О ДОСТОВЕРНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ДАННЫХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ДАТИРОВАНИИ МИНЕРАЛОВ-КОНЦЕНТРАТОРОВ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Л. Вотяков, В. В. Хиллер, Ю. В. Щапова, А. В. Поротников, В. С. Вохмякова

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Классический метод химического датирования U-Th-Pb-минералов получил новый импульс в развитии в связи с усовершенствованием микрозондовой аппаратуры и разработкой новых подходов к численному обсчету данных. Его популярность обусловлена простотой, доступностью и низкой себестоимостью единичного анализа. Однако и в настоящее время остаются нерешенными три основные группы проблем: (1) связанные с оценкой конкордантности данных и выбором подхода для их обработки (из единичного анализа в точке [Montel et al., 1996]; из модельной изохроны [Suzuki et al., 1991]; из расчёта U/Pb и Th/Pb-возрастов в трёхмерном ThO₂–PbO–UO₂-пространстве [Rhede et al., 1996] или на двумерной U/Pb–Th/Pb-диаграмме [Cocherie, Albarede, 2001]); (2) связанные с аппаратурной реализацией метода, пробоподготовкой и выбором стандартов; (3) связанные с интерпретацией датировок по минералам, в частности, с привлечением независимых кристаллохимических данных и анализом поведения изотопной U–Th–Pb-системы.

Цель работы – повышение достоверности и объективности анализа с возможностью отбраковки недостоверных результатов при датировках минералов (на примере проб из ряда геологических объектов Урала), при расчете «возраста» из модельных данных для U– Th–Pb-системы в рамках различных математических схем их обработки.

Результаты. Выполнено моделирование изохронных данных для U–Th–Pb-системы с возрастом (T) и его «восстановление» (T_{pac4}), следуя [Montel et al., 1996] и [Suzuki et al., 1991], при варьировании характеристик системы: значения T (рис. 1а), начального содержания и соотношения UO_2^{Ha4} , Th O_2^{Ha4} (рассмотрены случаи практически «моноэлементной» высокоурановой или высокоториевой системы UO_2^{Ha4} /Th O_2^{Ha4} <<1 или Th O_2^{Ha4}/UO_2^{Ha4} <<1), значения СКВО UO_2^{Ha4} , Th O_2^{Ha4} , содержания нерадиогенного PbO^{Ha4} (рис. 1 в, г) и потерь радиогенного Pb, погрешности $\Delta U/U$, Δ Th/Th, Δ Pb/Pb, количества измерений N и др. При равенстве Th/Pb и U/Pb-возрастов конечные значения Th O_2^{KOH} , UO_2^{KOH} , PbO^{KOH} для системы с возрастом T рассчитывались как:

$$\begin{split} Th^{\text{KOH}} &= Th^{\text{Ha4}*} exp(-\lambda_{232}*T), \\ U^{\text{KOH}} &= {}^{235}U^{\text{KOH}} + {}^{238}U^{\text{KOH}} = {}^{235}U^{\text{Ha4}*} exp(-\lambda_{235}*T) + {}^{238}U^{\text{Ha4}*} exp(-\lambda_{238}*T), \\ Pb^{\text{KOH}} &= Pb_{\text{Hepad}} + {}^{208}Pb + {}^{207}Pb + {}^{206}Pb = Pb_{\text{Hepad}} + {}^{232}Th \{ exp(\lambda_{232}*T) - 1 \} + {}^{235}U \{ exp(\lambda_{235}*T) - 1 \} + {}^{238}U \{ exp(\lambda_{238}*T) - 1 \}, \end{split}$$

где $\lambda_{232, 235, 238}$ – константы радиоактивного распада изотопов, T – возраст системы. Моделировалась некая статистическая реализация конкордантных данных (рис. 1а); дискордантные данные моделировались либо суперпозицией ряда конкордантных (случай смешения микрозондовых результатов по разновозрастным зонам кристаллов), либо введением потерь радиогенного Pb, в том числе непропорциональных для изотопов ²⁰⁸Pb и ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb (имитация их диффузии из кристалла или его зон при температурах выше закрытия U–Pb или Th–Pb-подсистемы). Случай добавки или потери материнских изотопов U и Th не рассматривался. Для каждой статистической реализации значений ThO₂^{кон}, UO₂^{кон}, PbO^{кон}, имитирующей единичное микрозондовое измерение в точке минерала, рассчитывался возраст по Montel (рис. 16). Для выборки из N = 5–100 статистических реализаций значений ThO₂^{кон}, UO₂^{кон}, PbO^{кон} проводилось построение и анализ



Рис. 1. Модельные данные для высокоториевой системы различного возраста (T = 50, 100, 200 и 500 млн лет; число измерений N = 100) (а). Сопоставление расчетных возрастов для 50 статистических реализаций системы с T = 50 млн лет по Montel и по Suzuki (б). Модельные данные для системы с различным содержанием нерадиогенного PbO^{нач} (1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1.0 %) (в). Значения возрастов по Suzuki для 50 статистических реализаций изохрон с T = 200 млн лет при PbO^{нач} = 0; 0.1 и 0.5 % (г). UO₂^{нач} = 1, ThO₂^{нач} = 10 %; CKBO UO₂^{нач} = ThO₂^{нач} = 30 %; $\Delta U/U = \Delta Th/Th = \Delta Pb/Pb = 1$ %.

модельной изохроны в координатах ThO₂*–PbO (для высокоториевой системы (рис. 1б) (или UO₂*–PbO для высокоурановой). Здесь ThO₂* = ThO₂+»эквивалент UO₂» (для UO₂* – наоборот); «эквивалент UO₂» при допущении равенства U/Pb и Th/Pb-возрастов есть некоторое содержание U, пересчитанное в эквивалентное содержание Th, которое могло бы «произвести» то же количество Pb за время жизни системы T:

$$ThO_{2}^{*} = ThO_{2} + UO_{2} (W_{Th}/W_{U}) [\{exp\lambda_{235}T + 137.88^{exp}\lambda_{238}T\}/138.88 - 1]/\{exp\lambda_{232}T - 1\}, UO_{2}^{*} = UO_{2} + 138,88^{*}ThO_{2}W_{U} \{exp\lambda_{232}T - 1\}/UO_{2} = UO_{2} + 138.88ThO_{2}W_{U} \{exp\lambda_{232}T - 1\}/[W_{Th} \{137.88^{*}exp\lambda_{238}T + exp\lambda_{235}T - 138.88\}],$$

здесь W – молекулярный вес оксидов U, Th, Pb ($W_{Th} = 264$, $W_U = 270$, $W_{Pb} = 224$). По углу наклона изохроны на диаграмме ThO₂*–PbO оценивалось значение Th/Pb-возраста системы с одновременной оценкой содержания нерадиогенного Pb.



Рис. 2. Типичное распределение элементов Y, Pb, U и Th в зерне монацита.

Получаемые при этом изохронные данные (возраст по Suzuki) моделируют результаты анализа в пределах различных областей одного гетерогенного кристалла и (или) различных гомогенных кристаллов одного (близкого) возраста. На основе анализа модельных данных для U–Th–Pb-системы рассмотрены вопросы повышения воспроизводимости, объективности анализа с возможностью отбраковки недостоверных результатов, сформулированы условия (минимальное количество измерений, содержание PbO^{нач}, погрешность определения Рb и др.), при которых могут быть получены корректные возрастные определения высокоурановых (высокоториевых) минералов.

На микроанализаторе SX 100 выполнен анализ и элементное картирование U–Thминералов (рис. 2) из коллекции А. А. Краснобаева, В. А. и В. И. Поповых, Т. А. Осиповой, К. С. Иванова, В. В. Мурзина, Ю. В. Ерохина; исследованы монациты гранитных пегматитов Ильменогорского массива и ураниниты гранитоидов Первомайского; ураниниты и ториты гранитоидов фундамента Западной Сибири, кварц-сульфидных жил Пышминско-Ключевского месторождения; торианиты Карабашского гипербазитового массива.

Исследования проведены как для минералов в полированных шлифах, так и для микрокристаллов в шашках на пяти волновых спектрометрах при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе поглощённых электронов на цилиндре Фарадея 250 нА; угол отбора рентгеновского излучения волновыми спектрометрами 40°, диаметр пучка на образце 2 мкм. При проведении исследований варьировалось время измерения интенсивностей M_в-линии урана, M_a-линий тория и свинца (при этом время набора импульсов на пике в два раза больше времени измерения интенсивностей фона с каждой стороны от пика). Время экспозиции аналитической линии – 5-600 с; верхний предел времени ограничен процессом выгорания образца. Выполнены датировки по Montel и Suzuki; показано, что их погрешность составляет от 1.5–2.7 (для уранинитов) до 4.5–6.5 % (высокоториевых монацитов); рассмотрено влияние времени накопления сигнала при микрозондовых анализах проб (величины $\Delta U/U$, $\Delta Th/Th$, $\Delta Pb/Pb$) на погрешность датировок. Рассмотрены кристаллохимические подходы к анализу конкордантности данных, основанные на модельных представлениях об образовании твердых растворов в системе монацит-хуттонит-брабантит (при изоморфизме Th(U)+Si \rightarrow P3 \rightarrow P И Th(U)+Ca \rightarrow P3 \ni +P(Ca+Si)).

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», а также в рамках интеграционной программы УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах», при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00513 и 10-05-00326.

Литература

Cocherie A., Albarede F. An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite // Geoch.Cosmoch. Acta. 2001. V. 65. N. 24. P. 4509–4522.

Montel J-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet Ch., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol. 1996.V. 131. P. 37–53.

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. 30. P. 247–253.

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 // Sed.Geol. 1991. V. 75. P. 141–147.