прикладных геологических работах при датировках приводятся недопустимо высокие погрешности, что указывает на некорректность подобных оценок,

обусловленных, по-видимому, «некондиционностью» выбранного геологического материала, его возрастной гетерогенностью или открытостью U-Th-Pb-системы минерала.

7.2. Химическое датирование минералов из ряда геологических объектов Урала и Сибири

Детальное описание исследованной коллекции минералов приведено в главе 1; ее основу составили зерна монацитов из пегматитов Ильменских гор (Южный Урал, Блюмовская копь и копь 244, пробы К-50, 244; Ильмено-Вишневогорский комплекс, пробы К-193), из пегматитов Адуйского гранитного массива и его обрамления (Средний Урал, пробы Оз-2 и Оз-3), из гранитов Джабыкского массива (Урал, пробы К-1061), из гнейсов и гранулитов Тараташского комплекса (Южный Урал, пробы К-1366б и 1417), из кислых гнейсов Заангарья (Енисейский кряж). Также изучены акцессорные монацит и уранинит из гранитоидов Первомайского массива (Средний Урал); уранинит, торит и монацит из гранитоидов доюрского кристаллического фундамента Западной Сибири и Ямала (скв. 28р Восточно-Шебурской и скв. 10486 Окунцевской площади; скв. I Верхне-Реченской площади); торианит из карбонатитоподобных пород доломитового состава Карабашского гипербазитового массива (Южный Урал), уранинит и коффинит из гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал); уранинит из кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского медно-cobальт-золоторудного месторождения (Средний Урал) и монацит из метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива (пробы 700а и 8240).

Расчет возраста минералов после их детального элементного карттирования и предварительного выделения монохронных областей кристалла проводился по данным микрозондовых анализов в N точках зерна с использованием оригинальной программы (Вотяков и др., 2010а, б; Хиллер, 2010), в основу которой положен алгоритм ортогональной регрессии (York, 1966), и модифицированной программы Isoplot 3.66 (Ludwig, 1999) в рамках четырех различных процедур.

- По точечным определениям содержания U, Th и Pb в зерне минерала с расчетом N значений точечного U-Th-Pb-возраста, а также среднего и средне-взвешенного значения по возрастным гистограммам (далее значения точечного возраста I-II, соответственно).

- По $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ - и UO_2^*-PbO -изохроне для высокоториевых и высокоурановых минералов (далее значения III изохронного Th^*/Pb - или U^*/Pb -возраста) с расчетом содержания нерадиогенного Pb при условии фиксированной величины последнего во всех точках кристалла. С целью снижения погрешности датировки, обусловленной малой дисперсией содержания Th, U, Pb в ряде зерен минералов, при построении $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ - и UO_2^*-PbO -изохрон нами был использован расчетный прием, предложенный в (Cocherie, et al., 1998; Cocherie, Albarede, 2001) и состоящий во введении дополнительной «виртуальной» точки с координатами, равными абсолютной погрешности определения Th, U и Pb (далее значения Th^*/Pb - или U^*/Pb -возраста IIIa).

- По $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$ -изохроне с расчетом Th/Pb - и U/Pb -возраста, а также средне-взвешенного значения, определенного по координатам средне-взвешенной точки на линии регрессии (изохроне) для выборки из N точек (далее значения возраста IV-VI).

- По $\text{ThO}_2-\text{PbO}-\text{UO}_2$ -изохронной плоскости с расчетом значений U/Pb и Th/Pb -возраста (далее значения VII–VIII) и содержания нерадиогенного Pb при условии фиксированной величины последнего во всех точках кристалла.

В главе 6 на примере модельной Th-U-Pb-системы было показано, что для повышения корректности ее химического датирования целесообразно проводить анализ и разбраковку перечисленных выше восьми (I–VIII) значений возраста; этот же методологический подход применен нами и в настоящем разделе при датировании природных минералов: нами проводи-

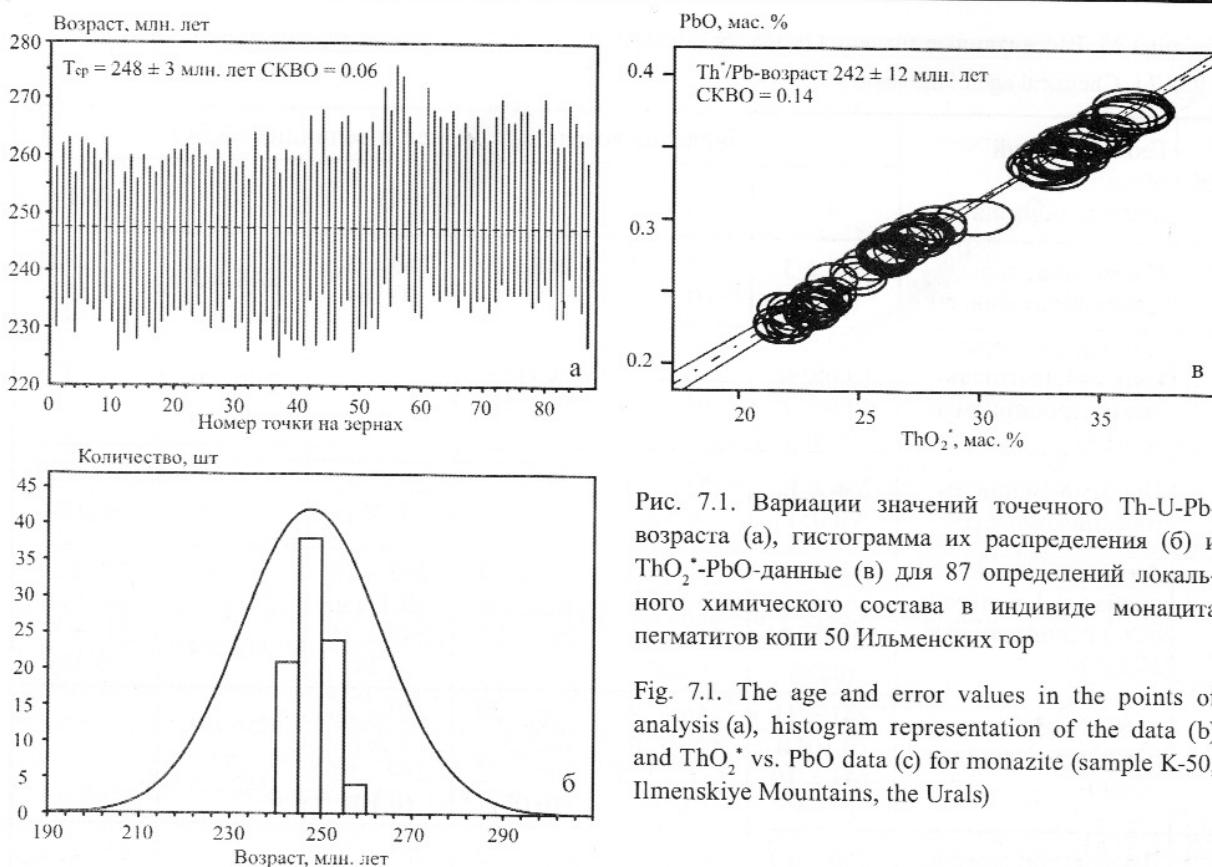


Рис. 7.1. Вариации значений точечного Th-U-Pb-возраста (а), гистограмма их распределения (б) и ThO_2^* -PbO-данные (в) для 87 определений локального химического состава в индивиде монацита пегматитов копи 50 Ильменских гор

Fig. 7.1. The age and error values in the points of analysis (a), histogram representation of the data (b) and ThO_2^* -PbO data (c) for monazite (sample K-50, Ilmenskiye Mountains, the Urals)

лось сопоставление и анализ с последующей разбраковкой и усреднением двух значений изохронного Th^*/Pb (U^*/Pb), Th/Pb и точечного средневзвешанного возраста минералов, рассчитанных регрессионным методом по всей совокупности из N аналитических данных, а также средней и средне-взвешенной величины для N значений его точечного Th-U-Pb-возраста.

Монацит пегматитов Блюмовской копи 50, Ильменские горы, Южный Урал. Исследован индивид монацита размером до 3 мм (илл. 13) из амазонитового пегматита, секущего гнейсово-обрамленное Ильменогорского щелочного массива (Попова и др., 2010). В табл. I (прил. I) приведены вариации его состава по данным для 87 точечных анализов. Установлено, что образец представляет собой редко встречающийся высокоториевый монацит (илл. 14) с доминирующим хаттонитовым типом изоморфизма над чералитовым. Для монацита К-50, в котором S практически не фиксируется, значение введенного выше отношения $\beta = (\text{Si} + \text{Ca}) / (\text{Th} + \text{U} + \text{Pb})$

в подавляющем числе аналитических точек отклоняется от 1 менее чем на 5 %, что позволяет предполагать замкнутость Th-U-Pb-системы минерала (исключение составляют лишь единичные точки в красных областях кристалла). Кристаллохимические данные (глава 2) позволяют предполагать моногенность минерала – близость условий и времени кристаллизации всех секторов кристалла.

По точечным определениям содержания U, Th, Pb проведены оценки значений возраста монацита К-50: они лежат в интервале 240–259 млн. лет при относительной погрешности измерения U, Th, Pb – 3, 1, 3 отн. % (рис. 7.1, а; табл. 7.1). На гистограмме распределения значений точечного возраста (рис. 7.1, б) выделяется один максимум, что согласуется с предположением о возрастной гомогенности минерала. Значительная дисперсия содержания Th по индивиду позволяет выполнить изохронные построения*) на ThO_2^* -PbO-диаграмме (рис. 7.1, в) и оценить его Th*/Pb-возраст III в 242 ± 12 млн. лет

) Значения изохронного U/Pb-возраста V оцениваются лишь чисто качественно с достаточно высокой погрешностью ввиду малой дисперсии соотношений Th/Pb и U/Pb по индивиду, и нами не рассматриваются; при этом средне-взвешенное значение возраста VI оценивается в 248 ± 3 млн. лет (см. табл. 7.1) и согласуется с приведенной выше Th/Pb-датировкой III.

Таблица 7.1. Рассчитанные значения возраста монацитов

Table 7.1. Chemical age of monazites

№	Геологический объект, проба, область образца	Значения возраста, млн. лет, и величина СКВО					
		II	III	IIIa	IV	VI	VII
1	Ильменские горы, Блюмовская копь 50	248 ± 3 (0.06)	242 ± 12 (0.14)	248 ± 8 (0.15)	249 ± 21 (0.16)	248 ± 3	242 ± 22 (0.15)
2	Ильменские горы, копь 244, центральная и периферийная область	272 ± 6 (0.05) и 266 ± 7 (0.08)	256 ± 19 (0.18)	263 ± 14 (0.18)	-	269 ± 9	-
3	Ильмено-Вишневогорский комплекс	256 ± 12 (0.05)	255 ± 20 (0.42)	255 ± 17 (0.41)	253 ± 12 (0.57)	256 ± 4	252 ± 22 (0.43)
4	Адуйский массив, пробы Оз-2, центральная и периферийная область,	256 ± 5 (0.12) и 255 ± 7 (0.06)	254 ± 15 (0.27) и 239 ± 33 (0.22)	254 ± 14 (0.26) и 240 ± 24 (0.21)	262 ± 20 (0.37) и 249 ± 21 (0.20)	257 ± 6 и 242 ± 4	256 ± 23 (0.27) и 251 ± 52 (0.21)
	проба Оз-3, центральная и периферийная область	241 ± 11 (0.10) и 241 ± 10 (0.04)	256 ± 26 (0.13) и 237 ± 115 (0.08)	256 ± 20 (0.12) и 240 ± 42 (0.07)	254 ± 20 (0.16) и 249 ± 91 (0.10)	256 ± 4 и 242 ± 5	-
5	Джабыкский массив, пробы K-1061	284 ± 10 (0.08)	287 ± 31 (0.31)	288 ± 22 (0.36)	283 ± 12 (0.49)	-	284 ± 40 (0.38)
6	Тараташский массив, пробы K-1366б, пробы K-1417	1947 ± 24 (0.03)	1964 ± 212 (0.07)	1949 ± 89 (0.07)	1935 ± 96 (0.08)	1948 ± 15	1951 ± 281 (0.08)
		1906 ± 24 (0.08)	1917 ± 76 (0.22)	1912 ± 59 (0.22)	1892 ± 41 (0.23)	1909 ± 14	1891 ± 98 (0.22)
7	Енисейский Кряж, Заангарье	785 ± 17 (0.08)	778 ± 89 (0.19)	783 ± 60 (0.18)	792 ± 92 (0.27)	786 ± 13	762 ± 168 (0.20)
8	Воронежский массив, пробы 700а, пробы 8240	2043 ± 54 (0.07)	2044 ± 151 (0.30)	2040 ± 180 (0.02)	2054 ± 90 (0.18)	2042 ± 27	-
		2045 ± 99 (0.01)	2059 ± 861 (0.02)	2040 ± 179 (0.02)	2022 ± 722 (0.04)	2047 ± 80	-

(последний близок средне-взвешенному точечному значению возраста II, см. табл. 7.1). Содержание нерадиогенного Pb в 66±140 ppm, рассчитанное по пересечению ThO_2^* -PbO-изохроны с вертикальной осью, сопоставимо с пределом его обнаружения в 75 ppm в данном кристалле, т.е. оно может быть оценено как пренебрежимо малое. При введении на ThO_2^* -PbO-диаграмме дополнительной «виртуальной» точки с координатами, равными абсолютной погрешности определения Th и Pb, для монацита K-50 получено значение Th*/Pb-возраста

IIIa в 248±8 млн. лет (СКВО=0.15) с несколько более низкой погрешностью, чем значение III без введения виртуальной точки. Таким образом, использованные подходы к датировке моногранитного монацита, обладающего достаточно высокой дисперсией содержания Th и пренебрежимо малым содержанием нерадиогенного Pb, дают близкие значения возраста в 242–249 млн. лет. Полученные значения сопоставимы с изотопными данными в 240 млн. лет для минералов из амазонитовых пегматитов Ильменских гор (Попов, Попова, 2006).

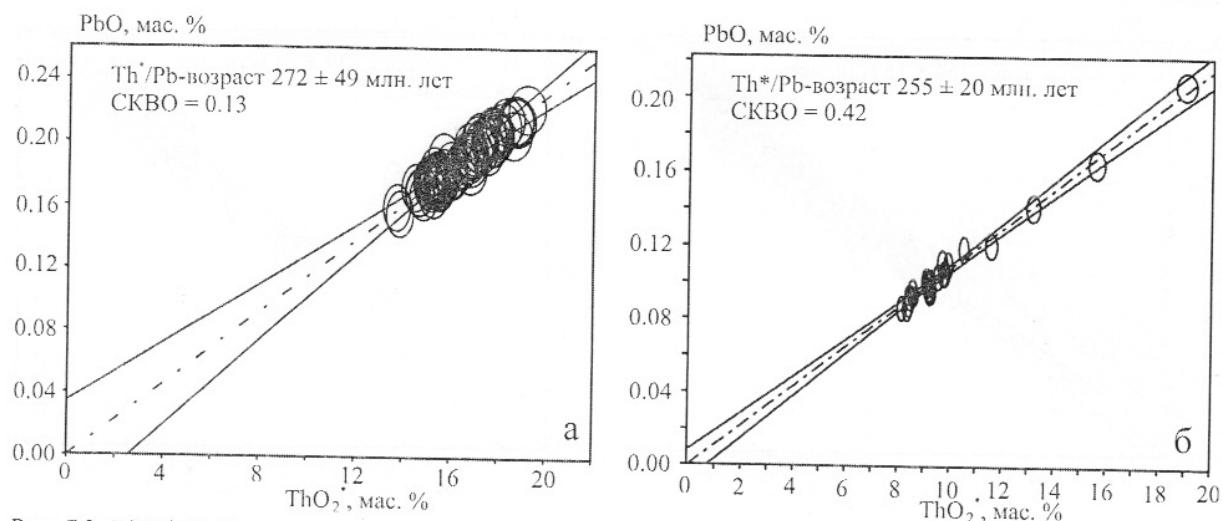


Рис. 7.2. ThO_2^* - PbO -данные для монацита пегматитов копи 244 Ильменских гор (а) и Ильмено-Вишневогорского комплекса (б)

Fig. 7.2. ThO_2^* vs. PbO data for monazite of pegmatites from mine 244, Ilmensky Mountains (a) and for monazite from Il'meno-Vishnevogorskii complex (b)

Монацит пегматитов копи 244, Ильменские горы. Исследовано зерно монацита (илл. 15) размером до 1.5 мм из копи 244 в пегматитах среди гнейсов и амфиболитов Селянкинской толщи в средней части Ильменского заповедника в 3 км западнее оз. Таткуль. Монацит отмечается в породе с альмандином, цирконом, ильменитом и ганитом. В табл. I (прил. I) представлены вариации состава зерна монацита по данным для 100 аналитических точек; доминирует хаттонитовый тип изоморфизма; в кристалле выделены две зоны – центральная и периферийная; на основании кристаллохимических данных (глава 2) нельзя исключить различие времени и условий кристаллизации этих зон. В связи с этим точечные возрастные определения для двух зон образца проводились независимо. Параметр β отклоняется от 1 менее чем на 5 % как в центре зерна, так и на его периферии, на основании чего Th-U-Pb -систему минерала можно предполагать замкнутой.

Точечные значения возраста центральной и периферийной зоны монацита лежат в интервале от 258 до 289 и от 251 до 281 млн. лет, соответственно (относительная погрешность измерения $\text{U}, \text{Th}, \text{Pb} - 3, 2, 5$ отн. %); при этом средневзвешенные значения возраста II практически совпадают. Вследствие этого анализ данных на изохронной ThO_2^* - PbO -диаграмме*) выполненными для всей совокупности из 100 аналитичес-

ких точек кристалла (рис. 7.2, а); полученная линия регрессии с использованием виртуальной точки соответствует изохроне с Th^*/Pb -возрастом Ша в 263 ± 14 млн. лет, $\text{CKBO}=0.18$; содержание нерадиогенного Pb (100 ± 150 ppm) сопоставимо с пределом его обнаружения (110 ppm) в данном кристалле. Полученные химические датировки (см. табл. 7.1) согласуются с представлениями о последовательности формирования пегматитов в Ильменских горах (Попов, Попова, 2006).

Монацит Ильмено-Вишневогорского комплекса, Южный Урал. Исследовано пять зерен монацита размером до 150 мкм (илл. 16); в табл. I (прил. I) приведены вариации состава монацита по данным для 51 точки на зернах; фиксируется значительная композиционная неоднородность; выделяется как минимум три различные области (см. главу 2). Для всех областей параметр β значительно отличается от 1: он составляет 1.06–1.19 в первой и второй областях и 1.34–1.66 – в третьей, что может быть отражением различий по степени замкнутости Th-U-Pb -системы кристалла. Нами предпринята попытка оценки возраста для ограниченной выборки из 25 точек, представляющих первую и вторую области, в которых параметр β не превышает 1.1; для них точечные значения возраста лежат в интервале от 244 до 271 млн. лет при относительной погрешности измерения $\text{U}, \text{Th}, \text{Pb} - 3, 2, 8$ отн. %; гистограмма распределения значений точечного возраста имеет один максимум (средне-взве-

) Линию (плоскость) регрессии на Th/Pb - U/Pb (ThO_2^ - PbO - UO_2) диаграмме построить не удается вследствие малой дисперсии соотношений Th/Pb и U/Pb .

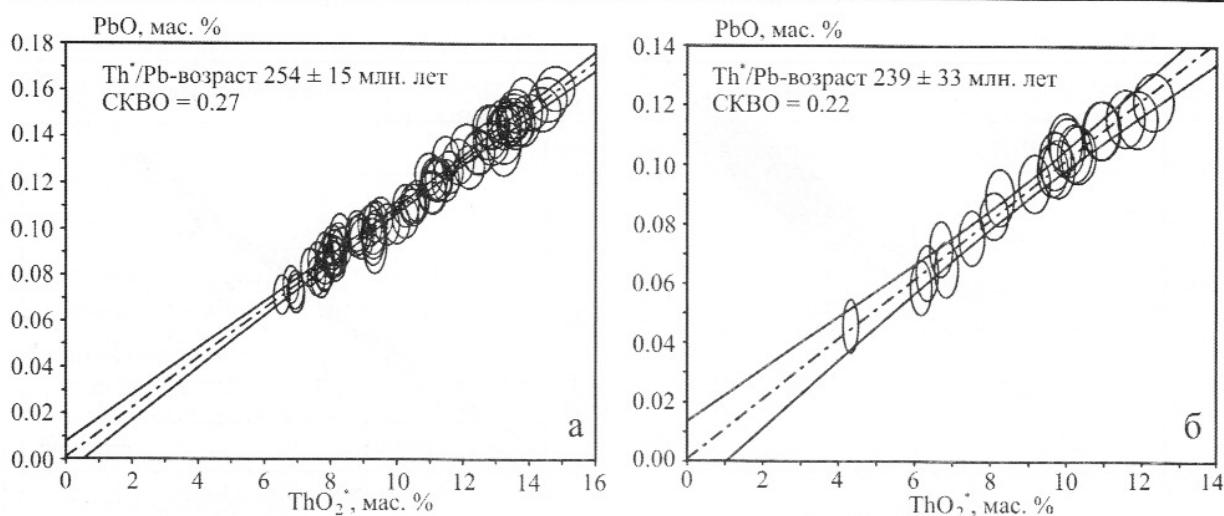


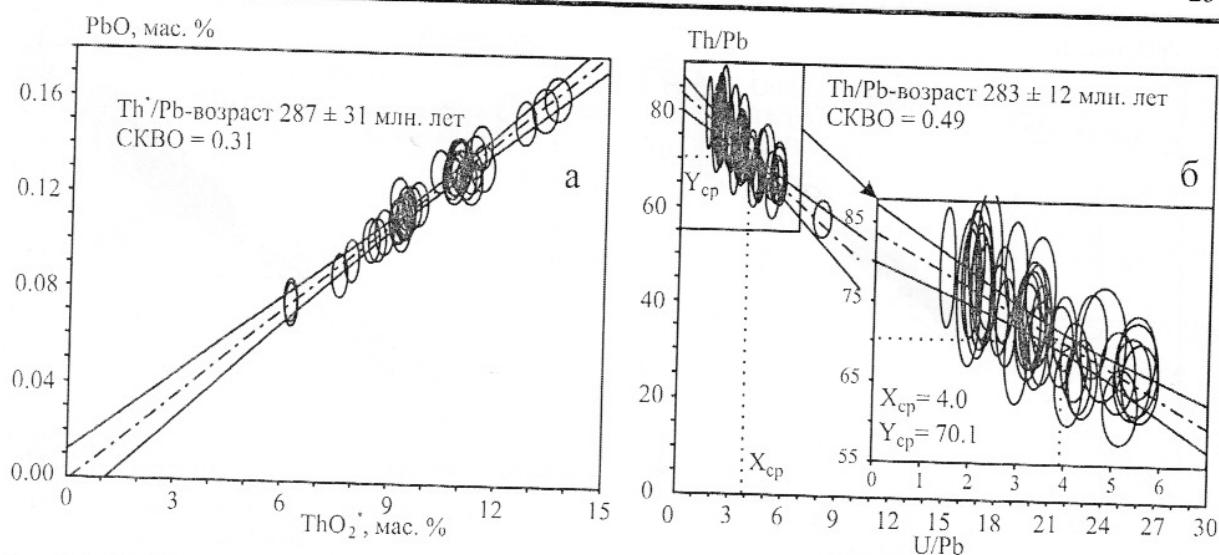
Рис. 7.3. ThO_2^* - PbO -данные для центральной (а) и периферийной (б) зоны кристалла монацита Оз-2 пегматитов Адуйского массива

Fig. 7.3. ThO_2^* vs. PbO data for the central (a) and peripheral areas (b) of monazite (sample Oz-2, Aduiskii massif, the Urals)

шенное значение II составляет 256 ± 12 млн. лет, СКВО=0.05). ThO_2^* - PbO -изохона, построенная с использованием виртуальной точки, представлена на рис. 7.2, б, значение Th^*/Pb -возраста составляет 255 ± 17 млн. лет, СКВО=0.41. Несмотря на близость всех полученных оценок возраста (см. табл. 7.1), вопрос об их корректности требует дополнительных исследований из-за существенной композиционной гетерогенности зерен монацита и возможной незамкнутости их Th-U-Pb-системы.

Монацит-гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал. Исследованы крупные индивиды монацита из двух проб: Оз-2 (илл. 17, 18) – из жилы 1 Костоустовского участка в 4 км к юго-западу от пос. Озерное и Оз-3 (илл. 2, к-м) – из жилы гранитного пегматита «Ильменорутиловая» в 1 км к западно-северо-западу с жилы 1. В первой пробе кристаллы монацита размером до 1 см отмечены совместно с ксенотитом, апатитом, аннитом и ильменитом, во второй – размером до 4 мм с ксенотитом, ильменорутилом и ильменитом. В табл. I (прил. I) приведены вариации состава монацитов, определенного для 93 точек кристалла Оз-2 и 80 точек Оз-3. Кристаллы зональны, выделяется центральная зона и периферия кристалла (см. главу 2). Параметр β для подавляющего большинства точек в обоих кристаллах не отклоняется от 1 более чем на 5 %, что указывает на замкнутость их Th-U-Pb-систем (при датировании единичные точки с $\beta < 0.95$ и > 1.05 были нами отбракованы).

Датирование проведено как для неизмененной центральной, так и для преобразованной периферийной области кристаллов; при этом относительная погрешность измерения Th, U, Pb составляла в них 3, 2, 8 отн.%. Средне-взвешенные значения возраста II составляют 256 ± 5 (СКВО=0.12), 255 ± 7 (СКВО=0.06) и 241 ± 11 (СКВО=0.10) и 241 ± 10 млн. лет (СКВО=0.04) для центральной и периферийной областей проб Оз-2 и 3, соответственно. ThO_2^* - PbO -изохроны для двух зон монацита Оз-2 представлены на рис. 7.3; установлено, что содержание нерадиогенного Pb ниже предела его обнаружения в минерале. Для центральной и периферийной областей монацитов Оз-2 и 3 значение Th^*/Pb -возраста III составляет 254 ± 15 (СКВО=0.27) и 239 ± 33 (СКВО=0.22), 256 ± 26 (СКВО=0.13) и 240 ± 35 (СКВО=0.07), соответственно (табл. 7.1). Видно, что датировки зон в обоих кристаллах не совпадают; представляется, что с учетом кристаллохимических данных о гетерогенности образцов (см. главу 2) возрастные данные, полученные для преобразованных периферийных зон, следует отбраковать. Химические датировки центральных зон монацитов в 250–260 млн. лет удовлетворительно соотносятся с изотопными данными для минералов из пегматитов Адуйского массива: время их образования оценивается от 291 ± 8 млн. лет по акцессорному циркону (Краснобаев и др., 2006) до 256 ± 0.6 млн. лет по монациту (Ферштатер и др., 2003) и 241–255 млн. лет по слюдам (Смирнов и др., 2006).

Рис. 7.4. ThO_2^* -PbO- и Th/Pb-U/Pb-данные (а, б) для монацита K-1061 из гранитоидов Джабыкского массиваFig. 7.4. ThO_2^* vs. PbO data (a) and the Th/Pb vs. U/Pb data (b) for monazite K-1061 from Dzhabyksky massif

Монацит гранитоидов Джабыкского массива, Южный Урал. Изучены монациты размером 200–300 мкм (илл. 21) из биотитового гранита пробы K-1061. В табл. 1 (прил. I) приведены вариации их состава по данным для 54 точек; кристаллы зональны (см. илл. 21); параметр β варьирует от 1.00 до 1.17 (при последующей датировке точки с $\beta > 1.05$ были отбракованы).

Точечные значения возраста монацита лежат в интервале от 267 до 305 млн. лет при относительной погрешности измерения Th, U, Pb в 3, 3, 9 отн. %; средне-взвешенное значение возраста II составляет 284 ± 10 млн. лет (СКВО=0.08); изохронные построения представлены на рис. 7.4; получены значения Th'/Pb- и Th/Pb-возраста III (с использованием виртуальной точки) и IV в 288 ± 22 и 283 ± 12 млн. лет. В целом, все химические датировки удовлетворительно согласуются как между собой (см. табл. 7.1), так и с изотопными определениями для минералов и пород Джабыкского массива, интервал формирования которого составляет 263–281 млн. лет.

Монацит Тараташского массива, Южный Урал. Изучены зерна монацитов размером от 200–300 до 400–500 мкм из биотит-амфибол-плагиоклазового пегматита, залегающего среди гранитизированных метаморфических пород (проба K-13666, илл. 22, 23), и из очковых гнейсов (K-1417, илл. 24) Тараташского массива. В табл. I (прил. I) приведены вариации состава монацитов, определенные по 62 и 95 точечным анализам зерен монацитов K-13666 и K-1417,

соответственно. Для монацита K-13666 параметр β не отклоняется от 1 более чем на 2 %, т.е. условие зарядовой компенсации примесей выполняется в нем достаточно строго, что позволяет предполагать замкнутость его Th-U-Pb-системы. Напротив, для монацита K-1417 параметр $\beta=1.04\text{--}1.16$ и существенно варьирует по зернам, что указывает на возможные потери радиогенного Pb в отдельных зонах кристалла.

Для монацитов K-13666 и 1417 точечные значения возраста лежат в интервалах 1922–1986 и 1795–1969 млн. лет при относительной погрешности измерения Th, U, Pb в 3, 3, 1 и 3, 7, 2 отн. %, соответственно; средне-взвешенные значения возраста II составляют 1947 ± 24 (СКВО=0.03) и 1906 ± 24 млн. лет (СКВО=0.08). На рис. 7.5 представлена ThO_2^* -PbO-изохрон^{*} с введенной виртуальной точкой для монацита K-1417, значение Th'/Pb-возраста III составляет 1912 ± 59 млн. лет (для K-13666 – 1949 ± 89 млн. лет). Из табл. 7.1 видно, что введение на диаграммах виртуальной точки в 1.5–2 раза снижает погрешность датирования. Представляется, что заниженное значение возраста монацита K-1417 связано с потерями радиогенного Pb, о чем свидетельствует значимое отличие от 1 параметра β в этой пробе. Полученные химические датировки монацитов не противоречат имеющимся изотопным данным: основ-

^{*}Вследствие малой дисперсии соотношений U/Pb и Th/Pb изохронные Th/Pb-U/Pb- и ThO_2^* -PbO-UO₂-датировки можно рассматривать лишь как качественные оценки.

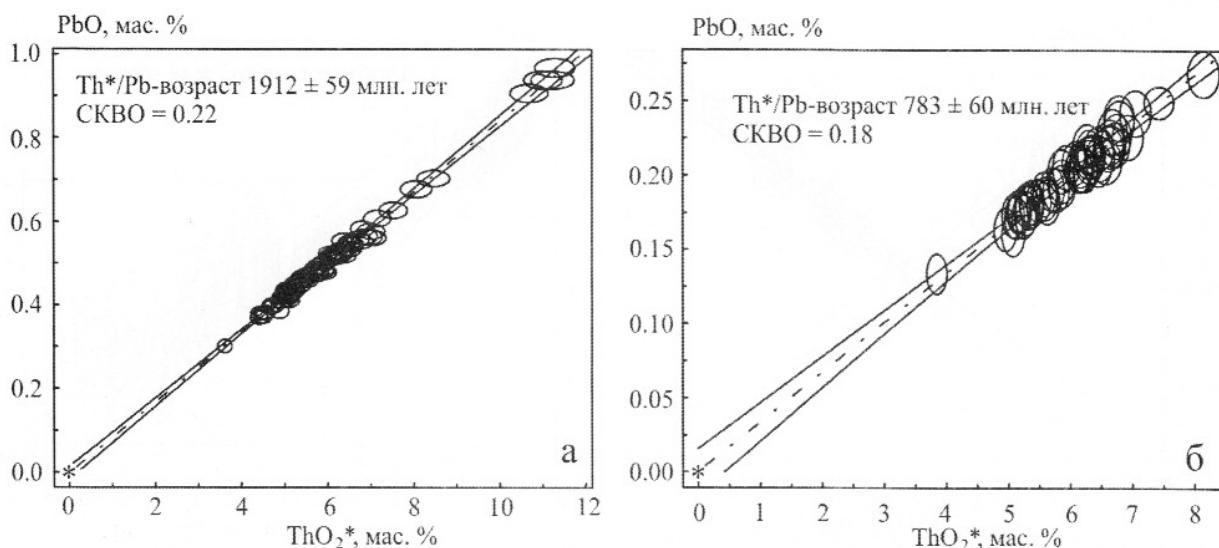


Рис. 7.5. ThO_2^* - PbO -данные для монацитов Тараташского массива (а, проба К-1417) и гнейсов Енисейского кряжа (б). Звездой здесь и далее обозначено положение виртуальной точки

Fig. 7.5. ThO_2^* vs. PbO data for monazite K-1417 (Taratashsky massif, the Urals) (a) and for monazite 9-05 (Yeniseiskii Kryazj, Siberia) (b)

ная часть метаморфических пород Тараташского комплекса образовалась при метаморфизме гранулитовой фации около 2.6 млрд. лет (Краснобаев, 1986); диафторез амфиболитовой фации и гранитизация пород проявились в интервале 2.1–1.7 млрд. лет (Ленных, 1980).

Монацит кислых гнейсов Заангарья Енисейского кряжа. В кислых гнейсах из района среднего-нижнего течения р. Гаревки, правого притока р. Енисей, монацит слагает акцессорную вкрапленность и образует короткопризматические индивиды (до 50 мкм) с коронарными структурами (илл. 25), сложенными апатитом, обогащенным РЗЭ. В табл. I (прил. I) представлены вариации состава монацита по данным для 53 точек в зернах. Зональности в распределении элементов в зернах не выявлено; фиксируется значительный избыток суммарного содержания ($\text{Si}+\text{Ca}$) над ($\text{Th}+\text{U}+\text{Pb}$), вследствие чего параметр $\beta=1.13-1.63$ существенно отличен от 1. Можно предполагать, что избыточное содержание Si обусловлено наличием в образцах фтора, присутствие которого связано с замещением монацита апатитом, что согласуется с наличием коронарных апатитовых структур. Вопрос о замкнутости $\text{Th}-\text{U}-\text{Pb}$ системы минерала остается открытым, и нельзя исключить факт его вторичных преобразований.

Точечные датировки заангарского монацита дают значения в интервале от 742 до 823 млн. лет при относительной погрешности измерения Th , U , Pb в 5, 1 и 3 отн. %; гетерогенности по возрасту у зерен монацита не выявлено. Дисперсия содержаний U , Th , Pb по зернам незначительна, вследствие чего изохронные датировки удается выполнить лишь со значительной (на уровне 60–100 млн. лет) погрешностью; значения изохронного возраста лежат в интервале 762–792 млн. лет (рис. 7.5); при этом минимальная погрешность характерна для средне-взвешенного значения VI, оцененного на $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$ -диаграмме (см. табл. 7.1).

Изотопные данные по возрасту заангарских гнейсов нам неизвестны. Цирконы из гранитоидов Тейского комплекса указывают на возраст метаморфических событий в интервале 880–864 млн. лет (Vernikovsky et al., 2007); данные $\text{Ar}-\text{Ar}$ -возраста биотитов из изученных метапеллитов свидетельствуют о том, что главная стадия метаморфизма пород происходила не ранее 848–851 млн. лет (Лиханов и др., 2007). Меньшие значения возраста монацитов кислых гнейсов Заангарья и особенности их кристаллохимии могут быть связаны с вторичными преобразованиями минерала под влиянием более поздних термальных процессов на заключительной стадии становления гранитоидов Тейского комплекса.

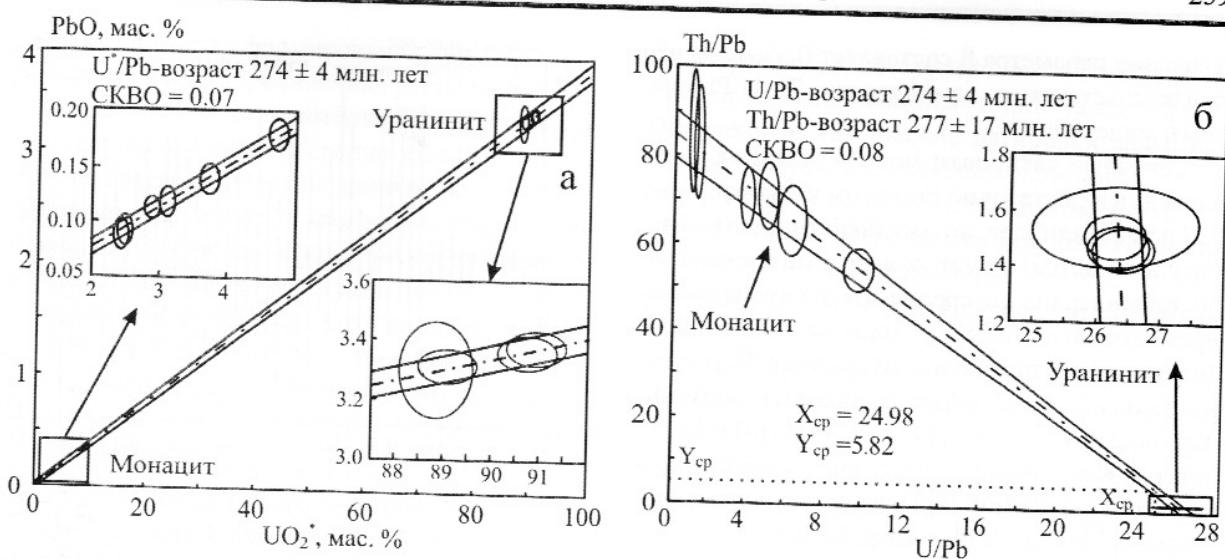


Рис. 7.6. Биминеральные UO_2^* - PbO - (а) и Th/Pb - U/Pb -данные (б) для уранинита и монацита из гранитоидов Первомайского массива

Fig. 7.6. UO_2^* vs. PbO data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for the bimimetal system of uraninite and monazite (sample M1-6, Pervomaisky massif, the Urals)

Монацит и уранинит гранитоидов Первомайского массива, Средний Урал. Сосуществующие монацит и уранинит (илл. 26) размером до 100 и 20 мкм, соответственно, слагают аксессорную вкрапленность в лейкогранитах массива; последние по своей петрологогеохимической характеристике приближаются к редкометальным гранитоидам. Оба минерала встречаются по всей матрице гранитоида, совместных срастаний не образуют. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава монацита и уранинита по данным для 6 и 4 точечных анализов, соответственно. С учетом кристаллохимических данных, изложенных в главе 2–3, можно предполагать высокую степень замкнутости Th-U-Pb системы минералов и корректность выполнения их химических датировок.

Точечные датировки зерен монацита дают значения от 266 до 284 млн. лет, а уранинита – от 273 до 275 млн. лет; гистограммы распределения возраста свидетельствуют о возрастной гомогенности минералов со средне-взвешенными значениями возраста II в 275 ± 23 ($\text{CKBO}=0.04$) и 274 ± 6 млн. лет ($\text{CKBO}=0.03$), соответственно. Использование изохронных подходов для их датировки некорректно вследствие малой дисперсии содержаний U и Th по зернам минералов. Учитывая синхронность формирования радиоактивных аксессорных мине-

ралов (уранинита и монацита) в первомайских гранитах, а также близость их средне-взвешенных значений точечного возраста II, представляется возможным использовать данную биминеральную систему для построения единых изохрон. Результаты, представленные на UO_2^* - PbO - и Th/Pb - U/Pb -диаграммах (рис. 7.6), свидетельствуют о корректности предложенного подхода: линии регрессии, полученные по всей совокупности точек для монацита и уранинита, близки к изохронам. U^*/Pb -возраст III составляет 274 ± 4 ($\text{CKBO}=0.07$), Th/Pb -возраст IV – 277 ± 17 , а U/Pb -возраст V – 274 ± 4 млн. лет ($\text{CKBO}=0.08$). Заметим, что при расчете возраста по биминеральным изохронам погрешности их определения существенно ниже по сравнению с таковыми для мономинеральных. Изотопные датировки минералов гранитоидов Первомайского массива нам не известны.

Монацит и уранинит из гранитов фундамента Ямала (скв. I Верхне-Реченской площади). Монацит из гранитов (скв. I, гл. 1748–2034 м) обычно тяготеет к скоплениям биотита и слагает хорошо образованные короткопризматические индивиды размером до 100 мкм по удлинению (илл. 4, 27). В табл. II (прил. I) приведены вариации состава монацита по данным для 30 микрозондовых анализов; зерна гетерогенны и имеют отчетливую зональность по Th.

Значение параметра β составляет 0.97–1.03, что свидетельствует о замкнутости Th-U-Pb-системы минерала.

Точечные датировки монацита В.-Реч. дают значения в достаточно широком интервале – от 237 до 286 млн. лет; но их статистическая обработка свидетельствует о возрастной гомогенности минерала со средне-взвешенным значением возраста II в 258 ± 11 млн. лет, СКВО=0.13. Значительная дисперсия содержания Th по зернам монацита позволяет выполнить изохронные построения. На $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ и $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$ -диаграммах точки удовлетворительно ложатся на линии регрессии, близкие к изохронам; значения Th^*/Pb - и Th/Pb -возраста III и IV составляют 249 ± 28 (СКВО=0.24) и 270 ± 20 млн. лет (СКВО=0.28), соответственно; при этом U/Pb -возраст V оценивается лишь качественно с погрешностью ± 118 млн. лет, что вполне закономерно для высокоториевого минерала. Th^*/Pb -изохона проходит практически через начало координат, т.е. содержание нерадиогенного Pb оценивается как пренебрежимо малое (менее 0.0009 мас. %), что ниже предела его обнаружения в данном монаците.

В верхне-речинских гранитах в лейстах биотита установлены отдельные индивиды уранинита, размером до 30 мкм, обычно кубического облика (илл. 31). Кроме того, он встречается в виде мелких включений в зернах монацита и сопутствующего ему ксенотима. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава

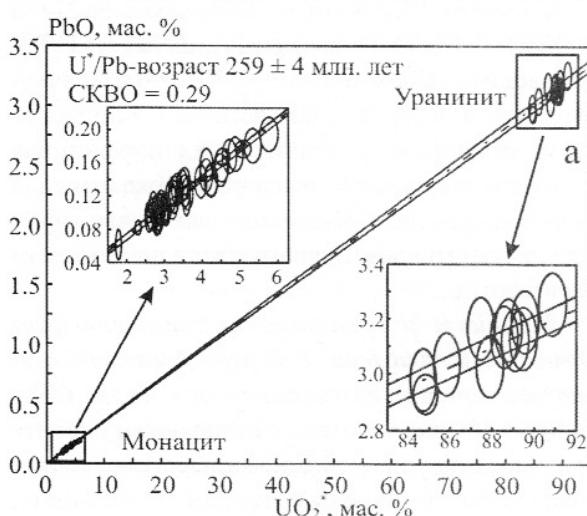


Рис. 7.8. Биминеральные UO_2^*-PbO - (а) и $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$ -данные (б) для уранинита и монацита из гранитов фундамента Ямала

Fig. 7.8. PbO vs. UO_2^* data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for the bimimetallic system of uraninite and monazite from Yamal basement

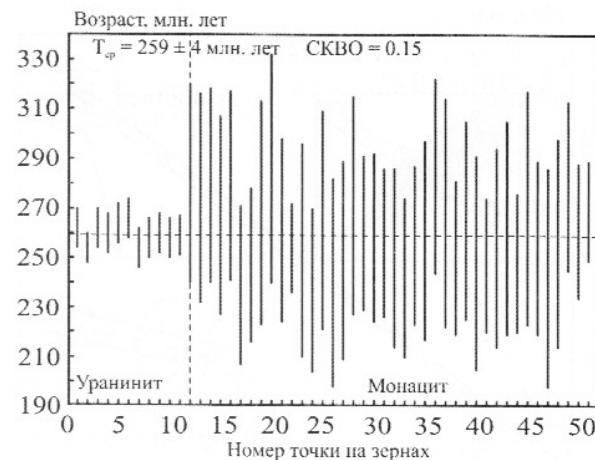


Рис. 7.7. Вариации значений точечного Th-U-Pb-возраста и их средне-взвешенная величина для 11 определений локального состава в уранините и 40 в монаците из гранитов фундамента Ямала

Fig. 7.7. The age and error values, the weighted mean value for 11 points of analysis in uraninite and 40 points of analysis in monazite from granites of Yamal basement

уранинита по данным для 11 точечных анализов. Согласно кристаллохимическим данным (глава 3) значительных вторичных преобразований уранинита не установлено. Его точечные датировки дают значения в интервале от 254 до 266 млн. лет со средне-взвешенной величиной возраста II в 259 ± 5 млн. лет (СКВО=0.26). Использование изохронных подходов для датировки уранинита некорректно вследствие малой дисперсии содержаний U и Th по зернам. Учи-

тывая близость формирования уранинита и монацита в верхнеречинских гранитах (их ассоциированность исключительно с лейстами биотита), а также близость средне-взвешенных значений возраста II, вычисленных по точечным анализам (см. рис. 7.7), нами выполнены биминералыные изохронные построения для системы уранинит-монацит. Результаты представлены на рис. 7.8; видно, что все точки по двум минералам ложатся на линии регрессии, близкие к изохронам; при этом U^*/Pb -возраст III составляет 259 ± 4 млн. лет ($CKBO=0.29$), а значения Th/Pb - и U/Pb -возраста IV и V – 260 ± 8 и 259 ± 4 млн. лет ($CKBO=0.33$). Полученные возрастные данные согласуются между собой и не противоречат имеющимся геологическим представлениям.

Монацит, уранинит, торит гранитоидов фундамента Западной Сибири (скв. 28р Восточно-Шебурской и скв. 10486 Окуневской площади). В гранитоидах скважины В-Шеб 28р (гл. 2528 м) обнаружены достаточно крупные акцессорные монациты (илл. 28) короткопризматического габитуса, размером около 100 мкм; в табл. II (прил. I) приведены вариации состава монацита по данным для 11 точечных анализов. Минерал обладает сложной зональностью. Кристаллохимические данные (глава 2) указывают на различие условий кристаллизации центральной части кристалла и его каймы и позволяют предполагать факт вторичных преобразований краевой части кристалла. Отметим, что параметр β для образца составляет 0.99–1.27; при датировании кристалла аналитические точки краевых областей со значениями $\beta > 1.05$ были отбракованы.

Точечные датировки В.-Шеб. монацита лежат в интервале от 242 до 274 млн. лет (средне-взвешенное значение возраста II – 255 ± 16 млн. лет, $CKBO=0.30$). Несмотря на то, что дисперсия содержаний U и Th по зерну монацита значительна, изохронные датировки удается выполнить лишь со значительными погрешностями, что связано с повышенной погрешностью определения содержания элементов вследствие относительно низкого времени накопления сигналов от них при микрозондовом анализе минерала (повышение последнего недопустимо из-за существенного выгорания поверхности зерна под пучком электронов). Th^*/Pb -возраст III составляет 275 ± 21 млн. лет ($CKBO=0.52$); средне-взвешенное значение VI по $Th/Pb-U/Pb$ -регрессии – 257 ± 10 млн. лет (Th/Pb - и U/Pb -возраст оцениваются лишь качественно).

Полученные химические датировки монацита не противоречат изотопным данным по ассоциирующим цирконам, для которых по точечным анализам с использованием ионного зонда SHRIMP-II получен конкордантный $U-Pb$ -возраст 277.5 ± 2.0 млн. лет (Иванов и др., 2010б).

В граносиенитах (скв. Оку 10486; гл. 1734 и 1744 м) обнаружены акцессорные уранинит (Хиллер, Ерохин, 2009) и торит; в табл. II прил. I приведены вариации их состава. Уранинит образует округлые зерна (илл. 2, 11, 32) до 40 мкм в диаметре в лейстах биотита. Они имеют отчетливые плеохроичные дворики, которые хорошо выделяются в слюдистой матрице. В крупных зернах фиксируется зональность; кристаллохимические данные (глава 3) свидетельствуют о высокой сохранности U-Th-Pb-системы уранинита и возможности проведения корректных возрастных определений на его основе. Точечные датировки минерала лежат в интервале от 298 до 310 млн. лет (средне-взвешенное значение возраста II составляет 303 ± 6 млн. лет); значения U^*/Pb и U/Pb -возраста III и VI – 303 ± 6 и 303 ± 24 млн. лет ($CKBO=0.53$ и 0.63); при этом содержание нерадиогенного Pb пренебрежимо мало.

Торит образует мелкие (до 10 мкм) хорошо окристаллизованные зерна (илл. 33) изометричного габитуса в кварцевой матрице. Как отмечалось выше, торит, в отличие от монацита, сильно подвержен радиационной деструкции (метамиктизации) и гидратации (илл. 9, 12), что может сильно нарушать замкнутость его Th-U-Pb-системы. Однако для торита Окуневской площади можно предполагать высокую степень сохранности структуры (глава 3). Точечные значения возраста торита лежат в интервале от 296 до 303 млн. лет (средне-взвешенное значение возраста II составляет 301 ± 11 млн. лет, $CKBO=0.01$); значения изохронного Th^*/Pb - и Th/Pb -возраста III и IV – 307 и 303 млн. лет ($CKBO=0.02$ и 0.03); содержание нерадиогенного Pb – на грани погрешности определения данного элемента. Видно, что химические датировки, выполненные для уранинита и торита, удовлетворительно согласуются как между собой, так и с изотопными $U-Pb$ -данными в 301.6 ± 3.6 млн. лет для цирконов из граносиенитов скв. 10486 (Иванов и др., 2010а).

Торианит золотоносных пород Карабашского гипербазитового массива. Минерал обнаружен в виде рассеянных мелких включений (илл. 34) размером до 10–15 мкм в золотоносных карбонатитоподобных породах в юго-западной части Карабашского гипербазитового массива. Торианит слагает изометричные округлые индивиды среди доломитовой матрицы; в табл. II (прил. I) приведены вариации состава минерала по данным для 9 точечных анализов.

Точечные датировки торианита лежат в интервале от 305 до 332 млн. лет со средне-взвешенным значением возраста II в 317 ± 8 млн. лет (СКВО=0.29). Наличие некоторой дисперсии содержания Th и U по зернам минерала позволяет использовать аналитические данные для изохронных построений. Установлено, что на $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ -диаграмме экспериментальные точки ложатся на линию регрессии, проходящую практически через начало координат; содержание нерадиогенного Pb, рассчитанное по пересечению линии регрессии с PbO-осью, сопоставимо с пределом его обнаружения в минерале. Однако Th^*/Pb -возраст III оценивается из угла наклона линии регрессии с недопустимо высокой погрешностью (321 ± 70 млн. лет, СКВО=0.88). Расчеты изохронного возраста IIIa с виртуальной точкой дают значение 316 ± 6 млн. лет (СКВО=0.77).

На $\text{Th}/\text{Pb}-\text{U}/\text{Pb}$ -диаграмме все аналитические точки группируются в ограниченной области около оси ординат, вследствие чего построение соответствующей изохроны и датировки минерала достаточно спорны. Оценка средне-взвешенного значения возраста VI по средним величинам X_{cp} и Y_{cp} дает 317 ± 7 млн. лет и удовлетворительно согласуется со средне-взвешенным значением возраста II, определенного по точечным содержаниям U, Th, Pb. По-видимому, приведенную величину можно принять за достаточно корректную оценку возраста торианита. Изотопные данные по возрасту золотоносных карбонатных пород Карабашского массива нам неизвестны. Можно предполагать, что формирование торианита в карбонатных породах связано с коллизионной стадией развития Сысертско-Ильменогорского блока в интервале 320–360 млн. лет, во время которой проходили процессы метаморфизма с основным этапом около 350 млн. лет (Echtler et al., 2007 и др.).

Уранинит и коффинит гранитных пегматитов Липовского жильного поля. Изучены акцессорные зерна уранинита (илл. 33, а) размером до 20–25 мкм и мелкие индивиды коффинита (илл. 33, б) размером до 5–10 мкм в закономерных сростках циркона с ксенотитом из матрицы редкометального гранитного пегматита Липовского никелевого месторождения (Ерохин и др., 2010). В табл. II (прил. I) приведены вариации состава уранинита и коффинита по данным для 6 и 4 точечных анализов, соответственно. Полученные кристаллохимические данные (глава 3) указывают на возможность корректных датировок с использованием данного уранинита.

Точечные датировки уранинита лежат в интервале от 263 до 267 со средне-взвешенным значением возраста II в 269 ± 7 млн. лет. Для коффинита получен более широкий интервал датировок – от 265 до 271 со средне-взвешенным значением II в 269 ± 7 млн. лет, что в целом, удовлетворительно согласуется с датировками уранинита и допускает использование изохронного подхода для всей совокупности данных по двум минералам. Значения биминерального изохронного U^*/Pb - и U/Pb -возраста III и V, полученные для системы из двух минералов уранинита и коффинита, составляют 269 ± 5 и 296 ± 24 млн. лет. Изотопные данные по возрасту пегматитов Липовского никелевого месторождения малочисленны; известны лишь K-Ag-датировки слюд, которые охватывают достаточно широкий интервал времени от 300 до 250 млн. лет (даные В.Н. Смирнова).

Уранинит кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского месторождения. Уранинит слагает мелкую вкрапленность в кварц-сульфидных жилах и вмещающих метасоматитах Cu-Co-Au месторождения, залегающего среди девонских вулканогенно-осадочных пород. Обычно встречается в виде включений до 5–10 мкм (илл. 36) в матрице магнетита, реже ассоциирует с пиритом и халькопиритом. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава уранинита по данным для 20 точечных анализов. Анализ кристаллохимических данных (глава 3) указывает на высокую степень преобразованности исследуемых зерен.

Точечные датировки уранинита дают значения в интервале от 350 до 382 млн. лет со

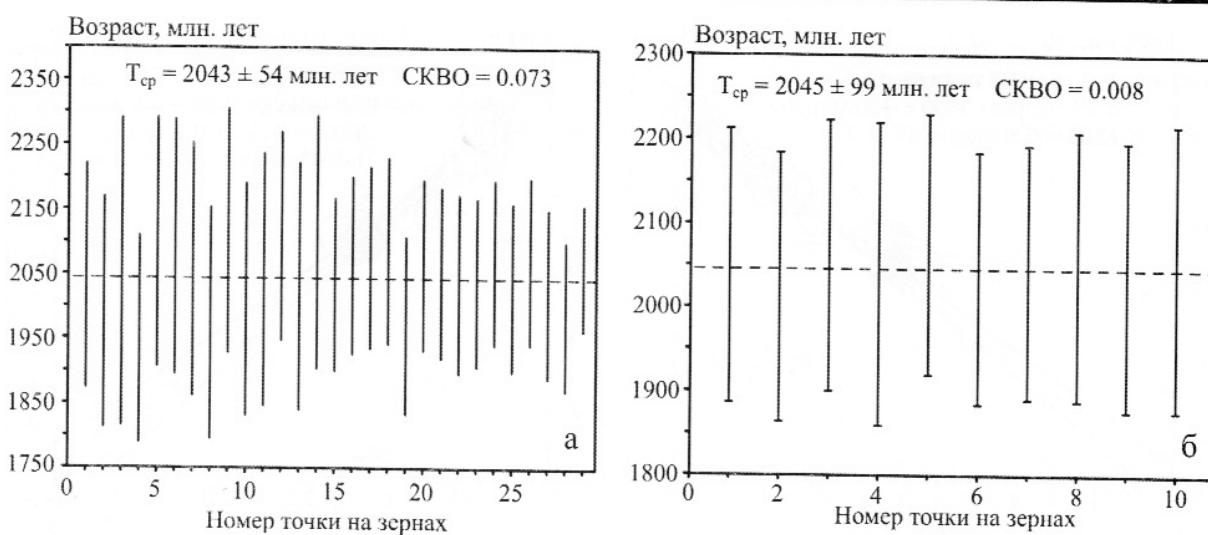


Рис. 7.9. Вариации значений точечного возраста для 29 определений локального состава монацита 700а (а) и 10 монацита 8240 (б)

Fig. 7.9. The age and error values in 29 points of analysis for monazite 700a (a) and in 10 points of analysis for monazite 8240 (b)

средне-взвешенной величиной возраста II в 371 ± 9 млн. лет ($\text{СКВО}=0.14$). Проведение корректирующих изохронных построений невозможно вследствие малой дисперсии содержаний Th и U в зернах. Полученные возрастные данные носят предварительный характер и требуют дополнительных исследований. Отметим, что имеющиеся в литературе K-Ag и U-Pb-изотопные данные по Пышминско-Ключевскому месторождению достаточно противоречивы и охватывают интервал от 382 до 223 млн. лет.

Монацит метаморфических пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива. Исследованы монациты, представляющие две пробы 700а и 8240 – кордирит-силлиманит-гранатовый гнейс и гранат-мусковит-силлиманитовый сланец, удаленные друг от друга на расстояние в 300 км. Зерно монацита 700а – крупное, удлиненное с размером 50×50 мкм; зерно монацита 8240 – также удлиненное с размером 50×10 мкм. Элементное картирование зерен в рентгеновских лучах Y, U, Pb, Th и во вторичных электронах представлено на илл. 29, 30. В табл. II (прил. I) приведены вариации состава зерен монацита 700а и 8240 по данным для 29 и 12 точечных анализов, соответственно. Для монацита 700а отмечено выраженное зональное строение, выделяются высокотриасовые зоны (илл. 29). Анализ кристаллохи-

мических данных (глава 3) указывает на достаточно высокую степень сохранности исследуемых зерен.

Точечные датировки монацита 700а дают значения в интервале от 1950 до 2116 млн. лет со средне-взвешенной величиной возраста II в 2043 ± 54 млн. лет ($\text{СКВО}=0.07$) (см. табл. 7.1 и рис. 7.9), причем полихронности для высокотриасовых зон не выявлено: значения точечного возраста лежат в пределах погрешности измерений. Наличие для зерна монацита 700а значимой дисперсии содержаний Th и U позволяет выполнить изохронные построения. На Th*-Pb-диаграмме экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на изохрону (рис. 7.10, а), проходящую практически через начало координат; содержание нерадиогенного Pb (0.002 %) близко к пределу его обнаружения в минерале; Th*/Pb-возраст II оценивается в 2044 ± 151 млн. лет ($\text{СКВО}=0.30$). На Th/Pb-U/Pb-диаграмме (рис. 7.10, б) аналитические точки группируются в двух областях – около оси ординат и в центральной части диаграммы, вследствие чего построение изохроны и оценка значений возраста представляются вполне корректными; значения Th/Pb- и U/Pb-возраста IV и V составляют 2054 ± 90 и 2023 ± 143 млн. лет ($\text{СКВО}=0.18$), а средне-взвешенное значение возраста VI – 2042 ± 27 млн. лет.

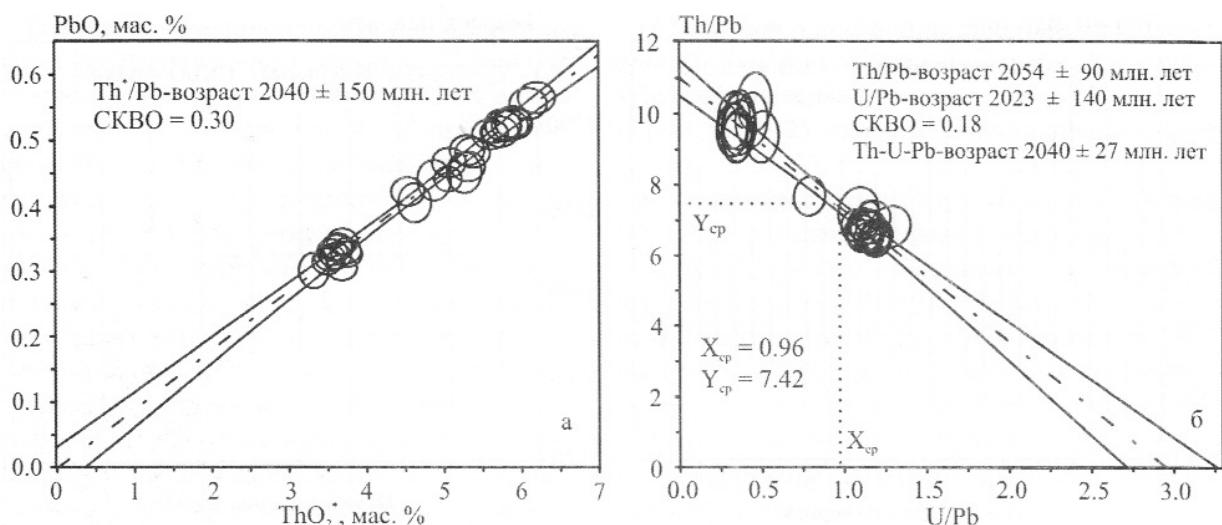


Рис. 7.10. ThO_2^* -PbO – (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для монацита 700а

Fig. 7.10. ThO_2^* vs. PbO data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for monazite 700a

По-видимому, величину в 2020–2050 млн. лет можно принять за достаточно корректную оценку возраста монацита 700а.

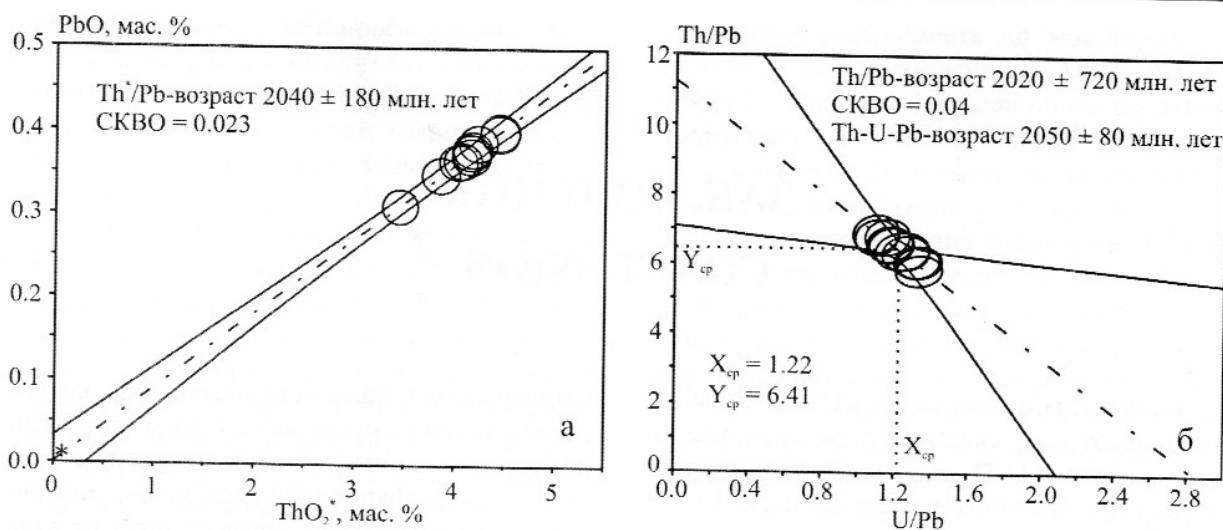
Точечные датировки монацита 8240 дают значения в интервале от 2024 до 2074 млн. лет со средневзвешенной величиной возраста II в 2045 ± 99 млн. лет (СКВО=0.01) (см. табл. 7.1 и рис. 7.11). Дисперсия содержаний Th и U в зерне незначительна* (рис. 7.11); введение на Th*-Pb-диаграмме виртуальной точки с координатами, равными абсолютной погрешности определения элементов, позволяет оценить Th*/Pb-возраст Шав в 2040 ± 180 млн. лет (СКВО=0.02). Представляется, что величину в 2030–2050 млн. лет можно принять за достаточно корректную оценку возраста зерна монацита 8240.

Полученные данные позволяют высказать некоторые предположения о возрасте метаморфизма пород воронцовской серии. Аксессорный монацит формировался во время метаморического события 2042–2046 млн. лет, что согласуется с геологической историей в палеопротерозое на границе Сарматии и Волгоураллии. Факт близких значений возраста для монацитов 700а и 8240 из пород, достаточно удаленных друг от друга, свидетельствует об их надежности. Накопление мощных толщ терригенных осадков воронцовской серии происходило в интервале 2100–2150 млн. лет (Савко

и др., 2011 в печати; Бибикова и др., 2009); после формирования этих пород в период 2060–2100 млн. лет происходило внедрение магматических масс ультраосновного и основного состава (Чернышов и др., 1990).

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. На основе усовершенствованной методики микрозондового анализа выполнены исследования локального состава и проведено химическое датирование U-Th-содержащих минералов – уранинита, торита, торианита, коффинита и монацита из ряда уральских и сибирских геологических объектов. Для повышения корректности возрастных определений выполнен сопоставительный анализ значений точечного возраста, полученных по локальному содержанию Th, U и Pb, с данными трех изохронных Th*/Pb-, Th/Pb- и U/Pb-методов расчета, основанных на определении возраста регрессионным методом по всей совокупности аналитических точек. На ряде примеров продемонстрировано, что детальное исследование текстуры микрокристаллов, их состава, композиционной гетерогенности, особенностей изоморфизма ионов U и Th является необходимым этапом, предваряющим химическое датирование и позволяющим сделать заключение оmono- или полихронности зерен минералов (сходстве или различии условий и времени кристаллизации

* Значения изохронного Th/Pb и U/Pb-возраста IV и V оцениваются лишь чисто качественно с достаточно высокой погрешностью и нами не рассматриваются; при этом средне-взвешенное значение возраста VI оценивается в 2047 ± 80 млн. лет (см. табл. 7.1) и согласуется с приведенной выше Th*/Pb-датировкой III.

Рис. 7.11. ThO_2^* -PbO- (а) и Th/Pb-U/Pb-данные (б) для монацита 8240Fig. 7.11. ThO_2^* vs. PbO data (a) and Th/Pb vs. U/Pb data (b) for monazite 8240

их различных зон, о возможных искажениях и переустановке U-Th-Pb-системы) с отбраковкой части аналитических данных. Полученные химические датировки минералов, в том числе

и биминеральные сопоставлены с известными изотопными данными, отмечено удовлетворительное согласие результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ CONCLUSION

Материалы, изложенные в настоящей работе, расширяют круг сведений о физико-химических свойствах U-Th-содержащих минералов – монацитов, уранинитов, торианитов, коффинитов, цирконов из ряда геологических объектов Урала и Сибири – магматических, метаморфических и других типов пород. Основу исследованной коллекции составили кристаллы монацитов из пегматитов Ильменских гор (Южный Урал) и Адуйского гранитного массива (Средний Урал), из гнейсов и гранулитов Тараташского комплекса (Урал), из гнейсов Заангарья Енисейского кряжа, из гранитоидов Первомайского, Джабыкского массива (Урал) и фундамента Западной Сибири и Ямала, из карбонатитоподобных пород Карабашского гипербазитового массива (Южный Урал), из пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал), из кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского медно-cobальт-золоторудного месторождения (Средний Урал) и из метатерригенных пород Восточно-Воронежской провинции Воронежского кристаллического массива.

В основе исследования – микрозондовый метод анализ локального элементного состава минералов-геохронометров с углубленным вниманием к оценкам содержания U, Th и Pb. Кроме того в работе использовался ряд методов спектроскопии твердого тела – рамановская микроспектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная и эмиссионная спектроскопия и рентгенография; кратко освещены вопросы, связанные с приложением этих методик к исследованию разупорядочения минералов-геохронометров. Сущность и возможности использования этих достаточно специализированных методов и подходов еще малоизвестны среди специалистов по материаловедению минералов-геохронометров. Вследствие этого авторы ставили перед собой задачу по отработке приемов работы

с минералами и ознакомлению широких кругов специалистов-геохронологов с возможностями применения данных методик к изучению процессов авторадиационной деструкции минералов-геохронометров на примере проб из ряда эталонных геологических объектов Урала.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

1. На основе анализа публикаций в области химического датирования U-Th-содержащих минералов сформулированы три основные группы проблем в этой области: первая связана с развитием методов микрозондового анализа (его аппаратурной реализацией, выбором стандартов и др.) и совершенствованием процедуры химического датирования минералов; вторая – с анализом фундаментальных вопросов материаловедения природных оксидных, силикатных и фосфатных минералов-геохронометров, включающих экспериментальное и теоретическое исследование на микро- и наноуровне их кристаллохимии и физики радиационно-термических эффектов как основы для обоснования и геологической интерпретации датировок; третья – с выполнением систематических прикладных работ по химическому микрозондовому датированию U-Th-содержащих минералов из различных геологических объектов Урала и Сибири.

2. Рассмотрены вопросы геохронологической изученности геологических объектов Урала; обоснован вывод об актуальности проведения работ в новом для уральских объектов направлении – химической геохронологии; кратко рассмотрены вопросы геологии этих объектов, приведен анализ петрологических, геохимических и изотопных геохронологических данных по пегматитам Ильменских гор и «самоцветной полосе» восточного склона Среднего Урала, верхнепалеозойским гранитоидам, Ильмено-

Вишневогорскому метаморфическому комплексу, интрузивным комплексам кристаллического фундамента Западной Сибири, метасоматическим породам и рудам Пышминско-Ключевского, Шабровского тальк-магнезитового месторождения и др.

3. Рассмотрена методика микрозондового анализа U-Th-содержащих минералов, включающая получение и анализ энергодисперсионных спектров, BSE-изображений минералов, а также карт распределения элементов; качественный и количественный анализ состава минералов с выбором аналитических линий, CO₂, условий измерения, учетом фона, коррекцией содержания и наложения пиков, с выбором времени измерения элементов и оценкой погрешности их определения. Аналитическая методика опробована на минералах – монаците, уранините, торите, торианите и коффините; показано, что использование методики позволяет снизить погрешности определения содержания элементов U, Th, Pb и повысить воспроизводимость данных при их микрозондовом анализе.

4. Выполнено исследование кристаллохимии, радиационного разупорядочения и проблемы замкнутости U-Th-Pb-системы монацитов, уранинита, торита, торианита, коффинита и циркона на примере проб из ряда геологических объектов Урала и Сибири. Показано, что изучение состава, зональности, изоморфизма и спектроскопических свойств минералов – необходимые этапы, предшествующие химическому датированию минерала и создающие некую эмпирическую основу для выявления возрастной гетерогенности (полихронности) зерен; в ряде случаев они позволяют также констатировать факт его вторичных преобразований.

5. Проведено компьютерное моделирование атомной и электронной структуры U-Th-содержащих минералов, выполнены расчеты степени их радиационного повреждения неэмпирическим спин-поляризованным нерелятивистским методом Ха-дискретного варьирования и методами полуэмпирического структурного моделирования.

6. Проведено обоснование новых подходов и совершенствование обсчета аналитических геохронологических данных на основе исследования временной эволюции модельной U-Th-Pb-системы: разработана методология и созданы программные продукты для выполнения вычис-

лительного эксперимента по моделированию системы и расчета значений ее Th-Pb- и U-Pb-возраста; выполнен большой объем расчетных экспериментов, моделирующих датирование минералов; изучено влияние на датировку различных параметров конкордантной системы (U-Th-состава, соотношения содержаний U и Th, возраста, дисперсии содержаний U и Th, статистики выборки данных, погрешности определения элементов), а также наличия нерадиогенного Pb и потерь радиогенного, суперпозиции нескольких разновозрастных данных; предложены рекомендации для повышения объективности анализа с возможностью отбраковки недостоверных результатов, сформулированы условия, при которых могут быть получены корректные возрастные определения.

7. На основе усовершенствованной методики микрозондового анализа выполнены исследования локального состава и проведены химические датировки U-Th-содержащих минералов сосуществующих уранинита, торита, торианита, коффинита и монацита из ряда уральских и сибирских геологических объектов. Для повышения корректности возрастных определений проведено сопоставление значений точечного возраста, полученных по локальному содержанию Th, U и Pb, с данными трех изохронных Th²³²/Pb-, Th/Pb- и U/Pb-методов расчета, основанных на определении возраста регрессионным методом по всей совокупности аналитических точек. Показано, что детальное исследование текстуры микрокристаллов, их состава, химической гетерогенности, особенностей изоморфизма ионов U и Th является необходимым этапом химического датирования, позволяющим делать предварительные заключения о сходстве или различии условий и времени кристаллизации различных зон минерала, о возможных искажениях (перестановке) его U-Th-Pb-системы под действием внешних воздействий с возможной отбраковкой части аналитических данных для повышения корректности определения возраста. Полученные химические датировки минералов, в том числе и биминеральные сопоставлены с известными изотопными данными, отмечено удовлетворительное согласие результатов двух методик.

8. Метод химического датирования, ставший в настоящее время уже классическим, и сегодня не утратил своей привлекательности на фоне

широко используемых изотопных подходов. Это связано как с использованием современных микророндов высокой чувствительности для анализа минералов, так и сопоставительных схем расчета химического возраста, в том числе и изохронного для нескольких минералов с существенно различным U-Th-составом на основе использования современных программных продуктов, а также детального анализа кристаллохимических особенностей зерен и степени сохранности их U-Th-Pb-системы. Основные достоинства метода – экспрессность, высокая локальность, низкая стоимость единичного анализа минерала очевидны.

Достаточно перспективным представляется его использование для датирования монацитов и ряда других минералов из молодых (с возрастом 100 млн. лет и ниже) пород альпийской складчатости. Актуальны работы по корректному датированию древних минералов с низким содержанием U и Th, таких как ксенотит, циркон и др., при этом важным представляется прогнозирование процесса их авторадиационной деструкции и возможных U-Th-Pb-потерь на основе экспериментальных и теоретических исследований их кристаллохимии и спектроскопических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

LITERATURE

- Азовская О.Б., Зинькова Е.А., Левин В.Я.** Монацитовая минерализация юго-западной части Сысертского блока (Средний Урал). Минералогия Урала-2007 // Материалы V Всероссийского совещания. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 99–102.
- Андреичев В.Л., Ронкин Ю.Л., Серов П.А., Лепихина О.П., Литвиненко А.Ф.** Новые данные о докембрийском возрасте эклогитов Марункеу (Полярный Урал) // Доклады АН, 2007. Т. 413. № 4. С. 503–506.
- Андросенко П.А., Белоусов В.И., Коньков А.В., Царина А.Г.** Современный статус комплекса программ BRAND // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов, 2006. Вып. 1. С. 74–84.
- Анималу А.** Квантовая теория кристаллических твердых тел. М.: Мир, 1981. 574 с.
- Белов В.В.** Монацит из района Вишневых гор // Записки ВМО, 1937. Ч. 66. № 4. С. 648–650.
- Бибикова Е.В., Богданова С.В., Постников А.В., Попова Л.П. и др.** Зона сочленения Сарматии и Волго-Уралы: изотопно-геохронологическая характеристика супракрустальных пород и гранитоидов // Стратиграфия и геологическая корреляция, 2009. № 6. С. 3–16.
- Богомолова Л.К.** Жильное поле Ильменских гор // Путеводитель геологической экскурсии Вишневые горы – Карабаш – Ильменские горы, 1961. С. 42–54.
- Брандон Д., Каплан У.** Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
- Быковский Ю.А., Неволин В.Н.** Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.
- Вахрушева Н.В., Шагалов Е.С., Ерохин Ю.В., Суставов С.Г.** Монацит-(Се) из гранитных пегматитов жилы Южная (Адуйское пегматитовое поле) // Вестник УрО РМО, Екатеринбург: УГГГА, 2004. № 3. С. 5–9.
- Вертушков Г.Н.** Мурзинско-Адуйские пегматитовые копи // Минералогия Урала, 1954. Т. 1. С. 116–135.
- Вест А.** Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
- Вертц Дж., Болтон Дж.** Теория и практические применения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
- Виноградов В.И., Щербаков С.А., Горожанин В.М., Гольцман Ю.В., Буякайте М.И.** Возраст метаморфитов Восточно-уральского поднятия: Sm-Nd и Rb-Sr-изотопное датирование // Доклады АН, 2000. Т. 371. № 6. С. 784–787.
- Владимирова М.Е.** Возраст минералов Ильменских гор по радиоактивным данным // Труды Радиевого ин-та АН СССР, 1957. Вып. 5. С. 139–166.
- Вотяков С.Л., Адамович Н.Н., Главатских С.П.** Особенности лазерной ablации минералов как основа для разработки методики их локального химического анализа // Ежегодник-2009. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2010. Вып 157. С. 310–316.
- Вотяков С.Л., Быков В.Н., Борисов Д.Р., Кориневская Г.Г., Краснобаев А.А.** О влиянии метамиктного состояния цирконов на их колебательные спектры, лазеро- и рентгенолюминесценцию // Уральский минералогический сборник. Миасс, 2000. № 10. С. 201–212.
- Вотяков С.Л., Быков В.Н., Борисов Д.Р., Уйманова Е.Ю., Краснобаев А.А.** О влиянии метамиктного состояния цирконов на их колебательные спектры лазеро- и рентгенолюминесценции // Уральский минералогический сборник. Миасс, 1995. № 4. С. 65–72.
- Вотяков С.Л., Иванов И.П., Краснобаев А.А., Крохалев В.Ю., Коржинская В.С.** Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. Матер., 1986. Т. 22. С. 281–286.
- Вотяков С.Л., Иванов К.С., Хиллер В.В., Бочкарев В.С., Ерохин Ю.В.** Химическое микрозондование Th-U-Pb датирование монацита и уранита из гранитов фундамента Ямала // Доклады АН, 2011б. Т. 439. № 2. С. 244–247.
- Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Поротников А.В., Щапова Ю.В.** О погрешности определения возраста и воспроизводимости данных при химическом датировании минералов-концентраторов радиоактивных элементов // Ежегодник-2009. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2010б. Вып. 157. С. 300–320.

Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В. Особенности состава и химическое микрозондовое датирование U-Th-содержащих минералов. Часть 1. Монациты ряда геологических объектов Урала и Сибири // Записки РМО, 2012. Принято в печать.

Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В. Моделирование временной эволюции U-Th-Pb-системы как основа для химического микрозондового датирования минералов-концентраторов урана и тория // Доклады АН, 2011а. Т. 437. № 4. С. 526–529.

Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В. Химическое электронно-зондовое датирование минералов-концентраторов радиоактивных элементов: методические аспекты // Литосфера, 2010а. № 4. С. 94–115.

Гафт М.Л., Рогожин А.А., Рассолов В.А., Жукова В.А. Многоцентровый характер желтой фотолюминесценции циркона // Минералогический журнал, 1987. Т. 9. № 6. С. 63–67.

Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е., Кондратьева В.В., Косой А.Л., Лесюк Г.И., Рождественская И.В., Строганов Е.В., Филатов С.К., Франк-Каменецкая О.В. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 399 с.

Герасимов В.Ю., Савко К.А. Геоспидометрия и температурная эволюция гранат-кордиеритовых метапелитов Воронежского кристаллического массива // Петрология, 1995. Т. 3. № 6. С. 563–577.

Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. М.: РИЦ ВИМС «Минеральное сырье». 2001. 316 с.

Грабежев А.И., Краснобаев А.А. U-Pb возраст и изотопно-геохимическая характеристика Томинско-Березняковского рудного поля (Южный Урал) // Литосфера, 2009. № 2. С. 14–27.

Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.

Дунаев В.А., Краснобаев А.А. Об абсолютном возрасте пород Ильменских гор // Ильменогорский комплекс магматических и метаморфических пород, 1971. С. 148–157.

Емлин Э.Ф., Вахрушева Н.В., Кайнов В.И. Самоцветная полоса Урала. Режевской природно-минералогический заказник. Путеводитель. Екатеринбург–Реж, 2002. 160 с.

Еремин Н.Н., Урусов В.С. Разработка и усовершенствование методов атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения // Сборник «Проблемы кристаллологии». М.: ГЕОС, 2009. Вып. 6. С. 29–83.

Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. Выбор сверхячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла, 2008. Т. 34. № 1. С. 9–18.

Еремин Н.Н., Урусов В.С. Разработка и усовершенствование методов атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения // Проблемы кристаллографии. Вып. 6. М.: ГЕОС, 2009. С. 29–83.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В. Торианит из золотоносных карбонатных пород Карабашского гипербазитового массива // Уральская минералогическая школа – 2009. Материалы Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2009а. С. 98–100.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В. Монацит из слюдитов Шабровского рудного поля // Онтогенез минералов и её значение для решения геологических прикладных и научных задач. Годичное собрание РМО. СПб: СПбГГИ, 2009б. С. 213–215.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Захаров А.В. Уранинит и коффинит из гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал) // Вестник УрО РМО. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010а. № 7. С. 58–64.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Иванов К.С. Торит из гранитоидов фундамента Западной Сибири // Тезисы докладов XI Съезда РМО. СПб: СПбГГИ, 2010б. С. 105–107.

Еськова Е.М. К геохимии Nb и Ta в массивах нефелиновых сиенитов Вишневых гор // Геохимия, 1959. № 2. С. 130–139.

Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л., Матуков Д.И. Новые U–Pb (SHRIMP-II) – данные по циркону из щелочных тылайтов Косьвинского камня: изотопный возраст горячего меланжа Платиноносного пояса Урала // Доклады АН, 2008. Т. 423. № 2. С. 243–247.

Заварицкий А.Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. М.: Изд. Главн. Управл. по заповедникам. 1939. 318 с.

Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон – коффинит по данным полумпирического атомистического моделирования // Ежегодник-2008. Труды ИГГ УрО РАН, 2009. Вып. 156. С. 303–311.

Засепин А.Ф., Кортов В.С., Щапова Ю.В. Электронная структура стеклообразных фосфатов со сложным строением кислородной подрешетки // ФТТ, 1997. № 8. С. 1366–1372.

- Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Литндгрен И., Линдберг Б.** Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 494 с.
- Иванов В.Ю., Шлыгин Е.С., Пустоваров В.А., Мазуренко В.В., Чепкасова А.В., Шульгин Б.В.** Собственная люминесценция редкоземельных силикатов // ФТГ, 2008. № 9. С. 1628–1684.
- Иванов К.С.** Основные черты геологической истории (1.6–0.2 млрд. лет) и строения Урала. Диссертация доктора геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1998. 252 с.
- Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Федоров Ю.Н., Хиллер В.В., Пономарев В.С.** Изотопное и химическое U-Pb-датирование гранитоидов Западно-Сибирского мегабассейна // Доклады АН, 2010а. Т. 433. № 5. С. 671–674.
- Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В.** Возраст гранитоидов фундамента Восточно-Шебурской площади (Западная Сибирь) // Уральская минералогическая школа – 2010. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010б. С. 76–79.
- Ивановский А.Л., Швейкин Г.П.** Квантовая химия в материаловедении. Неметаллические тугоплавкие соединения и неметаллическая керамика. Екатеринбург: Изд-во Екатеринбург, 2000. 179 с.
- Келли Б.** Радиационное повреждение твердых тел. М.: Атомиздат, 1970. 240 с.
- Клява Я.Г.** ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зиннатне, 1988. 320 с.
- Конилов А.Н., Романенко И.М., Филиппов М.Н., Петров Д.Б.** Возможности геохронологии монацитов Th-U-Pb методом по данным рентгеноспектрального микроанализа // Тезисы докладов Всероссийской конференции Аналитика России-2004. Москва, 2004. С. 265–266.
- Кориш Е.Х.** U-Th-Pb датирование монацитов из чёрных сланцев КМА (Курская магнитная аномалия) по результатам рентгеноспектрального микронализма // Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар: КГУ, 2008. С. 156.
- Кориш Е.Х., Пильгин С.М.** Редкоземельные фосфаты, силикаты, карбонаты в высокоуглеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) и датирование возраста метаморфизма по монацитам «In situ» // Материалы XIII международного научного симпозиума «Проблемы геологии и освоения недр». Томск, 2009. С. 73–75.
- Коровко А.В., Калеганов Б.А.** Новые данные по абсолютному возрасту интрузивных пород Мурзинской и Режевской зон (Средний Урал) // Ежегодник-1988. Свердловск: ИГГ УрО АН СССР, 1989. С. 112–113.
- Краснобаев А.А.** Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.
- Краснобаев А.А., Беа Ф., Ферштатер Г.Б., Монтеро П.** Полихронность цирконов габброидов Платиноносного пояса Урала и проблема докембрия Тагильского мегасинклиниория // Доклады АН, 2007. Т. 413. № 6. С. 785–790.
- Краснобаев А.А., Беа Ф., Ферштатер Г.Б., Монтеро П.** Цирконовая геохронология Мурзинского метаморфического комплекса (Средний Урал) // Доклады АН, 2005. Т. 404. № 3. С. 407–410.
- Краснобаев А.А., Беа Ф., Ферштатер Г.Б., Монтеро П.** Цирконы и проблема докембра в Главном гранитном поясе Урала (Кожубаевский метаморфический комплекс) // Доклады АН, 2006. Т. 408. № 3. С. 370–374.
- Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я.** Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Ларионов А.Н., Нехорошева А.Г., Бережная Н.Г.** Полигеннополихронная цирконология и проблема возраста Барангуловского габброгранитного комплекса // Доклады АН, 2007. Т. 416. № 2. С. 241–246.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Родионов Н.В., Нехорошева А.Г., Кисеева К.Н.** Ахмеровский гранитный массив – представитель мезопротерозойского интрузивного магматизма на Южном Урале // Доклады АН, 2008. Т. 418. № 2. С. 241–246.
- Краснобаев А.А., Кузнецов Г.П., Давыдов В.А.** Возраст и происхождение гнейсов Челябинского комплекса // Доклады АН, 1998. Т. 360. № 3. С. 386–389.
- Краснобаев А.А., Русин А.И., Русин И.А.** Цирконология перцолитов (массив Узянский Крака, Южный Урал) // Доклады АН, 2009. Т. 425. № 5. С. 656–659.
- Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Беа Ф., Монтеро П.** Полигенные цирконы Адуйского батолита (Средний Урал) // Доклады АН, 2006. Т. 410. № 2. С. 244–250.
- Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Бушарина С.В.** Цирконология дунитов Южного Урала (Сахаринский, Восточно-Хабаринский массивы) // Доклады АН, 2009. Т. 426. № 4. С. 523–527.
- Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Степанов А.И., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П.** Петрология и рубидий-стронциевая геохронология Бердяушского массива рапакиви (южный Урал) // Известия АН СССР. Серия геологическая, 1981. № 1. С. 21–37.
- Краснобаев А.А., Чередниченко Н.В.** Цирконо-вая геохронология метаморфических пород Мариновского комплекса (Южный Урал) // Доклады АН, 2005. Т. 404. № 4. С. 532–536.

Краснобаев А.А., Чувашов Б.И., Бушарина С.В. Цирконология гранит-порфиров восточного склона Среднего Урала // Доклады АН, 2008. Т. 422. № 3. С. 354–358.

Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 408 с.

Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Маслов А.В. Sr-изотопная характеристика и Pb-Pb-возраст известняков бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал) // Доклады АН, 2003. Т. 391. № 6. С. 794–798.

Куклин Н.В., Бондарева Т.И., Мусатова Э.И. Результаты обобщения геологических материалов по месторождениям цветных и редких металлов Урала. Ч. VIII. Редкие металлы (Be, Li, Rb, Cs, Nb, Ta, Zr, TR). Свердловск: УГУ, 1956.

Куклин Н.В., Бондарева Т.К., Олерская Р.С., Сазонов В.Н. Карта пегматитовых полей (гранитного типа) Урала в масштабе 1:1000000 (на территории деятельности Уральского геологического управления). Свердловск: УГУ, 1960.

Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. М.: Наука, 1988. 175 с.

Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979. 296 с.

Ленниных В.И. Метаморфические комплексы западного склона Урала // Доордовская история Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 3–40.

Лиханов И.И., Козлов П.С., Полянский О.П., Попов Н.В., Ревердатто В.В., Травин А.В., Вершинин А.Е. Неопротерозойский возраст коллизионного метаморфизма в Заангарье Енисейского кряжа (по ^{40}Ar - ^{39}Ar данным) // Доклады АН, 2007. Т. 412. № 6. С. 799–803.

Лиханов И.И., Ревердатто В.В., Козлов П.С., Попов Н.П. Кианит-силлиманитовый метаморфизм докембрийских комплексов Заангарья Енисейского кряжа // Геология и геофизика, 2009. Т. 50. № 12. С. 1335–1356.

Львов Б.К. Петрология, минералогия и геохимия гранитоидов Кочкинского района (Ю. Урал). Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. 164 с.

Ляхович В.В. Аксессорные минералы горных пород. М.: Недра, 1979. 296 с.

Малич К.Н., Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л. Архейский U-Pb-изотопный возраст циркона дунитов Нижне-Тагильского массива (Платиноносный пояс Урала) // Доклады АН, 2009. Т. 427. № 1. С. 101–105.

Мурзин В.В. Типы золотого оруденения в альпинотипных гипербазитах Урала и проблемы их генезиса // Металлогенез древних и современных океанов – 2009. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 119–123.

Мурзин В.В., Варламов Д.А., Попов В.А., Ерохин Ю.В., Рахов Е.В. Минералого-геохимические особенности золото-редкометально-редкоземельной минерализации хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал) // Уральский минералогический сборник. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. № 13. С. 123–145.

Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. 347 с.

Осипова Т.А., Горожанин В.М., Гольцман Ю.В., Виноградов В.И., Буякайте М.И. Sm-Nd- и Rb-Sr-датирование высокобарических метагранитов в Восточно-Уральском поднятии (Южный Урал) // Доклады АН, 2006. Т. 406. № 4. С. 528–532.

Осипова Т.А., Каллистов Г.А., Травин А.В., Дриль С.И. Первые данные о мезозойских гранитоидах в составе Челябинского plutонита (Южный Урал) // Литосфера, 2010. № 4. С. 163–169.

Осипова Т.А., Тевелев Ал.В., Попов В.С., Беляцкий Б.В. Sm-Nd и Rb-Sr возраст габброидных пород в Джабыкском батолите (Южный Урал) // Доклады АН, 2008. Т. 418. № 5. С. 670–675.

Петров Г.А., Ронкин Ю.Л., Маегов В.И., Тристан Н.И., Маслов А.В., Пушкирев Е.В., Лепихина О.П. Новые данные о составе и возрасте комплексов основания Тагильской островодужной системы // Доклады АН, 2010. Т. 432. № 4. С. 499–505.

Петров Д.Б. Рентгеноспектральное определение тория, урана и свинца в акцессорных минералах // Автограф. дисс. канд. техн. наук. М.: ГГУ МИСИ, 2007. 22 с.

Пилигин С.М., Муханова А.А. U-Th-Pb датирование монацитов из метапелитовых гранулитов Воронежского кристаллического массива по результатам рентгеноспектрального микроанализа // Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар: КГУ, 2008. С. 171.

Поляков В.О., Баженова Л.Ф. К минералогии акцессорных редкоземельных фосфатов Ильменских гор // Минералогические исследования эндогенных месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. С. 37–43.

Попов В.А., Попова В.И. Минералогия пегматитов Ильменских гор. Минералогический альманах. Вып. 9. М.: Экост, 2006. 151 с.

Попов В.С., Беляцкий Б.В. Sm-Nd-возраст дунит-клинопироксенит-тылайтовой ассоциации Кытлымского массива, Платиноносный пояс Урала // Доклады АН, 2006. Т. 409. № 1. С. 104–109.

- Попов В.С., Богатов В.И., Журавлев Д.З.** Источники гранитных магм и формирование земной коры Среднего и Южного Урала: Sm-Nd и Rb-Sr изотопные данные // Петрология, 2002. Т. 10. № 4. С. 389–410.
- Попов В.С., Богатов В.И., Петрова А.Ю., Беляцкий Б.В.** Возраст и возможные источники гранитов Мурзинско-Адуйского блока, Средний Урал: Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные // Литосфера, 2003. № 4. С. 3–18.
- Попов В.С., Тевелев Ал.В., Беляцкий Б.В., Богатов В.И., Осипова Т.А.** Изотопный Rb-Sr возраст Неплюевского plutона и близлежащих интрузивных тел (Южный Урал) // Доклады АН, 2003. Т. 391. № 1. С. 89–94.
- Попова В.И., Губин В.А., Муфтахов В.А., Чурин Е.И.** Морфология, состав и парагенезисы монацита в пегматитах адуйского массива // Материалы V Всероссийского совещания. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 250–252.
- Попова В.И., Губин В.А., Попов В.А., Баженова Л.Ф.** К характеристике некоторых акцессорных минералов пегматитов Зенковского и Адуйского гранитных массивов // Материалы к минералогии рудных районов Урала. Свердловск: УрО РАН, 1988. С. 67–73.
- Попова В.И., Попов В.А., Канонеров А.А.** Мурзинка: Алабашское пегматитовое поле. Минералогический альманах. Т. 5. М.: Экост, 2002. 128 с.
- Попова В.И., Попов В.А., Поляков В.О., Щербакова Е.П.** Пегматиты Ильменских гор. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. 48 с.
- Попова В.И., Хиллер В.В., Ерохин Ю.В., Попов В.А.** Монациты поздних гранитных пегматитов Ильменских гор: химическое датирование возраста зонально-секториальных кристаллов // Новые данные о минералах. М., 2010. № 45. С. 72–78.
- Попова В.И., Чурин Е.И.** Зональность и секториальность состава монацита-(Ce) гранитных пегматитов Среднего и Южного Урала // Записки РМО, 2009. Ч. 138. Вып. 5. С. 77–90.
- Прибавкин С.В., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Пушкарев Е.В.** Возрастные отношения Шабровского гранитного массива и одноименного месторождения тальк-магнезитового камня: данные U-Pb и K-Ag-датирования // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Пермь: ПермГУ, 2010. Вып. 13. С. 149–154.
- Прибавкин С.В., Ронкин Ю.Л., Травин А.В., Пономарчук В.А.** Новые данные о возрасте лампроит-лампрофирового магматизма Урала // Доклады АН, 2007. Т. 412. № 5. С. 682–684.
- Пучков В.Н., Розен О.М., Журавлев Д.З., Бибикова Е.В.** Контаминация вулканитов силура Тагильской синформы докембрийскими цирконами // Доклады АН, 2006. Т. 411. № 6. С. 794–797.
- Пул Ч.** Техника ЭПР-спектроскопии. М.:Мир, 1970. 558 с.
- Рассказов С.В., Брандт С.Б., Брандт Н.С., Иванов А.В.** Радиоизотопная геология в задачах и примерах. Новосибирск: Гео, 2005. 268 с.
- Романенко И.М., Муханова А.А., Петров Д.Б., Конилов А.Н.** Методика датирования минералов горных пород и руд с помощью рентгеноспектрального микроанализа // Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар: КГУ, 2008. С. 175.
- Ронкин Ю.Л., Гражданкин Д.В., Маслов А.В., Мизнес Г.А., Матуков Д.И., Крупенин М.Т., Петров Г.А., Лепихина О.П., Корнилова А.Ю.** U-Pb (SHRIMP-II)-возраст цирконов из пепловых туфов чернокаменской свиты сывицкой серии венда (Средний Урал) // Доклады АН, 2006. Т. 411. № 3. С. 354–359.
- Ронкин Ю.Л., Маслов А.В., Казак А.П., Матуков Д.И., Лепихина О.П.** Граница нижнего и среднего рифея на Южном Урале: новые изотопные U-Pb SHRIMP-II ограничения // Доклады АН, 2007. Т. 415. № 3. С. 370–376.
- Ронкин Ю.Л., Маслов А.В., Петров Г.А., Матуков Д.И., Суслов С.Б., Синдерн С., Крамм У., Лепихина О.П.** In situ U-Pb (Shrimps)-датирование цирконов граносиенитов Троицкого массива (Кваркышско-Каменногорский мегантиклиниорий, Средний Урал) // Доклады АН, 2007. Т. 412. № 1. С. 87–92.
- Рыжков М.В., Доценко В.П., Батезат О.Ю., Ефрюшина Н.П., Губанов В.А.** Электронное строение фтороборатов, активированных редкоземельными элементами // ЖСХ, 1991. Т. 32. № 5. С. 9–16.
- Рыжков М.В., Доценко В.П., Ефрюшина Н.П., Губанов В.А.** Оптические свойства и электронное строение европия и самария в флюоборите // Оптика и спектроскопия, 1991. Т. 70. Вып. 2. С. 466–468.
- Рыжков М.В.** Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // ЖСХ, 1998. Т. 39. № 6. С. 1134–1139.
- Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Поротников А.В., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.** Электронное строение примесного центра урана в цирконе // ЖСХ, 2008. Т. 49. № 2. С. 215–220.
- Савко К.А.** Зональность минералов и прогressive метаморфические реакции в среднетемпературных метапелитах воронцовской серии (Воронежский кристаллический массив) // Известия АН СССР, сер. геол., 1990. № 11. С. 79–87.

Савко К.А. Низкотемпературные породы в метаморфической зональности воронцовской серии ВКМ // Геология и геофизика, 1994. № 3. С. 50–59.

Савко К.А., Бочаров В.Л. Петрохимия габбролитов восточной части Воронежского кристаллического массива // Известия вузов, геология и разведка, 1988. № 7. С. 42–51.

Савко К.А., Герасимов Ю.В. Петрология и геоспидометрия метаморфических пород востока Воронежского кристаллического массива // Труды НИИГ ВГУ, Воронеж, 2002. Вып. 8. 131 с.

Савко К.А., Корин Е.Х., Пилюгин С.М. Редкоzemельная минерализация в чёрных сланцах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) и датирование возраста метаморфизма по монацитам «In situ» // Вестник ВГУ, серия «Геология», 2008. № 1. С. 47–64.

Савко К.А., Самсонов А.В., Базиков Н.С. Метатерригенные породы воронцовской серии воронежского кристаллического массива: геохимия, особенности формирования и источники сноса // Вестник ВГУ, серия «Геология», 2011. № 1. С. 70–94.

Савко К.А., Самсонов А.В., Пилюгин С.М., Сальникова Е.Б., Артеменко Г.В. Новые данные о возрасте гранулитового метаморфизма Курского-Бесединского блока Воронежского кристаллического массива // Вестник ВГУ, серия «Геология», 2009. № 1. С. 84–93.

Силин А.Р., Трухин А.П. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне, 1985. 244 с.

Смирнов В.Н., Иванов К.С., Краснобаев А.А., Бушляков И.Н., Калеганов Б.А. Результаты K-Ar датирования Адуйского гранитного массива (восточный склон Среднего Урала) // Литосфера, 2006. № 2. С. 148–156.

Смирнов В.Н., Иванов К.С., Ронкин Ю.Л. Результаты K-Ar и Rb-Sr датирования Малышевского лейкогранитного массива (восточный склон Среднего Урала) // Доклады АН, 2005. Т. 405. № 1. С. 108–112.

Соболь И.М. Метод Монте-Карло. М.: Наука, 1985. 76 с.

Соболев А.С. Развитие магниторезонансных методов исследования и контроля параметров гетерогенных объектов // Тезисы Международной научной конференции по спектроскопии и кристаллохимии минералов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 100–103.

Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В. Радикалы SiO_2^{\cdot} , SiO_3^{\cdot} и SiO_4^{5-} в структуре ZrSiO_4 по данным ЭПР // ЖСХ, 1974. Т. 15. № 2. С. 217–221.

Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин В.И. Профили распределения атомов переходных металлов, имплантированных в матрицу диоксида титана при средних энергиях // Ж. технической физики, 2008. Т. 78. № 8. С. 112–115.

Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б. Особенности профилей распределения по глубине ионов металлов, имплантированных в диэлектрик при низких энергиях // ФГТ, 2001. Т. 43. № 4. С. 733–738.

Таран М.Н. Исследование природы окраски ювелирных цирконов // Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев: Наукова Думка, 1979. С. 50–56.

Таращан А. Люминесценция минералов. Киев: Наукова Думка, 1978. 296 с.

Тевелев А.В., Кошелева И.А., Попов В.С., Кузнецов И.Е., Осипова Т.А., Правикова Н.В., Вострецова Е.С., Густова А.С. Палеозоиды зоны сочленения Восточного Урала и Зауралья. Труды лаб. Геологии складчатых поясов МГУ (вып. 4). М.: Геологический ф-т МГУ, 2006. 300 с.

Тихомирова Н.Н., Воеводский В.В. Метод анализа формы линий электронного парамагнитного резонанса // Оптика и спектроскопия, 1959. Т. 7. № 6. С. 829–832.

Уилкинсон Г.Р. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов. В кн.: Применение спектров комбинационного рассеяния. Пер. с англ. / Под ред. А. Андерсона. М.: Мир, 1977. С. 408–578.

Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Растворгусев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

Урусов В.С., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов – современные достижения и возможности // Сборник «Проблемы кристаллографии». М.: ГЕОС, 1999. Вып. 5. С. 228–266.

Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: МГУ, 1987. 275 с.

Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.

Ферштатер Г.Б. Структурно-формационная зональность Урала и магматизм // Геотектоника, 1992. № 6. С. 3–17.

Ферштатер Г.Б., Гердес А., Смирнов В.Н. Возраст и история формирования Адуйского гранитного массива // Ежегодник-2002. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 146–150.

Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Беа Ф., Монтеро П., Левин В.Я., Холоднов В.В. Изотопно-геохимические особенности и возраст цирконов из дунитов уральских массивов Платиноносного типа, петрогенетические следствия // Петрология, 2009. Т. 17. № 5. С. 539–558.

Фишер И.З. Применение метода Монте-Карло в статистической физике // Успехи физических наук, 1959. Т. 69. № 3. С. 349–369.

Фор Г. Основы изотопной геологии / Пер. с англ. И.М. Горохова, Ю.А. Шуколюкова. М.: Мир, 1989. 589 с.

Хиллер. В.В. Количественный химический анализ монацитов на электронно-зондовом микронализаторе Cameca SX100 // Ежегодник-2008 г. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2008. Вып. 156. С. 344–349.

Хиллер В.В. Состав, кристаллохимия, эволюция U-Th-Pb-системы ряда минералов-геохронометров по данным экспериментального исследования и компьютерного моделирования. Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. 23 с.

Хиллер В.В., Ерохин Ю.В. Разработка методики анализа монацитов на электронно-зондовом микронализаторе SX 100 (Cameca) // Материалы Всероссийской научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс: ИМин УрО РАН, 2009а. С. 288–290.

Хиллер В.В., Ерохин Ю.В. Химическое датирование уранинита из гранитоидов фундамента Шаймского района (Западная Сибирь) // XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел. Тезисы докладов. Черноголовка: ИПТМ РАН, 2009б. С. 74.

Чернышов Н.М., Баянова Т.Б., Альбеков А.Ю., Левкович Н.В. Новые данные о возрасте габбро-долеритовых интрузивов трапповой формации Хоперского мегаблока ВКМ // Доклады АН, 2001. Т. 380. № 5. С. 661–663.

Чернышов Н.М., Пономаренко А.Н., Бартницкий Е.Н. Новые данные о возрасте никеленосных дифференцированных плутонов Воронежского кристаллического массива // Доклады АН УССР, 1990. Сер. Б. № 6. С. 11–19.

Шацкий В.С., Смирнов В.А., Ягоутц Э., Козьменко О.А., Куренков С.А. Новые данные о возрасте эклогитов Полярного Урала // Доклады АН, 2000. Т. 371. № 4. С. 519–523.

Шацкий В.С., Ягоутц Э., Козьменко О.А. Sm-Nd-датирование высокобарического метаморфизма Максютовского комплекса (Южный Урал) // Доклады АН, 1997. Т. 352. № 6. С. 812–815.

Шеин И.Р., Банников В.В., Ивановский А.Л. Влияние примесей замещения (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni) на электронные и магнитные свойства циркона по данным первопринципных расчетов // ФТТ. 2011 – в печати.

Шеин И.Р., Ивановский А.Л. Зонная структура и параметры упругости циркона по данным *ab initio* расчетов // ЖСХ. 2011 – в печати.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Спектроскопические исследования и компьютерное моделирование радиационного разупорядочения и рекристаллизации циркона // Геология Урала и сопредельных территорий. Сборник научных трудов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. 482 с.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Вотяков К.С., Ивановский А.Л. Электронная структура и природа собственной окраски кристаллического и слабометамиктизированного циркона (по данным квантовохимических расчетов) // Ежегодник-2004. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2005. Вып. 152. С. 433–443.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Ивановский А.Л. Методические аспекты квантовохимического моделирования электронного строения циркона и кварца как продукта его радиационной метамиктизации // Ежегодник-2003. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2004. Вып 151. С. 296–306.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Кузнецов М.В., Ивановский А.Л. Влияние радиационных дефектов на электронную структуру циркона по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Ж. структурной химии, 2010. Т. 51. № 4. С. 687–682.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Поротников А.В. Локальная структура примесных центров редкоземельных и радиоактивных элементов в цирконе по данным компьютерного моделирования // Ежегодник-2005. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2006. Вып 153. С. 287–296.

Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л. Моделирование атомной и электронной структуры радиационных повреждений в цирконе // Материалы международного семинара «Структура и разнообразие минерального мира». Сыктывкар, 2008. С. 51–53.

Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Быков Н.В., Вотяков С.Л. Квантово-химические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров. Миасс: Изд-во Института минералогии УрО РАН. 2000. 100 с.

Шардакова Г.Ю., Шагалов Е.С., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Попова О.Ю. Rb-Sr-возраст и геохимия интрузивных гранитоидов Уфалейской зоны (Южный Урал) // Доклады АН, 2005. Т. 405. № 6. С. 799–803.

Щипанский А.А., Самсонов А.В., Петрова А.Ю., Ларионова Ю.О. Геодинамика восточной окраины Сарматии в палеопротерозое // Геотектоника, 2007. № 1. С. 43–70.

Adachi H. Relativistic molecular orbital theory in the Dirac-Slater model // Technol. Reports Osaka Univ., 1977. V. 27 (1364–1393). P. 569–576.

Adelstein N., Mun B.S., Ray H.L., Ross P.N., Neaton J.B., De Jonghe L.C. Structure and electronic properties of cerium orthophosphate: Theory and experiment // Phys. Rev. B., 2011. V. 83. P. 205–214.

Akhtar M.J., Waseem S. Atomistic simulation study of zircon // Chem. Phys. 2001. V. 274. P. 109–120.

Alexandre P., Kyser T.K. Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits // Canad. Miner., 2005. V. 43. P. 1005–1017.

Allegre C.J. Isotope Geology. UK: Cambridge University Press, 2008. 512 p.

Anderson E.B., Burakov B.E., Pazukhin E.M. High-uranium zircon from «Chernobyl Lavas» // Radiochim. Acta., 1993. V. 60. P. 149–151.

Asami M., Suzuki K., Grew E.S. Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, E. Antarctica: evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma // Precam. Res., 2002. V. 114. P. 249–275.

Asami M., Suzuki K., Grew E.S. Monazite and zircon dating by the chemical Th-U-total Pb isochron method (CHIME) from Alasheyev Bight to the Siur Rondane Mountains, Antarctica: a reconnaissance study of the Mozambique Suture in eastern Queen Maud Land // J. Geol., 2005. V. 113. P. 59–82.

Averill F.V., Ellis D.E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to FeCl_4J // Chem. Phys., 1977. V. 59. P. 6412–6418.

Balan E., Mauri F., Muller J.-P., Calas G. First principles study of water adsorption on the (100) surface of zircon: Implications for zircon dissolution // Amer. Miner., 2001. V. 86. P. 910–914.

Balan E., Mauri F., Pickard C.J., Farnan I., Calas G. The aperiodic states of zircon: an ab initio molecular dynamics study // Amer. Miner., 2003. V. 88. P. 1769–1777.

Baldwin J.A., Bowring S.A., Williams M.L., Mahan K.H. Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study // Lithos, 2006. V. 88. P. 173–200.

Barnes J.D., Selverstone J., Sharp Z.D. Interactions between serpentinite devolatilization, metasomatism and strike-slip strain localization during deep-crustal shearing in the Eastern Alps // J. Metamorphic Geol., 2004. V. 22. P. 283–300.

Barr T.L. Recent advances in X-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides // J. Vac. Sci. Technol. A., 1991. V. 9. P. 1793–1805.

Bayer G. Thermal expansion of ABO_4 compounds with zircon and scheelite structures // J. Less. Common Metals, 1972. V. 26. P. 255–262.

Be Mezeme E., Faure M., Cocherie A., Chen Y. In situ chemical dating of tectonothermal events in the French Variscan Belt // Terra Nova, 2005. V. 17. P. 420–426.

Be Mezeme E., Cocherie A., Faure M., Legendre O., Rossi Ph. Electron microprobe monazite geochronology of magmatic events: Examples from Variscan migmatites and granitoids, Massif Central, France // Lithos, 2006. V. 88. P. 276–288.

Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts // J. Petrol., 1996. V. 37. P. 21–552.

Bea F., Fershtater G.B., Montero P., Smirnov V.N., Molina J.F. Deformation-driven differentiation of granitic magma: The Stepninsk pluton of the Uralides, Russia // Lithos, 2005. V. 81. P. 209–233.

Beall G.W., Boatner L.A., Mullica D.F., Milligan W.O. The Structure of Cerium Orthophosphate, a Synthetic Analogue of Monazite // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1981. V. 43. P. 101–105.

Begin G.M., Beall G.W., Boatner L.A., Gregor W.J. Raman // J. Spectrosc., 1981. V. 11. 273 p.

Berman R.M. The role of lead and excess oxygen in uraninite // Amer. Miner., 1957. V. 42. P. 705–731.

Berry R.F., Holm O.H., Steele D.A. Chemical U-Th–Pb monazite dating and the Proterozoic history of King Island, southeast Australia // Austral. J. Earth Sci., 2005. V. 52. P. 461–471.

Bhowmik S.K., Sarbadhikari A.B., Spiering B., Raith M.M. Mesoproterozoic Reworking of Palaeoproterozoic Ultrahigh-temperature Granulites in the Central Indian Tectonic Zone and its Implications // J. Petrol., 2005. V. 46. № 6. P. 1085–1119.

Biermeier C., Stuwe K., Foster D.A., Finger F. Thermal evolution of the Redbank thrust system, Australia: geochronological and phase-equilibrium constraints // Tectonics, 2003. V. 22. N. 1. P. 1–23.

Biersack J.P., Eckstein W. Sputtering Studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP // J. Phys. D: Appl. Phys., 1984. V. A34. P. 73–94.

Blumenthal W.B. The Chemical Behavior of Zirconium Van Nostrand, Princeton. 1958. P. 201–219.

- Boatner L.A.** Synthesis, structure and properties of monazite, preutelite and xenotime // In: Phosphates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002. V. 48. P. 87–122.
- Boggs K., Kamo S., Moore J., Simony P.** A monazite-forming reaction, CHIME U-Pb ages and the choice of background for analyzing Pb // J. Czech Geol. Soc., 2003. V. 48. P. 1–2.
- Borisov O.V., Mao X.L., Russo R.E.** Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochimica Acta, 2000. Part B. P. 1693–1704.
- Bowles J.F.W.** Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses // Chem. Geol., 1990. V. 83. P. 47–53.
- Braun I., Montel J.M., Nicollet C.** Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India // Chem. Geol., 1998. V. 146. P. 65–85.
- Bregiroux D., Terra O., Audubert F., Dacheux N., Serin V., Podor R., Bernache-Assollant D.** Solid state synthesis of monazite-type compounds containing tetravalent elements // Inorg. Chem., 2007. V. 46. № 24. P. 10372–10382.
- Breiter K., Forster H.-J., Skoda R.** Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: the Podlesí granite system, Czech Republic // Lithos, 2006. V. 88. P. 15–34.
- Budzyn B., Michalik M., Malata T., Poprawa P.** Low temperature metamorphic event recorded in the gneiss and granulite pebbles from the Silesian Unit (Western Outer Carpathians, S. Poland) // Geoph. Res. Abst., 2006. V. 8. 150 p.
- Burakov B.E.** A study of high-uranium technogenic zircon (Zr,U) SiO_4 from Chernobyl “lavas” in connection with the problem of creating a crystalline matrix for high-level waste disposal // Proc. Safe Waste, 1993. V. 2. P. 19–33.
- Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J.** Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996. V. 412. P. 33–39.
- Burakov B.E., Yagovkina M.A., Zamoryanskaya M.V., Petrova M.A., Domracheva Y.V., Kolesnikova E.V., Nikolaeva L.D., Garbuzov V.M., Kitsay A.A., Zirlin V.A.** Behavior of actinide host-phases under self-irradiation: zircon, pyrochlore, monazite and cubic zirconia doped with Pu-238 // Miner. Advanced Mater. I, 2008. P. 209–217.
- Burns P.C.** The crystal chemistry of uranium. In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, 1999. V. 38. P. 23–90.
- Cameron-Shiman M.** Electron microprobe study of uranium minerals and its application to some Canadian deposits // Unpublished Ph.D. Thesis, Edmonton University, Ont., Dissertation, 1978.
- Car R., Parrinello M.** Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Phys. Rev. Lett., 1985. V. 55. P. 2471–2474.
- Caruba R., Iacconi P.** Les zircons des pegmatites de Narssarssuk (Groenland) – L'eau et les groupements OH dans les zircons miltamictes // Chem. Geol., 1983. V. 38. P. 75–92.
- Casillas R., Nagy G., Panto G., Brandle J., Forizs I.** Occurrence of Th, U, Y, Zr, and REE-bearing accessory minerals in late-Variscan granitic rocks from the Sierra de Guadarrama (Spain) // Eur. J. Miner., 1995. V. 7. P. 989–1006.
- Castaing, R.** Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Paris University, Paris, France, 1951.
- Catlow C.R.A.** library: http://www.ri.ac.uk/DFRL/research_pages/resources/Potential_database/O/index.html.
- Charoy B., Pollard P.J.** Albite-rich, silica-depleted metasomatic rocks at Emuford, northeast Queensland: mineralogical, geochemical, and fluid inclusion constraints on hydrothermal evolution and tin mineralization // Econ. Geol., 1989. V. 84. P. 1850–1874.
- Cherniak D.J., Pyle J., Rakovan J.** Synthesis of REE and Y phosphates by Pb-free flux methods and their utilization as standards for electron microprobe analysis and in design of monazite chemical U-Th-Pb dating protocol // Amer. Miner., 2004. V. 89. P. 1533–1539.
- Cherniak D.J., Watson E.B.** Diffusion in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington: The Mineralogical Society of America, 2003. V.53, P.113–143.
- Cherniak D.J., Pyle J.M.** The diffusion in monazite // Chem. Geol., 2008. V. 256. Iss. 1–2. P. 52–61.
- Cherniak D.J., Watson E.B., Harrison T.M., Grove M.** Pb diffusion in monazite: a progress report on a combined RBS/SIMS study // EOS Transc. Amer. Geophys. Union., 2000. V. 81. 525 p.
- Cherniak D.J., Watson E.B., Grove M., Harrison T.M.** Pb diffusion in monazite: a combined RBS/SIMS study // Geoch. Cosmoch. Acta, 2004. V. 68. P. 829–840.
- Claridge R.F.C., Lees N.S., Tennant W.C., Walsby C.J.** Oxigenating-hole centers in X-irradiated zircon: 10 K EPR studies // J. Phys.: Condens. Matter., 2000. V. 12. P. 1431–1440.
- Clark C., Mumm A.S.** Timing and nature of fluid flow and alteration during Mesoproterozoic shear zone formation, Olary Domain, S. Australia // J. Metam. Geol., 2005. V. 23. P. 147–164.

- Cocherie A., Albarede F.** An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite // *Geochim. Cosmoch. Acta*, 2001. V. 65. № 24. P. 4509–4522.
- Cocherie A., Legendre O.** Potential minerals for determining U-Th-Pb chemical age using electron microprobe // *Lithos*, 2007. V. 93. P. 288–309.
- Cocherie A., Legendre O., Peucat L.L., Kouamelan A.N.** Geochronology of polygenetic monazites constrained by *in situ* electron microprobe Th-U-total lead determination: Implications for lead behavior in monazite // *Geochim. Cosmoch. Acta*, 1998. V. 62. P. 2475–2497.
- Cocherie A., Mezeme E., Legendre O., Fanning C.M., Faure M., Rossi P.** Electron-microprobe dating as a tool for determining the closure of Th-U-Pb systems in migmatitic monazites // *Amer. Miner.*, 2005. V. 90. P. 607–618.
- Copeland P., Parrish R.R., Harrison T.M.** Identification of inherited radiogenic Pb in monazite and its implication for U-Pb systematics // *Nature*, 1988. V. 333. P. 760–763.
- Correcher V., Garcia-Guinea J., Robredo L.M., Sanchez-Muoz L. Spectra luminescence characterization of metamictization in a Brazilian zircon megacryst // *Radiation Measurements*. 2007. doi:10.1016/j.radmeas.2007.10.041
- Cressey G., Wall F., Cressey B.A.** Differential REE uptake by sector growth of monazite // *Miner. Mag.*, 1999. V. 63. P. 813–828.
- Crocombette J.-P.** Theoretical study of point defects in crystalline zircon // *Phys. Chem. Miner.*, 1999. V. 27. P. 138–143.
- Crocombette J.-P., Ghaleb D.** Modeling the structure of zircon ($ZrSiO_4$): empirical potentials, ab initio electronic structure // *J. Nucl. Mater.*, 1998. V. 3. P. 282–286.
- Crocombette J.-P., Ghaleb D.** Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium-doped zircon // *J. Nucl. Mater.*, 2001. V. 295. P. 167–178.
- Cromwell E.F., Arrowsmith P.** Fractionation effects in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.*, 1995. V. 49. P. 1652–1660.
- Crowley J.L., Ghent E.D.** An electron microprobe study of the U-Th-Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization // *Chem. Geol.*, 1999. V. 157. P. 85–302.
- Cuney M., Friedrich M.** Physicochemical and crystal-chemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids: implications for uranium metallogenesis // *Bull. Min.*, 1987. V. 110. P. 235–247.
- Da Silva L.F., Ganduglia M.V., Sauer J., Bayer V., Kresse G.** Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria // *Phys. Rev. B.*, 2007. V. 75 (4). P. 045121 (10).
- Dahl P.S., Hamilton M.A., Jercinovic M.J., Terry M.P., Williams M.L., Frei R.** Comparative isotopic and chemical geochronometry of monazite, with implications for U-Th-Pb dating by electron microprobe: An example from metamorphic rocks of the eastern Wyoming Craton (U.S.A.) // *Amer. Miner.*, 2005. V. 90. P. 619–638.
- Dahl P.S., Terry M.P., Jercinovic M.J., Williams M.L., Hamilton M.A., Foland K.A., Clement S.M., Dawson P., Hargreave M.M., Wilkinson G.R.** The vibrational spectrum of zircon ($ZrSiO_4$) // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1971. V. 4. P. 240–256.
- Deditius A.P., Utsunomiya S., Ewing R.C.** Alteration of coffinite ($USiO_4$) under reducing and oxidizing conditions // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007. V. 985. 0985-NN01-08.
- Demiray T., Nath D.K., Hammel F.** Zircon-vanadium blue pigment // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1970. V. 53. P. 1–4.
- Devanathan R., Weber W.J., Boatner L.A.** Response of zircon to electron and Ne^+ irradiation // *Phase Transformations and Systems Driven Far from Equilibrium*. Eds.: Atzman M., Bellon P., Trivedi R., 1998. V. 481. P. 419–424.
- Dick B.G., Overhauser A.W.** Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // *Phys. Rev.*, 1958. V. 112. P. 90–103.
- Dickin A.P.** Radiogenic Isotope Geology. UK: Cambridge University Press, 2005. 492 p.
- Dobmeier C., Simmat R.** Post-Grenvillean transgression in the Chilka Lake area, E. Ghats Belt implications for the geological evolution of peninsular India // *Precam. Res.*, 2002. V. 113. P. 243–268.
- Dodson M.H.** Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems // *Contrib. Miner. Petro.*, 1973. V. 40. P. 259–274.
- Dollase W.A.** Optimum distance model of relaxation around substitutional defects // *Phys. Chem. Miner.*, 1980. V. 6. P. 295–304.
- Du J., Davanathan R., Renj C.L., Weber W.J.** First-principles calculations of the electronic structure, phase transition and properties of $ZrSiO_4$ polymorphs // *Comput. Theor. Chem.*, 2011. in press.
- Echtler H.P., Ivanov K.S., Ronkin Y.L., Karsten L.A., Hetzel R., Noskov A.G.** The tectono-metamorphic evolution of gneiss complexes in the Middle Urals, Russia: a reappraisal // *Tectonophysics*, 1997. V. 276. P. 229–251.

- Eckstein W.** Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 42 p.
- Ellis D.E., Painter G.S.** Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials // Phys. Rev. B 2., 1970. Iss. 8–15. P. 2887–2898.
- Enami M., Suzuki K., Zhai M.** The chemical Th-U-total Pb isochron ages of Jiaodong and Jiaonan metamorphic rocks in the Shandong Peninsula, E. China // Island Arc., 1993. V. 2. P. 104–113.
- Evins L.Z., Jensen K.A., Ewing R.C.** Uraninite recrystallization and Pb loss in the Oklo and Bangombe natural fission reactors, Gabon // Geoch. Cosmoch. Acta, 2005. V. 69. N. 6. P. 1589–1606.
- Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R.** Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin, 2003. V. 53. P. 387–425.
- Fabris S., Gironcoli S., Baroni S., Vicario G., Balducci G.** Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria // Phys. Rev., 2005. B 71 (4). P. 041102 (4).
- Farges F.** The structure of metamict zircon: A temperature-dependent EXAFS study // Phys. Chem. Minerals, 1994. V. 20. P. 504–514.
- Farges F., Calas G.** Structural analyses of radiation damage in zircon and thorite: an X-ray absorption spectroscopic study // Amer. Miner., 1991. V. 76. P. 60–73.
- Farnan I.** Si-29 NMR characterization of the crystalline-amorphous transition in $ZrSiO_4$ // Phase Transitions, 1999. V. 69. P. 47–60.
- Farnan I., Balan E., Pickard C.J., Mauri F.** The effect of radiation damage on local structure in crystalline $ZrSiO_4$: Investigating the ^{29}Si NMR response to pressure in zircon and reidite // Amer. Miner., 2003. V. 88. P. 1663–1667.
- Farnan I., Salje E.K.H.** The degree and nature of radiation damage in zircon observed by ^{29}Si nuclear magnetic resonance // J. Phys. D: Appl. Phys., 2001. V. 89. P. 2084–2090.
- Fayek M., Janeczek J., Ewing R.C.** Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada // Appl. Geochem., 1997. V. 12. P. 549–565.
- Feely M., McCabe E., Williams C.T.** U-, Th- and REE bearing accessory minerals in a high heat production leucogranite within the Galway Granite, western Ireland // Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, 1989. V. 98. P. B27–B32.
- Feeenstra A., Petrakakis K., Rhede D.** Multi-stage carboniferous-alpine high-P metamorphism in northern Samos (Greece): evidence from garnet zoning and inclusions // Mitt. Österr. Miner. Ges., 2005. V. 150. P. 142–149.
- Ferriss E.D.A., Ewing R.C., Becker U.** Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // Amer. Miner., 2010. V. 95. P. 229–241.
- Fielding P.E.** Colour centers in zircon containing both Eu^{3+} and U^{4+} ions // Austral. J. Chem., 1970. V. 23. P. 1513–1521.
- Finch R.J., Ewing R.C.** The corrosion of uraninite under oxidizing conditions // J. Nucl. Mater., 1992. V. 190. P. 133–156.
- Finch C.B., Harris L.A., Clark G.W.** The thorite-huttonite phase transformation as determined by growth of synthetic thorite and huttonite single crystals // Amer. Miner., 1964. V. 49. P. 782–785.
- Finch R.J., Hanchar J.M.** Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // In: Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003. V. 53. P. 1–25.
- Finch R.J., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Burns P.C.** Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution // Amer. Miner., 2001. V. 86. P. 681–689.
- Finch R.J., Kropf J., Hanchar J.M.** EXAFS investigation of rare earth elements in synthetic zircon // Proc. Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, 2001. P. 3791.
- Finch R.J., Murakami T.** Systematics and paragenesis of uranium minerals // In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Uranium, 1999. V. 38. P. 91–179.
- Finger F., Broska I., Roberts M.P., Schermaier A.** Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps // Amer. Miner., 1998. V. 83. P. 248–258.
- Finger F., Krenn E., Riegler G., Romano S., Zulauf G.** Resolving Cambrian, Carboniferous, Permian and Alpine monazite generations in the polymetamorphic basement of eastern Crete (Greece) by means of the electron microprobe // Terra Nova, 2002. V. 14. P. 233–240.
- Firestone, R.B., Shirley, V.S., Baglin, C.M., Chu, S.Y.F., and Zipkin, J.** Table of isotopes, 8-th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 3168 p.
- Fitzsimons I.C.W., Kinny P.D., Harley S.L.** Two stages of zircon and monazite growth in anatetic leucogneiss: SHRIMP constraints on the duration and intensity of Pan-African metamorphism in Prydz Bay, East Antarctica // Terra Nova, 1997. V. 9. P. 47–51.

- Foord E.E., Cobban R.R., Brownfield I.K.** Uranoan thorite in lithophysal rhyolite // Miner. Mag., 1985. V. 49. P. 729–731.
- Forster H.J.** The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals from the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part I: the monazite-(Ce)-brabantite solid solution series // Amer. Miner., 1998. V. 83. P. 259–272.
- Forster H.J.** The chemical composition of uraninite in Variscan granites of the Erzgebirge, Germany // Miner. Mag., 1999. V. 63(2). P. 239–252.
- Forster H.J.** Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite // Lithos, 2006. V. 88. P. 35–55.
- Forster H.J., Harlov D.E.** Monazite-(Ce)-huttonite solid solutions in granulite-facies metabasites from the Ivrea-Verbano Zone, Italy // Miner. Mag., 1999. V. 63. P. 587–594.
- Forster H.J., Harlov D.E., Milke R.** Composition and Th-U-totalPb ages of huttonite and thorite from Gillespies beach, South Island, New Zealand // Canad. Miner., 2000. V. 38. P. 675–684.
- Foster G., Kinny P., Vance D., Prince C., Harris N.** The significance of monazite U-Th-Pb age data in metamorphic assemblages; a combined study of monazite and garnet chronometry // Earth and Planetary Science Letters, 2000. V. 181. P. 327–340.
- French J.E., Heaman L.M., Chacko T.** Feasibility of chemical U-Th-total Pb baddeleyite dating by electron microprobe // Chem. Geol., 2002. V. 188. P. 85–104.
- Friberg L.M.** Electron probe (Ultrachron) microchronometry of metamorphic monazite: Unraveling the timing of polyphase thermotectonism in the eastern Wyoming Craton (Black Hills, South Dakota) // Amer. Miner., 2005. V. 90. P. 1712–1728.
- Frondel C.** Systematic mineralogy of uranium and thorium // U.S. Geol. Surv. Bull., 1958. V. 1064. 400 p.
- Frondel C.** Hydroxyl substitution in thorite and zircon // Amer. Miner., 1953. V. 38. P. 1007–1018.
- Fuchs L.H., Gebert E.** X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorite // Amer. Miner., 1958. V. 78. P. 1262–1274.
- Fujii M., Hayasaka Y., Terada K.** SHRIMP zircon and EPMA monazite dating of granitic rocks from the Maizuru terrane, South-West Japan: Correlation with East Asian Paleozoic terranes and geological implications // Island. Arc, 2008. V. 17. P. 322–341.
- Gaft M.** Application of thermal treatment of zircon for the interpretation of luminescence centers // J. Thermal Anal., 1992. V. 38. P. 2281–2290.
- Gaft M., Shinno, Panczer G., Reisfeld R.** Laser-induced time-resolved spectroscopy of visible broad luminescence bands in zircon // Miner. Petrology, 2002. V. 76. P. 235–246.
- Gale J.D.** GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997. V. 93 (4). P. 629–37.
- Gale J.D.** GULP: Capabilities and prospects // Z. Kristallogr., 2005. V. 220. P. 552–554.
- Gay D.H., Rohl A.L.** MARVIN: a new computer code for studying surfaces and interfaces and its application to calculating the crystal morphologies of corundum and zircon // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995. V. 91. P. 925–936.
- Gale J.D., Rohl A.L.** The General Utility Lattice Program // Mol. Simul., 2003. V. 29. 291 p.
- Gardes E., Jaoul O., Montel J., Seydoux-Guil-laume A.M.** Pb diffusion in monazite: an experimental study of $Pb^{2+} + Th^{4+} \leftrightarrow 2Nd^{3+}$ interdiffusion // Geoch. Cosm. Acta, 2006. V. 70. P. 2325–2336.
- Gaweda A., Burda J.** Partial melting processes in the western Tatra Mts.: geochronological and geochemical study // Prace Specjalne Mineralogical Society of Poland, 2005. V. 26. P. 162–166.
- Geisler T.** Isothermal annealing of partially metamict zircon: evidence for a three-stage recovery process // Phys. Chem. Miner., 2002. V. 29. P. 420–429.
- Geisler T., Burakov B.E., Zirlin V., Nikolaeva L., Pöml P.** A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl “lava” // Eur. J. Miner., 2005. V. 17. P. 883–894.
- Geisler T., Pidgeon R.T.** Raman scattering from metamict zircon: Comments on “Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage” by Nasdala et al., 2001 (Contrib. Mineral. Petrol. 141:125–144) // Contrib. Miner. Petrol., 2002. V. 143. N. 6. P. 750–755.
- Geisler T., Pidgeon R.T., van Bronswijk W., Kurtz R.** Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions // Chem. Geol., 2002. V. 191. P. 141–154.
- Geisler T., Pidgeon R.T., van Bronswijk W., Pley-sier R.** Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: a Raman spectroscopic study // Eur. J. Miner., 2001. V. 13. P. 1163–1176.
- Geisler T., Rashwan A.E.A., Rahn M.K.W., Poller U., Zwingmann H., Pidgeon R.T., Schleicher H., Tomaschek F.** Low-temperature hydrothermal alteration of natural metamict zircons from the Eastern Desert, Egypt // Miner. Mag., 2003. V. 67. Is. 3. P. 485–508.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F.** Re-equili-bration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements, 2007. V. 3. P. 43–50.

- Geisler T., Schleicher H.** Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon // *Chem. Geol.*, 2000. V. 163. P. 269–285.
- Geisler T., Ulonska M., Schleicher H., Pidgeon RT., van Bronswijk W.** Leaching and differential recrystallization of metamict zircon under experimental hydrothermal conditions // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2001. V. 141. P. 53–65.
- Gerdes A., Montero P., Bea F., Fershtater G., Borodina N., Osipova T., Shardakova G.** Peraluminous granites frequently with mantle-like isotope compositions: the continental-type Murzinka and Dzhabyk batholith of the Eastern Urals // *Internat. J. Earth Sci.*, 2002. V. 91. P. 3–19.
- Gervais F., Piriou B., Cabannes F.** Anharmonicity in silicate crystals: Temperature dependence of Au type vibrational modes in $ZrSiO_4$ and $LiAlSi_2O_6$ // *J. Phys. Chem. Solids*, 1973. V. 34 (11). P. 1785–1796.
- Gibbs G.V., Cox D.F., Crawford T.D., et. al.** A mapping of the electron localization function for the silica polymorphs: evidence for domains of electron pairs and sites of potential electrophilic attack // *Phys. Chem. Miner.*, 2002. V. 29. P. 307–318.
- Gibson H.D., Carr S.D., Brown R.L.** Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y-Th-U X-ray mapping // *Chem. Geol.*, 2004. V. 211. P. 237–260.
- Goncalves P., Nicollet C., Montel J.M.** Petrology and in situ U-Th-Pb monazite geochronology of ultra-high-temperature metamorphism from the Andriamena Mafic Unit, North-Central Madagascar. significance of a petrographical P-T path in a polymetamorphic context // *J. Petrol.*, 2004. V. 45. № 10. P. 1923–1957.
- Goncalves P., Williams M.L., Jercinovic M.J.** Electron-microprobe age mapping of monazite // *Amer. Miner.*, 2005. V. 90. P. 578–585.
- Gordon R.A., Seidler G.T., Fister T.T., Havercort M.W., Sawatzky G.A., Tanaka A., Shamhigh T.K.** Multipole transitions in NIXS: Valence and hybridization in 4f systems // *Letters J. Exploring the Frontiers of Physics. EPL.*, 2008. V. 81 (2). P. 26004 (6).
- Gottfried D., Senftle F.E., Waring C.L.** Age determination of zircon crystals from Ceylon // *Amer. Miner.*, 1956. V. 41. P. 157–161.
- Gotze J., Kempe U., Habermann D., Nasdala L., Neuser R.D., Richter D.K.** Hight-resolution cathodoluminescence combined with SHRIMP ion probe measurements of detrial zircons // *Miner. Mag.*, 1999. V. 63. P. 179–187.
- Grandstaff D.E.** A kinetic study of the dissolution of uraninite // *Econ. Geol.*, 1976. V. 71. P. 1493–1506.
- Gray A.L.** Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry // *Analyst.*, 1985. V. 110. P. 551–556.
- Grew E.S., Suzuki K., Asami M.** CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica // *Polar Geosci.*, 2001. V. 14. P. 99–118.
- Griscom D.L.** The electronic structure of SiO_2 : a review of recent spectroscopic and theoretical advances// *Journ. Non-Cryst. Solids*, 1977. V. 24. P. 155–234.
- Guastoni A., Mazzoli C.** Age determination by m-pixe analysis of cheralite-(Ce) from emerald-bearing pegmatites of Vigezzo Valley (Italy) // *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 2007. V. 153. P. 279–282.
- Guillong M., Horn I., Gunther D.** A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd: YAG laser for laser ablation ICP MS // *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, 2003. V. 18. P. 1224–1230.
- Guittet M.J., Crocombe J.P., Gautier-Soyer M.** Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects // *Phys. Rev. B.*, 2001. V. 63. P. 125111–125117.
- Gunn J.S., Harrowfield I.R., Proctor C.H., Thresher R.E.** Electron probe microanalysis of fish otolithsyevaluation of techniques for studying age and stock discrimination // *J. Experimental Marine Biology Ecology*, 1992. V. 158. P. 1–36.
- Gunnarsson O., Lundqvist B.I.** Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism // *Phys. Rev. B.*, 1976. V. 13. № 10. P. 4274–4298.
- Hager J.W.** Laser Sampling ICP-MS: Quantization without matrix matched standards // *PE SCIEX*, 1990. 9 p.
- Halden N.M., Hawthorne F.C., Campbell J.L., Teesdale W.J., Maxwell J.A., Higuchi D.** Chemical characterization of oscillatory zoning and overgrowths in zircon using 3 MeV μ -PIXEn // *Canad. Miner.*, 1993. V. 31. P. 637–647.
- Hanchar J.M., Finch R.J., Hoskin P.W.O., Watson E.B.** Rare earth elements in synthetic zircons: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping // *Amer. Miner.*, 2001. V. 86. P. 667–680.
- Hanchar J.M., Rudnic R.L.** Revealing hidden structures: the application of cathodoluminescence and back-scattered electron imaging to datting zircons from lower crustal xenoliths // *Lithos*, 1995. V. 36. P. 289–303.
- Hansley P., Frtzpatrick J.** Compositional and crystallographic data on REE-bearing coffinite from the Grants utanium region, nothwestern New Mexico // *Amer. Miner.*, 1989. V. 74. P. 263–270.

- Harlov D.E., Wirth R., Forster H.J.** An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite // Contrib. Miner. Petrol., 2005. V. 150. Is. 3. P. 268–286.
- Hawkins D.P., Bowring S.A.** U-Pb systematics of monazite and xenotime: case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona // Contrib. Miner. Petrol., 1997. V. 127. P. 87–103.
- Hawkins D.P., Bowring S.A.** U-Pb monazite, xenotime and titanite geochronological constraints on the prograde to post-peak metamorphic thermal history of Paleoproterozoic migmatites from the Grand Canyon, Arizona // Contrib. Miner. Petrol., 1999. V. 134. P. 150–169.
- Hazen R.M., Finger L.W.** Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure // Amer. Miner., 1979. V. 64. P. 196–201.
- Heinrich W., Andrehs G., Franz G.** Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. I. An empirical calibration // J. Metamor. Geol., 1997. V. 15. P. 3–16.
- Hess N.J., Weber W.J., Conradson S.D.** U and Pu L XAFS of Pu-doped glass and ceramic waste forms // J. Alloys and Compounds, 1998. V. 271. P. 240–243.
- Hokada T.** Perrierite in sapphirine-quartz gneiss: geochemical and geochronological features and implications for accessory-phase paragenesis of UHT metamorphism // J. Miner. Petrol. Sci., 2007. V. 102. P. 44–49.
- Holmes A.** The association of lead with uranium in rock-minerals, and its application to the measurement of geological time // Proceed Rev. Soc., 1911. Ser. A. V. 85. P. 248–256.
- Horn I., Gunther D., Guillong M.** Evaluation and design of a solid state 193 nm OPO Nd:YAG laser ablation system // Spectrochim. Acta B., 2003. V. 58. P. 1837–1846.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger U.** The composition of zircon and igneous and metomorphic petrogenesis // In: Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003. V. 53. P. 27–62.
- Hoskin P.W.O., Black L.P.** Metamorphic zircon formation by solid-state recrystallization of protolith igneous zircon // J. Metamor. Geol., 2000. V. 18. P. 423–439.
- Hoskin P.W.O., Kinny P.D., Wyborn D., Chappell B.W.** Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas: an integrated approach // J. Petrol., 2000. V. 41. P. 1365–1396.
- Hoskin P.W.O., Rodgers K.A.** Raman spectral shift in the isomorphous series $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{SiO}_4$ // Eur. J. Solid. State Inorg. Chem., 1996. V. 33. P. 1111–1121.
- Howard C.J., Sabine T.M.** X-ray diffraction profiles from - (1940b) Dichte und Struktur des Zirkons IV. Zeitschrift für Kristallneutron-irradiated magnesium oxide // J. Physical Chemistry: tallographie, 102, 207–208. Solid State Physics, 1974. V. 7. P. 3453–3466.
- Howard W.J., Howard T.E., Chapman J.W., Chapman R.W.** Occurrence and age of chevkinite from the Devil's slide fayalite-quartz syenite near Stark, New Hampshire // Amer. Miner., 1956. V. 41. P. 474–487.
- Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C.** The crystal chemistry of the phosphate minerals // In: Reviews in mineralogy and geochemistry, 2002. V. 48. P. 123–253.
- Iacconi P., Deville A., Gaillard B.** Trapping and emission centers in X-irradiated zircon (II. Contribution of the SiO_4^+ groups) // Phys. Stat. solidi (a), 1980. V. 59. P. 639–646.
- Irmer G.** Zum Einfluß der Apparatefunktion auf die Bestimmung von Streuquerschnitten und Lebensdauern aus optischen Phononenspektren // Exp. Tech. Phys., 1985. V. 33. P. 501–506.
- Isobe H., Murakami T., Ewing R.C.** Alteration of uranium minerals in the Koongara deposit, Australia: unweathered zone // J. Nucl. Mater., 1992. V. 190. P. 174–187.
- Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A., Shirinskyi K.I., Shlygin E.S., Krushalov A.V.** Intrinsic electronic excitation $A_2\text{SiO}_5$ ($A = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}$) and Sc_2SiO_5 scintillators // In: Proceedings of the International conference on inorganic scintillators and their industrial applications. Ukraine. Kharkov: Institute for scintillation materials, 2005. P. 33–35.
- Ivanov V.Yu., Shirinskii K.I., Shlygin E.S., Pustovarov V.A.** VUV spectroscopy of intrinsic electronic excitations in Gd_2SiO_5 and $\text{Gd}_2\text{SiO}_5-\text{Ce}$ crystals // Известия вузов. Физика, 2006. № 4. С. 53–56.
- Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A.** The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chem. Geol., 2004. V. 211. P. 47–69.
- Janak M., Konecny P., Siman P., Holicky I.** A metamorphic history from electron microprobe dating of monazite: variscan evolution of the Tatra mountains // GeoLines, 2004. V. 17. P. 47–48.
- Janeczek J., Ewing R.C.** Coffinitization – a mechanism for the alteration of UO_2 under reducing conditions // Mater. Res. Soc. Symp., 1992b. V. 257. P. 497–504.
- Janeczek J., Ewing R.C.** Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions // J. Nucl. Mater., 1992c. V. 190. P. 157–173.
- Janeczek J., Ewing R.C.** Mechanisms of lead release from uraninite in natural fission reactors in Gabon // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995. V. 59. P. 1917–1931.
- Janeczek J., Ewing R.C.** Phosphatian coffinite with rare earth elements and Ce-rich franzoisite-(Nd) from sandstone a natural fission reactor at Bangombe, Gabon // Miner. Mag., 1996. V. 60. P. 665–669.

- Janeczek J., Ewing R.C.** Structural formula of uraninite // *J. Nucl. Mater.*, 1992a. V. 190. P. 128–132.
- Janeczek J., Ewing R.C., Thomas L.E.** Oxidation of uraninite: does tetragonal U_3O_7 occur in nature // *J. Nucl. Mater.*, 1993. V. 207. P. 177–191.
- Janots E., Negro F., Brunet F., Goffe B., Engi M., Bouybaoue M.L.** Evolution of the REE mineralogy in HP–LT metapelites of the Sebtide complex, Rif, Morocco: monazite stability and geochronology // *Lithos*, 2006. V. 88. P. 214–234.
- Jeffries T.E., Jeckson S.E., Longerich H.P.** Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda=213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals // *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, 1998. V. 13. P. 935–940.
- Jercinovic M.J., Gillerman V.S., Stein H.J.** Application of microprobe geochronology to hydrothermal monazite and thorite, Lemhi Pass District, Idaho // *Geol. Soc. America, Abstracts*, 2002. V. 34. 172 p.
- Jercinovic M.J., Williams M.L.** Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects // *Amer. Miner.*, 2005. V. 90. P. 526–546.
- Johan Z., Johan V.** Accessory minerals of the Cinovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution // *Miner. Petrol.*, 2004. V. 83. P. 113–150.
- Kameneni D.C., Lemire R.J.** Thorite in fault zones of a granitic pluton, Atikokan, Canada: implications for nuclear fuel waste disposal // *Chem. Geol.*, 1991. V. 90. P. 133–143.
- Kanaya K., Okayama S.** Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1972. V. 5. P. 43–58.
- Kato T., Suzuki K., Adachi M.** Computer program for the CHIME age calculation // *J. Earth Planet.*, 1999. V. 46. P. 49–56.
- Kaur P., Chaudhri N., Biju-Sekhar S., Yokoyama K.** Electron probe microanalyser chemical zircon ages of the Khetri granitoids, Rajasthan, India: Records of widespread late Paleoproterozoic extension-related magmatism // *Current Science*, 2006. V. 90. № 1. P. 65–73.
- Kawamoto A., Cho K., Griffin P., Dutton R.** First Principles Investigation of Scaling Trends of Zirconium Silicate Interface Band Offsets // *J. Appl. Phys.*, 2001. V. 90. P. 1333–1341.
- Keevil N.B.** The calculation of geological age // *Amer. J. Sci.*, 1939. V. 237. P. 195–214.
- Kelly N.M., Clarke G.L., Harley S.L.** Monazite behaviour and age significance in poly-metamorphic high-grade terrains: a case study from the western Musgrave Block, central Australia // *Lithos*, 2006. V. 88. P. 100–134.
- Kelsey D.E., Powell R., Wilson C.J.L., Steele D.A.** (Th+U)-Pb monazite ages from Al-Mg-rich metapelites, Rauer Group, East Antarctica // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2003. V. 146. P. 326–340.
- Kempe U.** Precise electron microprobe age determination in altered uraninite: consequences on the intrusion age and the metallogenetic significance of the Kirchberg granite (Erzgebirge, Germany) // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2003. V. 145. P. 107–118.
- Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D.** Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonians Granulite Complex, Germany // *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 415–455.
- Kirsh Y., Townsend P.D.** Electron and hole centers produced in zircon by X-irradiation at room temperature // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1987. V. 20. P. 967–980.
- Kosler J.** Laser ablation sampling strategies for concentration and isotope ratio analyses by ICP-MS. In *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (P. Sylvester, ed.) // *Miner. Asoc. Can. Short Course Series*, 2008. V. 40. P. 79–92.
- Kosler J., Wiedenbeck M., Wirth R., Horvorka J., Sylvester P., Mikova J.** Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon implications for elemental fractionation during ICP MS analysis // *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, 2005. V. 20. P. 402–409.
- Kotzer T.G., Kyser T.K.** O, U, and Pb isotopic and chemical variations in uraninite: implications for determining the temporal and fluid history of ancient terrains // *Amer. Miner.*, 1993. V. 78. P. 1262–1274.
- Krenn E., Finger F.** Formation of monazite and rhabdophane at the expense of allanite during Alpine low temperature retrogression of metapelitic basement rocks from Crete, Greece: Microprobe data and geochronological implications // *Lithos*, 2007. V. 95. P. 130–147.
- Kroger F.A., Vink H.J.** Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids // *Solid State Physics*, 1956. V. 3. P. 307–435.
- Kruza R.** Monazite as a geochronometer: useful, inexpensive – but not simple // *Prace Specjalne Miner. Soc. Poland*, 2003. V. 23. P. 15–17.
- Kruza R., Sveshnikov K.I., Charnley N., Montel J.M.** Monazite in Precambrian granites of the Ukrainian shield: selected aspects of geochemistry and chemical age dating // *Prace Specjalne Miner. Soc. Poland*, 2004. V. 24. P. 255–258.
- Kucha H.** Continuity in the monazite-huttonite series // *Miner. Mag.*, 1980. P. 1031–1034.

- Kuhn H.R., Gunther D.** Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser induced brass aerosols // *Anal. Chem.*, 2003. V. 75. P. 747–753.
- Kuhn H.R., Gunther D.** The agglomeration state of nanosecond laser generated aerosol particles entering the ICP // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005. V. 383. P. 434–441.
- Kuiper J.D.** Isotopic age constraints from electron microprobe U-Th-Pb dates, using a three-dimensional concordia diagram // *Amer. Miner.*, 2005. V. 90. P. 586–591.
- Kullgren J., Castleton C.W.M., Muller C., Ramo D.M., Hermansson K.** B3LYP calculations of cerium oxides// *J. Chem. Phys.*, 2010. V. 132 (5). P. 054110 (12).
- Kusiak M.A., Kedzior A., Paszkowski M., Suzuki K., Gonzalez-Alvarez I., Wajsprych B., Doktor M.** Provenance implications of Th-U-Pb electron microprobe ages from detrital monazite in the Carboniferous Upper Silesia Coal Basin, Poland // *Lithos*, 2006. V. 88. P. 56–71.
- Lanzirotti A., Hanson G.N.** Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks // *Contrib. Miner. Petrol.*, 1996. V. 125. № 4. P. 332–340.
- Larsson C.U.S., Beutler A., Bjurneholm O., Federmann F., Hahn U., Rieck A., Verbin S., Muller T.** First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.*, 1994. V. 337. P. 603–608.
- Laruhin M.A., van Es H.J., Bulka G.R., Turkin A.A., Vanshtain D.I., den Hartog H.W.** EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon ($ZrSiO_4$) // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002. V. 14. P. 3813–3831.
- Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues. Eds.: P. Sylvester // Vancouver: Miner. Asoc. Can. Short Course Series, 2008. V. 40. 356 p.
- Law M.E., Gilmer G.H., Jaraiz M.** Simulation of defects and diffusion phenomena in silicon // *MRS Bulletin*, 2000. P. 45–50.
- Lee S.H.** Chemical age dating of zircon and monazite by electron microprobe // *J. Petrol. Soc. Korea*, 2001. V. 10. № 3. P. 179–189.
- Lewis G.V., Catlow C.R.A.** Potential models for ionic oxides // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1985. V. 18. P. 1149–1161.
- Lian J., Rios S., Boatner L.A., Wang L.M., Ewing R.C.** Microstructural evolution and nanocrystal formation in Pb^+ -implanted $ZrSiO_4$ single crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003. V. 94. № 9. P. 5695–5703.
- Lide D.R.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press / Taylor and Francis., 2004. 2475 p.
- Linkang S., Chun C., Liwen L.** The discovery of Y-high thorite in the Guposhan granite (China) // *Acta Miner. Sinica*, 1992. V. 12. P. 87–90.
- Lisowiec N.** Precision estimation in electron microprobe monazite dating: Repeated measurements versus statistical (Poisson) based calculations // *Chem. Geol.*, 2006. V. 234. P. 223–235.
- Liu C.Y., Mao X.L., Mao S.S., Greif R., Russo R.E.** Particle size dependent chemistry from laser ablation of brass // *Anal. Chem.*, 2005. V. 77. P. 6687–6691.
- Liu H.C., Borisov O.V., Mao X.L., Shuttleworth S., Russo R.E.** Pb/U fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.*, 2000. V. 54. P. 1435–1442.
- Lucovsky G., Rayner G. B., Kang Jr. D., Appel G., Johnson R.S., Zhang Y., Sayers D.E., Ade H., Whitten J.L.** Electronic structure of noncrystalline transition metal silicate and aluminate alloys // *Appl. Phys. Lett.*, 2001. V. 79. № 12. P. 1775–1777.
- Ludwig K.R.** Users manual for ISOPLOT/EX, version 2. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center: Spec. Pub. № 1a, 1999. 120 p.
- Ludwig K.R., Simmons K.R., Webster J.D.** U-Pb isotope systematics and apparent ages of uranium ores, Ambrosia Lake and Smith Lake districts, Grant mineral belt, New Mexico // *Econ. Geol.*, 1984. V. 79. 322 p.
- Lumpkin G.R., Chakoumakos B.C.** Chemistry and radiation effects of thotite-group minerals from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico // *Amer. Miner.*, 1988. V. 73. P. 1405–1419.
- Mahan K.H., Goncalves P., Williams M.L., Jercinovic M.J.** Dating metamorphic reactions and fluid flow: application to exhumation of high-P granulites in a crustal-scale shear zone, Western Canadian Shield // *J. Metam. Geol.*, 2006. V. 24. P. 193–217.
- Mank A.J.G., Mason P.R.D.** A critical assessment of laser ablation ICP MS as an analytical tool for depth analysis in silica based glass samples // *J. Analys. Atom. Spectrom.*, 1999. V. 14. P. 1143–1153.
- Mao J., Du A., Seltmann R., Yu J.** Re-Os ages for the Shameika porphyry Mo deposit and the Lipovy Log rare metall pegmatite, Central Urals, Russia // *Miner. Deposita*, 2003. V. 38. P. 251–257.
- Martignole J., Martelat J.E.** Proterozoic mafic dykes as monitors of HP granulite facies metamorphism in the Grenville Tectonic Zone (W. Quebec) // *Precam. Res.*, 2005. V. 138. P. 183–207.

- Mattinson J.M.** Analysis of zircon by multi-step partial dissolutions: the good, the bad and the ugly // GAC/MAC Ottawa '97 Abst., 1997. V. A98.
- Mattinson, J.M.** Low-temperature U-Pb discordance mechanisms in zircons: the role of radiation damage and fluids // Fall Meeting Suppl. Abstract V21D-35, Eos Trans., AGU. 2000. V. 81 (48).
- Mattinson, J.M.** U-Pb zircon analysis by chemical abrasion: combined high-temperature annealing and partial dissolution analysis // Suppl. Eos, Trans.-Am. Geophys. 2000. Union 8 (19), S27 (GS32A-02).
- Mattinson J.M.** Zircon U-Pb chemical abrasion («CA-TIMS») method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages // Chem. Geol., 2005. № 220. P. 47–66.
- Mazeina L., Ushakov S.V., Navrotsky A.** Formation enthalpy of ThSiO_4 and enthalpy of the thorite → huttonite phase transition // Geochim. Cosmoch. Acta, 2005. V. 69. № 19. P. 4675–4683.
- McFarlane C.R.M., Harrison T.M.** Pb-diffusion in monazite: constraints from a high-T contact aureole setting // Earth Plan. Sci. Lett., 2006. V. 250. Is. 1–2. P. 376–384.
- Meis C., Gale J.D.** Computational study of tetravalent uranium and plutonium lattice diffusion in zircon // Mat. Sci. Eng. B., 1998. V. 57. P. 52–61.
- Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C.** A comparison of radiation effects in crystalline ABO_4 -type phosphates and silicates // Miner. Mag., 2000. V. 64. P. 185–194.
- Meldrum A., Boatner L.A., Wang L.M., Ewing R.C.** Ion-beam-induced amorphization of LaPO_4 and ScPO_4 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. V. 127/128. P. 160–165.
- Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J., Ewing R.C.** Radiation damage in zircon and monazite // Geochim. Cosmoch. Acta, 1998. V. 62. Is. 14. P. 2509–2520.
- Meldrum A., Wang L. M., Ewing R. C.** Ion beam induced amorphization of monazite // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996. V. 116. Is. 1–4. P. 220–224.
- Mikulski S.Z., Baginski B., Dzierzanowski P.** The CHIME age calculation on monazite and xenotime in aplogranite from the Szklarska Poreba Huta quarry // Prace Specjalne Mineralogical Society of Poland, 2004. V. 24. P. 287–290.
- Montel J.-M., Devidal J.L., Avignant D.** X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions // Chem. Geol., 2002. V. 191. 89 p.
- Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A.** Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol., 1996. V. 131. P. 37–53.
- Montel J.-M., Kornprobst J., Vielzeuf D.** Preservation of old U-Th-Pb ages in shielded monazite: example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Morocco) // J. Metam. Geol., 2000. V. 18. P. 335–342.
- Montero P., Bea F., Gerdes A., Fershtater G., Zin'kova E., Borodina N., Osipova T., Smirnov V.** Single-zircon evaporation ages and Rb-Sr dating of four major Variscan batholiths of the Urals A perspective on the timing of deformation and granite generation // Tectonophysics, 2000. V. 317. P. 93–108.
- Montero P., Floor P., Corretge G.** The accumulation of rare earth and high-field strength elements in peralkaline granitic rocks: the Galineiro orthogneiss complex, northwestern Spain // Canad. Miner., 1998. V. 36. P. 683–700.
- Moser F., Urbach F.** Optical absorption of pure silver halides // Phys. rev., 1956. V. 102. № 6. P. 1519–1523.
- Mott N.F., Littleton M.J.** Conduction in polar crystals electrolytic conduction in solid salts // Trans. Faraday Soc., 1938. V. 34. P. 485.
- Mullica D.F., Milligan W.O., Grossie D.A., Beall G.W.** Ninefold coordination in LaPO_4 : pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron // Inorgan. Chimica Acta, 1984. V. 95. P. 231–236.
- Mullica D.F., Grossie D.A., Boatner L.A.** Structural refinements of praseodymium and neodymium orthophosphate // J. Solid State Chem., 1985. V. 58. P. 71–77.
- Mumpton F.A., Roy R.** Hydrothermal stability studies of the zircon–thorite group // Geochim. Cosmoch. Acta, 1961. V. 21. P. 217–238.
- Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J.** Alpha-decay event damage in zircon // Amer. Miner., 1991. V. 76. № 9/10. P. 1510–1532.
- Mursic Z., Vogt T., Boysen H., Frey F.** Single-crystal neutron diffraction study of metamict zircon up to 2000 K // J. Appl. Crystallogr., 1992. V. 25. P. 519–523.
- Naemura K., Yokoyama K., Hirajima T., Svojitska M.** Age determination of thorianite in phlogopite-bearing spinel-garnet peridotite in the Gfuhl Unit, Moldanubian Zone of the Bohemian Massif // J. Miner. Petrol. Sciences, 2008. V. 103. P. 285–290.
- Nasdala L., Finger F., Kinny P.** Can monazite become metamict? // Eur. J. Miner., 1999. № 11. V. 1. 164 p.
- Nasdala L., Hanchar J.M., Kronz A., Whitehouse M.J.** Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon // Chem. Geol., 2005. V. 220. P. 83–103.

- Nasdala L., Irmer G., Jonckheere R.** Radiation damage ages: Practical concept or impractical vision? – Reply to two comments on ‘Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage’, and further discussion // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2002. V. 143. P. 758–765.
- Nasdala L., Lengauer C. L., Hanchar J.M., Kronz A., Wirth R., Blanc P., Kennedy A.K., Seydoux-Guillem A.-M.** Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence // *Chem. Geol.*, 2002. V. 191. P. 121–140.
- Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B.** Metamictisation of natural zircon accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2001. V. 141. P. 125–144.
- Nasdala L., Wolf D., Irmer G.** The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // *Eur. J. Miner.*, 1995. V. 7. P. 471–478.
- Zhang M., Salje E.K.H.** Infrared spectroscopic analysis of zircon: radiation damage and the metamict state // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2001. V. 13. P. 3057–3071.
- Nasdala L., Zhang M., Panczer G., Gaft M., Andrus M.** Plotze Spectroscopic methods applied to zircon // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003. V. 53. № 1. P. 427–467.
- Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.** Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *Amer. Miner.*, 1995. V. 80. P. 21–26.
- Okudaira T., Hayasaka Y., Himeno O., Watanabe K., Sakurai Y., Ohtomo Y.** Cooling and inferred exhumation history of the Ryoke metamorphic belt in the Yanai district, South-West Japan: Constraints from Rb-Sr and fission-track ages of gneissose granitoid and numerical modeling // *Island Arc.*, 2001. V. 10. P. 98–115.
- Outridge P.M., Doherty W., Gregoire D.C.** Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper // *Spectrochim. Acta*, 1997. Part B. V. 52. P. 2093–2102.
- Outridge P.M., Doherty W., Gregoire D.C.** The formation of trace element enriched particulates during laser ablation of refractory materials // *Spectrochim. Acta*, 1996. Part B. V. 51. P. 1451–1462.
- Ouyang L., Ching W.Y.** Electronic structure and dielectric properties of dielectric gate material $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ // *J. Appl. Phys.*, 2004. V. 95. № 12. P. 7918–7924.
- Ozkan H., Crtz L., Jamieson J.C.** Elastic constants of nonmetamict zirconium silicate // *J. Appl. Phys.*, 1974. V. 45. P. 556–568.
- Pacchioni G.J.** Modeling doped and defective oxides in catalysis with density functional theory methods: Room for improvements // *Chem. Phys.*, 2008. V. 128 (18). 182505 (10).
- Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C.** Radiation damage in zircon // *Amer. Miner.*, 2003. V. 88. P. 770–781.
- Pagel M.** The mineralogy and geochemistry of uranium, thorium, and rare-earth elements in two radioactive granites from the Vosges // *Miner. Mag.*, 1982. V. 46. P. 149–161.
- Park B., Weber W.J., Corrales L.R.** Molecular dynamics simulation study of threshold displacements and defect formation in zircon // *Phys. Rev. B.*, 2001. V. 64. P. 174108–174108.
- Parslow G.R., Brandstaetter F., Kurat G., Thomas D.J.** Chemical ages and mobility of U and Th in anatectites of the Cree Lake zone, Saskatchewan // *Canad. Miner.*, 1985. V. 23. P. 543–551.
- Paquette J.L., Montel J.M., Chopin C.** U-Th-Pb dating of the Brossasco ultrahigh-pressure metagranite, Dora-Maira massif, western Alps // *Eur. J. Miner.*, 1999. V. 11. P. 69–77.
- Parrish R.R.** U-Pb dating of monazite and its application to geological problems // *Canad. J. Earth Sci.*, 1990. V. 27. P. 1431–1450.
- Pearey E.C., Ptikryl J.D., Murphy W.M., Leslie B.W.** Alteration of uraninite from Nopal I deposit compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed U.S. high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada // *Appl. Geochem.*, 1994. V. 9. P. 713–732.
- Picot V., Deschanels X., Peugeot S., Glorieux B., Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R.** Ion beam radiation effects in monazite // *J. Nucl. Mater.*, 2008. V. 381. P. 290–296.
- Poller U., Huth J., Hoppe P., Williams I.S.** REE, U, Th, and Hf distribution in zircon from Western Carpathian Variscan granitoids: a combined cathodoluminescence and ion microprobe study // *Amer. J. Sci.*, 2001. V. 301. P. 858–876.
- Rietveld H. M.** A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Cryst.*, 1969. V. 2. P. 65–71.
- Plant J.A., Simpson P.R., Smith B., Windley B.F.** Uranium ore deposits: products of the radioactive Earth // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Uranium*, 1999. V. 38. P. 255–319.
- Robinson M.T.** Basic physics of radiation damage production // *J. Nucl. Mater.*, 1994. V. 216. P. 1–28.

- Podor R., Cuney M.** Experimental study of Th-bearing LaPO₄ (780 8C, 200 MPa): Implications for monazite and actinide orthophosphate stability // Amer. Miner., 1997. V. 82. P. 765–771.
- Podor R.,** Raman spectra of the actinide-bearing monazites // Eur. J. Miner., 1995. V. 7. P. 1353–1360.
- Poitrasson F., Freydier R., Mao X., Mao S.S., Russo R.E.** Femtosecond laser ablation ICP MS analysis of trace elements in solids // Geochim. Cosmochim. Acta, 2005. V. 69 (10). P. A54
- Poitrasson F., Mao X.L., Mao S.S. Freydier R., Russo R.E.** Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon // Anal. Chem., 2003. V. 75. P. 6184–6190.
- Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A.** The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria. Geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite // Mineral. Petrol., 1988a. V. 38. P. 245–262.
- Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A.** The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria. Zoning, alteration and exsolution in zircon // Miner. Petrol., 1988b. V. 39. P. 21–37.
- Pouchou, J. L., Pichoir, F.** A new model for quantitative analyses. I. Application to the analysis of homogeneous samples // La Recherche Aérospatiale, 1984. V. 3. P. 13–38.
- Pruneda J.M., Artacho E.** Energetics of intrinsic point defects in ZrSiO₄ // Phys. Rev. B., 2005. V. 71. P. 94–113.
- Purton J., Urch D.S.** High-resolution silicon K_α X-ray spectra and crystal structure // Miner. Mag., 1989. V. 53. P. 239–244.
- Pyle J.M.** Temperature-time paths from phosphate accessory phase paragenesis in the Honey Brook Upland and associated cover sequence, Pennsylvania, USA // Lithos, 2006. V. 88. P. 201–232.
- Pyle J.M., Spear F.S., Wark D.A.** Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: Protocols and pitfalls // Rev. Miner. Geochem., 2002. V. 48. P. 337–362.
- Pyle J.M., Spear F.S., Wark D.A., Daniel C.G., Storm L.C.** Contributions to precision and accuracy of monazite microprobe ages // Amer. Miner., 2005a. V. 90. P. 547–577.
- Pyle J.M., Spear F.S., Cheney J.T., Layne G.** Monazite ages in the Chesham Pond Nappe, SW New Hampshire, USA: Implications for assembly of central New England thrust sheets // Amer. Miner., 2005b. V. 90. P. 592–606.
- Pyykko P., Toivonen H.** Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups. Acta Academ. Aboensis. Ser. B. 1983. № 2. 50 p.
- Ramakrishnan S.S., Gokhale K.V.G.K., Subbarao E.C.** Solid solubility in the system zircon-hafnon // Mater. Res. Bull., 1969. V. 4. P. 323–328.
- Remond G., Cesbron F., Chapoulite R., Ohnenstetter D., Roques-Carmes C., Schwoerer M.** Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation // Scanning Microsc. Intl., 1992. V. 6. P. 23–68.
- Remond G., Phillips M.R., Roques-Carmes C.** Importance of instrumental and experimental factors on the interpretation of cathodoluminescence data from wide band gap materials // Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 59–126.
- Reviews in mineralogy and geochemistry.** Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Eds.: Kohn M.L., Rakovan J., Hughes J.M.: Mineralogical society of America, 2003. V. 48. 742 p.
- Reviews in mineralogy and geochemistry.** Zircon. Eds.: Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington D.C.: Mineralogical society of America, 2004. V. 53. 500 p.
- Rhede D., Wendt I., Forster H.-J.** A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb- and Th/Pb-ages of accessory minerals // Chem. Geol., 1996. V. 130. P. 247–253.
- Richman I., Kisliuk P., Wong E.J.** Absorption spectrum of U⁴⁺ in zircon (ZrSiO₄) // Phys. Rev. B., 1967. V. 155. P. 262–267.
- Rignanese G.-M., Gonze X., Pasquarello A.** First-principles study of structural, electronic, dynamical, and dielectric properties of zircon // Phys. Rev. B., 2001. V. 63. P. 104305 (7).
- Rignanese G.-M., Detraux F., Gonze X., Bongiorno A., Pasquarello A.** Dielectric Constants of Zr Silicates: A First-Principles Study // Phys. Rev. Lett., 2002. V. 89 (11). P. 117601 (4).
- Rios S., Malcherek T., Salje E.K.H., Domeneghetti C.** Localized defects in radiation-damaged zircon // Acta Cryst., 2000b. 56. P. 947–952.
- Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C.** Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // J. Phys.: Condens. Matter., 2000a. V. 12. P. 2401–2412.

Robertson J. Band structures and band offsets of high K dielectrics on Si // *Appl. Surf. Sci.*, 2002. V. 190. P. 2–10.

Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. The structure of zircon: a comparison with garnet // *Amer. Miner.*, 1971. V. 56. P. 782–790.

Robit-Pointeau V., Poinsot C., Vitorge P., Grambow B., Cui D., Spahiu K., Catalette H. Assessment of the relevance of Coffinite formation within the near-field environment of spent nuclear fuel geological disposals // *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2006. V. 932. P. 489–496.

Rosen A., Ellis D.E. Relativistic molecular calculations in the Dirac-Slater model // *J. Chem. Phys.*, 1975. № 8. P. 3039–3049.

Rudra J.K., Fowler W.B. Oxygen vacancy and the E_1' center in crystalline SiO_2 // *Phys. Rev. B.*, 1987. V. 35. P. 8223–8230.

Russo R.E., Mao X.L., Borisov O.V., Liu H.C. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP MS // *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, 2000. V. 15. P. 1115–1120.

Saaduone I., Leeuw N.H. A computer simulation study of the accommodation diffusion of He in uranium and plutonium-doped zircon (ZrSiO_4) // *Geoch. Cosm. Acta.*, 2009. V. 73. P. 3880–3893.

Saetveit N.J., Bajic S.J., Baldwin D.P., Houk R.S. Influence of particle size on fractionation with nanosecond and femtosecond laser ablation in brass by online differential mobility analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, 2008. V. 23. P. 54–61.

Saka Y., Saruwatari F., Suzuki K. CHIME zircon age of garnet-granite from the Naguri Fault Zone, Kanto Mountains, central Japan // *J. Geol. Soc. Japan*, 2005. V. 111. № 6. P. 361–368.

Salje E.K.H., Chrosch J., Ewing R.C. Is «metamictization» of zircon a phase transition? // *Amer. Miner.*, 1999. V. 84. P. 1107–1116.

Santosh M., Tanaka K., Yokoyama K., Collins A.S. Late Neoproterozoic-Cambrian felsic magmatism along transcrustal shear zones in southern India: U-Pb electron microprobe ages and implications for the Amalgamation of the Gondwana continent // *Gond. Res.*, 2005. V. 8. P. 31–42.

Santosh M., Yokoyama K., Biju-Sekhar S., Rogers J.J.W. Multiple tectonothermal events in the granulite blocks of southern India revealed from EPMA dating: implications on the history of supercontinents // *Gond. Res.*, 2003. V. 6. № 1. P. 29–63.

Scherrer N.C., Engi M., Gnos E., Jakob V. Monazite analysis: from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification // *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, 2000. V. 80. P. 93–105.

Schmitz S., Moller A., Wilke M., Malzer W., Kanngiesser B., Bousquet R., Berger A., Schefer S. Chemical U-Th-Pb dating of monazite by 3D-Micro X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation // *Eur. J. Miner.*, 2009. V. 21. P. 927–945.

Seydoux A.M., Montel J.-M. Experimental determination of the thorite-huttonite phase transition // *EUG IX. Terra Nova 9. Abstract Supplement*, 1997. V. 1. 42119 p.

Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M., Heinrich W. Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite // *Chem. Geol.*, 2002. V. 191. P. 165–181.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsch A., Scharer U. Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits // *Geoch. Cosmochim. Acta*, 2004. V. 68. № 11. P. 2517–2527.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Ingrin J. Contrasting response of ThSiO_4 and monazite to natural irradiation // *Eur. J. Miner.*, 2007. V. 19. P. 7–14.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Nasdala L., Gottschalk M., Montel J.M., Heinrich W. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite // *Phys. Chem. Miner.*, 2002. V. 29. P. 240–253.

Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.-L., Wiedenbeck M., Montel J.-M., Heinrich W. Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite // *Chem. Geol.*, 2002. V. 191. P. 165–181.

Shaub B.M. The occurrence, crystal habit and composition of the uraninite from the Ruggles Mine, near Crafton Centre, New Hampshire // *Amer. Miner.*, 1938. V. 23. № 5. P. 334–341.

Shaub B.M. Age of the uraninite from the McLear pegmatite, near Richville station, St. Lawrence County, New York // *Amer. Miner.*, 1940. V. 25. № 7. P. 480–487.

Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *J. Non-Crystalline Solids*, 1998. V. 239. P. 16–48.

Silva E.N., Ayala A.P., Guedes I., Paschoal C.W.A., Moreira R.L., Loong C.-K., Boatner L.A. Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates // *Optic. Mater.*, 2006. № 29. P. 224–230.

- Smellie J.A.T., Cogger N., Herrington J.** Standards for quantitative microprobe determination of uranium and thorium with additional information on the chemical formulae of davidite and euxenite-polycrase // *Chem. Geol.*, 1978. V. 22. P. 1–10.
- Smits G.** (U, Th)-bearing silicates in reefs of the Witwatersrand, South Africa // *Canad. Miner.*, 1989. V. 27. P. 643–655.
- Smith D.K.** Uranium mineralogy. In: *Uranium Geochemistry, Mineralogy, Geology, Exploration and Resources* / Eds. De Vivo B., Ippolito F., Capaldi G., Simpson P.R. London: the Institution of Mining and Metallurgy, 1984. P. 43–88.
- Snetsinger K.G., Polkowsky G.** Rare accessory uraninite in a Sierran granite // *Amer. Miner.*, 1977. V. 62. P. 587–588.
- Speer J.A.** The actinide orthosilicates. In: Ribbe, P.H. (Ed.), *Orthosilicates* // *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1982. V. 5. P. 113–135.
- Speer J.A.** Zircon // *Rev. Miner.*, 1982. V. 5. (2nd edn) P. 67–112.
- Spear F.S., Pyle J.M.** Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // *Rev. Miner. Geochem.*, 2002. V. 48. P. 293–335.
- Spray J.G., Rae D.A.** Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses: A review and user guide // *Canad. Miner.*, 1995. V. 33. P. 323–332.
- Stalbauer E., Wichmann V., Lott V., Keller C.** Relationships of the ternary La-U-O system // *J. Solid State Chem.*, 1974. V. 10. P. 341–350.
- Steiger R.H., Jäger E.** Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1977. V. 36. P. 359–362.
- Stormer J.C., Jr., Pierson M.L., Tacker R.C.** Variation in F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis // *Amer. Miner.*, 1993. V. 78. P. 641–648.
- Subbarao E.C., Agrawal D.K., McKinstry H.A., Sallese C.W., Roy R.** Thermal expansion of compounds of zircon structure // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1990. V. 73. P. 1246–1252.
- Suljoti E., Nagasono M., Pietzsch A., Hickmann K., Trots D.M., Haase M., Wurth W., Fuhschil A.** Geometric and electronic structure of lanthanide orthophosphate nanoparticles determined with X-rays // *J. Chem. Phys.*, 2008. V. 128. P. 134701–134709.
- Sun S.S.** Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982. V. 46. P. 179–192.
- Sunder S., Cramer J.J., Miller N.H.** Geochemistry of the Cigar Lake deposit: XPS studies // *Radiochem. Acta*, 1996. V. 74. P. 303–307.
- Suzuki K.** Grain-boundary enrichment of incompatible elements in some mantle peridotites // *Chem. Geol.*, 1987. V. 63. P. 319–334.
- Suzuki K., Adachi M.** Denudation history of the high T/P Ryoke metamorphic belt, southwest Japan: constraints from CHIME monazite ages of gneisses and granitoids // *J. Metamorph. Geol.*, 1998. V. 16. P. 23–37.
- Suzuki K., Adachi M.** Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime // *Geochem. J.*, 1991. V. 25. P. 357–376.
- Suzuki K., Adachi M., Tanaka T.** Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study // *Sediment. Geol.*, 1991. V. 75. P. 141–147.
- Suzuki K., Adachi M., Kajizuka I.** Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazite // *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1994. V. 128. P. 391–405.
- Suzuki K., Kato T.** CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // *Gond. Res.*, 2008. V. 14. P. 569–586.
- Swain G.M., Hand M., Teasdale J., Rutherford L., Clark C.** Age constraints on terrane-scale shear zones in the Gawler Craton, southern Australia // *Precamb. Res.*, 2005. V. 139. P. 164–180.
- Szczygiel I., Macalik L., Radomirska E., Znamierowska T., Maczka M., Godlewska P., Hanuza J.** Luminescence, electronic absorption and vibrational IR and Raman studies of binary and ternary cerium ortho-, pyro- and meta-phosphates doped with Pr³⁺ ions // *Optic. Mater.*, 2007. V. 29. P. 1192–1205.
- Taylor M., Ewing R.C.** The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: buttonite and thorite // *Acta Crystallogr. B: Structural Crystallogr. Crystal Chem.*, 1978. V. B34. P. 1074–1079.
- Tennant W.C., Claridge R.F.C., Walsby C.J., Lees N.S.** Point defects in crystalline zircon (zirconium silicate), ZrSiO₄: electron paramagnetic resonance studies // *Phys. Chem. Miner.*, 2004. V. 31. P. 203–223.

- Terki R., Bertrand G., Aourag H.** Full potential investigations of structural and electronic properties of $ZrSiO_4$ // *Microelectr. Engin.*, 2005. V. 81. P. 514–523.
- Terra O., Dacheux N., Clavier N., Podor R., Audubert J., Auduberty F.** Preparation of Optimized Uranium and Thorium Bearing Brabantite or Monazite/Brabantite Solid Solutions // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2008. V. 91. № 11. P. 3673–3682.
- Terry M.P., Robinson P., Hamilton M.A., Jercinovic M.J.** Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway // *Amer. Miner.*, 2000. V. 85. P. 1651–1664.
- Tickyj H., Hartmann L.A., Vasconcellos M.A.Z., Philipp R.P., Remus M.V.D.** Electron microprobe dating of monazite substantiates ages of major geological events in the southern Brazilian shield // *J. South Amer. Earth Sci.*, 2004. V. 16. P. 699–713.
- Tomaschek F., Kennedy A., Villa I., Lagos M., Ballhaus C.** Zircons from Syros, Cyclades, Greece – recrystallisation and mobilization of zircon during high pressure metamorphism // *J. Petrol.*, 2003. V. 44. Iss.11. P. 1977–2002.
- Townsend K.J., Miller C.F., D'Andrea J.L., Ayers J.C., Harrison T. M., Coath C.D.** Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: Geochronological implications // *Chem. Geol.*, 2001. V. 172. P. 95–112.
- Trachenko K.O., Dove M.T., Salje E.K.** Atomistic modelling of radiation damage in zircon // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001. V. 13. P. 1947–1959.
- Tracy R.J.** Retrogression of monazite in sheared and unsheared rocks and the resetting of monazite U-Th-Pb ages // *Geol. Soc. America*, 2002. Abstracts. V. 34. 171 p.
- Tropper P., Harlov D., Krenn E., Finger F., Rhede D., Bernhard F.** Baddeleyite + W-bearing zirconolite + zircon-bearing veins as indicators for the polymetamorphic evolution of the eastern, lower Austroalpine nappes (Stubenberg Granite contact aureole, Styria, Eastern Alps, Austria) // *Geophys. Res. Abst.*, 2006. V. 8. P. 04968.
- Tropper P., Harlov D., Krenn E., Finger F., Rhede D., Bernhard F.** Zr-bearing minerals as indicators for the polymetamorphic evolution of the eastern, lower Austroalpine nappes (Stubenberg Granite contact aureole, Styria, Eastern Alps, Austria) // *Lithos*, 2007. V. 95. P. 72–86.
- Ushakov S.V., Gong W., Yagovkina M.M., Helean K.B., Lutze W., Ewing R.C.** Solid solution of Ce, U, and Th in zircon // *Ceramic Transactions*, 1999. V. 93. P. 357–363.
- Verma P., Abbi S.C., Jain K.P.** Raman-scattering probe of anharmonic effects in GaAs. // *Phys. Rev. B.*, 1995. V. 51. P. 16660–16667.
- Vernikovsky V.A., Vernikovskaya A.E., Wingate M.T.D., Popov N.V., Kovach V.P.** The 880–864 Ma granites of the Yenisey Ridge, Western Siberian margin: geochemistry, SHRIMP geochronology, and tectonic implications // *Precamb. Res.*, 2007. V. 154. P. 175–191.
- Vlach S.R.F., Gualda G.A.R.** Microprobe monazite dating and the ages of some granitic and metamorphic rocks from South-Eastern Brazil // *Revista Brasil. Geoscienc.*, 2000. V. 30(1). P. 214–218.
- Wallace P., Carmichael I.S.E.** Oxidation state of sulfur in submarine glassy lavas as determined by electron microprobe // *EOS*, 1992. V. 73. 607 p.
- Wang R.-C., Wang D.-Z., Zhao G.-T., Lu J.-J., Chen X.-M., Xu S.-J.** Accessory mineral record of magma–fluid interaction in the Laoshan I- and A-type granitic complex, Eastern China // *Physics and Chemistry of the Earth*, 2001. Series A. V. 26. P. 835–849.
- Wang R.C., Wu J.W., Wang S.** Allanite as UHP phase in Sulu UHP eclogites (CCSD): evidence from electron-microprobe chemical dating of epidote-group minerals // *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 2005. V. 150. P. 236–245.
- Weber W.J.** Alpha-decay-induced amorphization in complex silicate structures // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1993. V. 76. P. 1729–1738.
- Weber W.J.** Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section. B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2000. V. 166. P. 98–106.
- Weber W.J.** Radiation-induced defects and amorphization in zircon // *J. Mater. Res.*, 1990. V. 5. P. 2687–2697.
- Weber W.J., Devanathan R., Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C., Wang L.M.** The effect of temperature and recoil spectra on amorphization in zircon // *Microstructural Processes in Irradiated Materials*. Eds.: Zinkle S.J., Lucas G.E., Ewing R.C., Williams J.S. Mater., 1999. V. 540. P. 367–372.
- Weber W.J., Ewing R.C., Wang L.M.** The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon // *J. Mater. Research*, 1994. V. 9. P. 688–698.
- Westrenen V.W., Frank M.R., Hanchar J.M., Fei Y., Finch R.J., Zha C.-S.** In situ determination of the compressibility of synthetic pure zircon ($ZrSiO_4$) and the onset of the zircon-reidite phase transition // *Amer. Miner.*, 2004. V. 89. P. 197–203.

- Williams I.S.** U-Th-Pb geochronology by ion microprobe: Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes // Rev. Econ. Geol., 1998. V. 7. P. 1–35.
- Williams M.L., Jercinovic M.J.** Microprobe monazite geochronology: putting absolute time into microstructural analysis // J. Struct. Geol., 2002. V. 24. P. 1013–1028.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Goncalves P., Mahan K.** Format and philosophy for collecting, compiling, and reporting microprobe monazite ages // Chem. Geol., 2006. V. 225. P. 1–15.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J.** Microprobe Monazite Geochronology: Understanding Geologic Processes by Integrating Composition and Chronology // Annual Rev. Earth Planet. Sci., 2007. V. 35. P. 137–175.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Terry M.P.** Age mapping and dating of monazite on the electron microscope: deconvoluting multistage tectonic histories // Geol., 1999. V. 27. № 11. P. 1023–1026.
- Williford R.E., Begg B.D., Weber W.J., Hess N.J.** Computer simulation of Pu³⁺ and Pu⁴⁺ substitutions in zircon // J. Nucl. Mater., 2000. V. 278. P. 207–211.
- Williford R.E., Devanathan R., Weber W.J.** Computer simulation of displacement threshold energies for several ceramic materials // Nucl. Instr. Methods, 1998. V. 41. P. 98–103.
- Williford R.E., Weber W.J., Devanathan R., Cormack A.N.** Native vacancy migrations in zircon // J. Nucl. Mater., 1999. V. 273. P. 164–170.
- Wyckoff R.W.G.** Crystal Structures, Miscellaneous Inorganic Compounds, Silicates, and Basic Structural Information. 2nd ed., V. 1–4, Interscience Publishers, New York. 1968. 566 p.
- Woodhead J.A., Rossman G.R., Silver L.T.** The metamictization of zircon: radiation dose-dependant structural characteristics // Amer. Miner., 1991. V. 76. P. 74–82.
- Xie L., Wang R., Chen X., Qiu J., Wang D.** Thrich zircon from peralkaline A-type granite: Mineralogical features and petrological implications // Chinese Sci. Bulletin, 2005. V. 50. P. 809–817.
- Xu H.F., Wang Y.F.** Electron energy loss spectroscopy study of oxidation states of Ca and U in pirochlore and uraninite – natural analogues for Pu- and U-bearing waste forms // J. Nucl. Mater., 1999. V. 265. P. 117–123.
- Xu Y.-N., Ching W.Y.** Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide // Phys. Rev. B., 1999. V. 44. P. 110–148.
- Yang B., Luff B.J., Townsend P.D.** Cathodoluminescence of natural zircons // J. Phys.: Condens. Matter., 1992. V. 4. P. 5617–5624.
- Yang P., Pattison D.** Genesis of monazite and Y zoning in garnet from the Black Hills, South Dakota // Lithos, 2006. V. 88. P. 233–253.
- York D.** Least-squares fitting of a straight line // Canad. J. Phys., 1966. V. 44. P. 1079–1086.
- Yu S.C., Tung S.F., Lee J.S., Bai W.J., Yang J.S., Fang Q.S., Zhang Z.M., Kuo C.T.** Mantle zircon from Tibet // Western Pacific Earth Sci., 2001. № 1. P. 47–57.
- Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.** The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon press, 1985. V. 1. 321 p.
- Zhang M., Boatner L.A., Salje E.K.H., Ewing R.C., Daniel P., Weber W.J., Zhang Y., Farnan I.** Micro-Raman and micro-infrared spectroscopic studies of Pb- and Au-irradiated ZrSiO₄: Optical properties, structural damage, and amorphization // Phys. Rev. B., 2008. V. 77. P. 144110–144123.
- Zhang M., Boatner L.A., Salje E.K.H., Honda S., R.C. Ewing R.C.** Pb+ irradiation of synthetic zircon (ZrSiO₄): Infrared spectroscopic investigation // Amer. Miner., 2008. V. 93. P. 1418–1423.
- Zhang M., Salje E.K.H., Capitani G.C., Leroux H., Clark A.M., Schluter J., Ewing R.C.** Annealing of a decay damage in zircon: a Raman spectroscopic study // J. Phys.: Condens Matter, 2000b. V. 12. P. 3131–3148.
- Zhang M., Salje E.K.H., Farnan I., Graeme-Barber A., Daniel P., Ewing R.C., Clark A.M., Lennox H.** Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study // J. Phys.: Condens Matter, 2000a. V. 12. P. 1915–1925.
- Zhu X.K., O’Nions R.K.** Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology // Contrib. Miner. Petrol., 1999. V. 137. P. 351–363.
- Ziemann M.A., Forster H.J., Harlov D.E., Frei D.** Origin of fluorapatite–monazite assemblages in a metamorphosed, sillimanite bearing pegmatoid, Reinholt Hills, East Antarctica // Eur. J. Miner., 2005. V. 17. P. 567–579.
- Zimmerer G.** Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A., 1991. V. 308. P. 178–186.

- http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL_POLY/
http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/MANUALS/USRMAN2.20.pdf
<http://www.geo.umass.edu/probe/Monazite%20techniques-analysis%20frames.html>
<http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/gsd/CHIME/>