

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА МОНАЦИТОВ НА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ SX 100 (Cameca)

В. В. Хиллер, Ю. В. Ерохин

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, hilvervit@mail.ru

Монацит является безводным фосфатом редкоземельных элементов с общей формулой – (REE)PO₄. По преобладанию какого-либо лантаноида в составе фосфата выделяют отдельные минеральные виды. На данный момент в монацитовом ряду установлено четыре минерала: монацит-(Ce), -(La), -(Nd) и -(Sm). Монацит часто содержит изоморфные примеси ThO₂ (до 32 %), Y₂O₃ (до 5 %), а также UO₂ (до 7 %), ZrO₂, иногда CaO, SiO₂, SO₃. В качестве акцессорного минерала встречается практически во всех кислых и щелочных магматических породах, кроме того, фосфат отмечался в метаморфических, метасоматических и осадочных (как переотложенный минерал) породах.

Проведение микрозондового анализа монацита во всех отношениях является сложной аналитической задачей. Это связано с тем, что данный минерал характеризуется высокой изоморфной емкостью, как в позиции лантаноидов, так и в позиции фосфора. Из этого возникает необходимость определять в монаците количественные содержания около 20–25 элементов; это влечет за собой ряд методических сложностей, обусловленных эффектами селективного поглощения и возбуждения рентгеновского излучения, вызывающими соответствующие межэлементные влияния и сложные зависимости интенсивностей линий от содержания определяемых элементов в пробе. Из-за большого числа анализируемых элементов увеличивается время проведения анализа (в частности, нашем случае до 10 минут на одну точку), что в некоторых случаях приводит к интенсивному выгоранию минерала.

Для изучения состава монацитов нами использовались полированные шлифы из образцов апогранитных метасоматитов Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня, в которых фосфат достаточно широко распространен. Исследовались монациты из карбонатной породы (обр. Ш-1006, ан. 1–3) и слюдита (обр. Ш-51/1, ан. 4–7). Анализ выполнялся на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 фирмы Cameca; условия измерения: давление в камере образцов 6×10^{-4} Па, давление в области электронной пушки 2.3×10^{-6} Па, давление в кристалл-дифракционных (волновых) спектрометрах 9 Па, ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 200 нА, диаметр пучка электронов на образце 2 мкм. В качестве эталонов использовался металлический торий, уранинит, пироп, ксенотим, монацит-(Ce), монацит-(La), Pb₂P₂O₇, монацит-(Nd), монацит-(Sm), Ca₂P₂O₇, EuPO₄, PrPO₄, TbPO₄, DyPO₄, ErPO₄, GdPO₄, TmPO₄, YbPO₄, HoPO₄, SrSO₄. M_{β} линия была использована для U (LPET кристалл) и M_{α} линии для Pb и Th (LPET и PET кристаллы соответственно). Для Y выбрана L_{α} линии на PET, а L_{α} линии Ce, La, Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, и L_{β} линии Pr, Sm, Gd, Ho измерялись на LIF. Для Ca, P, S и Fe, K_{α} линии были измерены на PET, PET, PET и LIF соответственно. Время набора импульсов на пиках аналитических линий в два раза больше, чем время набора импульсов фона с двух сторон от пика и составляли 300 с для U и Th, 200 с для Y, 100 с для Pb, 10 с для La и 20 с для остальных элементов – Ce, Nd, Pr, Ca, P, Eu, Sm, Tb, Fe, Dy, Er, Gd, Tm, Yb, Ho, S. Рассчитанные пределы обнаружения составляют (в ppm): 235 для U, 508 для Th, 118 для Y, 162 для Pb, 1340 для La, 863 для Ce, 808 для Nd, 1467 для Pr, 106 для Ca, 118 для P, 750 для Eu, 1740 для Sm, 840 для Tb, 382 для Fe, 960 для Dy, 920 для Er, 3950 для Gd, 948 для Tm, 1026 для Yb, 1856 для Ho, 130 для S. Стандартное отклонение (в мас. %) колеблется: от 0.07 до 0.46 для Th; от 0.40 до 0.42 для La; от 0.44 до 0.48 для Ce; от 0.22 до 0.24 для Nd; от 0.01 до 0.02 для Ca; от 0.34 до 0.36 для Gd; от

0.15 до 0.16 для Ho; от 0.01 до 0.02 для S; 0.02 для U, Y; 0.01 для Pb; 0.18 для Pr; 0.17 для P; 0.16 для Sm; 0.07 для Tb; 0.03 для Fe; 0.08 для Dy, Er, Tm, Eu, Yb.

Данные микронзондового анализа позволяют отнести монацит к цериевой разновидности (Ce_2O_3 резко преобладает над другими лантаноидами и варьирует от 27 до 31 мас. %, см. табл.). В целом, составы монацитов из разных породах сходны, при этом отмечаются значимые вариации содержания тория: так, в монаците из карбонатных пород количество ThO_2 не превышает 1.6 мас. %, а в фосфате из слюдитов – варьирует от 3.4 до 8.2 мас. % (в последнем случае высокие концентрации тория напоминают монациты из гранитоидов и карбонатитов [Вахрушева и др., 2003; Веа, 1996; Nage et al., 2002 и др.]). Установленные вариации составов шабровских монацитов, возможно, связаны с вариациями составов субстрата пород, по которым развивались метасоматические процессы.

Таблица

Химический состав (в мас. %) монацитов из Шабровского месторождения

Эл-ты	1	2	3	4	5	6	7
P_2O_5	29.74	29.74	30.25	28.32	29.42	29.15	29.23
SO_3	0.73	0.70	0.21	0.06	0.14	0.20	0.19
CaO	0.98	1.20	0.59	0.93	0.72	0.74	0.85
FeO	–	–	–	0.04	–	0.05	–
Y_2O_3	1.15	1.12	0.96	0.83	0.89	0.56	0.86
La_2O_3	14.14	14.38	14.35	14.93	14.55	15.57	14.12
Ce_2O_3	30.36	30.69	30.57	27.53	29.35	30.66	29.64
Pr_2O_3	3.53	3.41	3.51	3.21	3.30	3.37	3.30
Nd_2O_3	14.85	14.20	14.66	12.82	13.27	12.84	13.13
Sm_2O_3	0.86	0.75	0.89	0.86	0.92	0.77	0.85
Eu_2O_3	1.17	1.10	1.20	1.00	1.03	0.95	1.00
Gd_2O_3	1.25	1.13	1.60	0.91	1.27	1.07	1.14
Tb_2O_3	0.02	–	–	–	0.05	–	0.05
Dy_2O_3	0.20	0.10	0.18	–	–	–	–
Ho_2O_3	0.12	–	0.03	–	0.03	0.02	0.09
Er_2O_3	–	0.01	0.11	–	0.01	–	0.03
Tm_2O_3	0.27	0.19	0.22	0.22	0.20	0.15	0.18
Yb_2O_3	0.01	0.01	0.02	0.02	–	0.03	–
PbO	–	–	0.02	0.08	0.04	–	0.07
ThO_2	0.90	1.07	1.02	8.20	4.51	3.35	5.30
UO_2	0.05	0.14	0.06	0.10	0.07	–	–
Сумма	100.33	99.94	100.45	100.05	99.77	99.48	100.13

Примечание: 1–3 – монацит из карбонатной породы, 4–7 – монацит из слюдита.

В процессе измерений выявился ряд методических проблем, в частности, содержания части лантаноидов были завышены относительно других. Содержание Tb, Er, Yb и Ho ниже их пределов обнаружения, что свидетельствует о наложении линий. Для анализа монацитов при определении положения ($\sin \theta$) фона с двух сторон от положения пика лантаноидов мы руководствовались литературными данными, однако проверка этих данных обнаружила завышения содержания Eu, Gd, Tm в эталонных образцах PrPO_4 , TbPO_4 и SmPO_4 (искусственных фосфатов РЗЭ), соответственно. Для решения этой проблемы нами впоследствии при выборе положений фона определяемых элементов были детально прописаны спектры на пяти кристалл-дифракцион-

ных спектрометрах и учтены межэлементные влияния, после чего внесены поправки в расчет содержания некоторых лантаноидов.

Ранее [Ерохин и др., 2004] химизм данных монацитов был изучен с использованием микроанализатора JXA-733 с энергодисперсионной приставкой Inca200 (Oxford Instruments) (ИМин УрО РАН), предел обнаружения элементов на которой составлял 0.15–0.30 %; это не позволило выполнить корректные оценки состава минерала (суммы варьировали от 88 до 95 %).

Таким образом, в результате работы модифицирована методика анализа монацитов; она дает возможность получать высококачественные анализы фосфата и с наименьшей погрешностью выполнять работы в рамках химического датирования монацита (химический изохронный метод). Возможности полученной методики проиллюстрированы на примере анализа проб шабровских монацитов, для последних установлены вариации составов, что, возможно, связано с различием субстрата пород.

Работа выполнена в рамках программ РАН № 14 «Научные основы рационального природопользования» и № 20 «Создание и совершенствование методов химического анализа» и при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-05-01023а, 09-05-00513а).

Литература

Вахрушева Н. В., Шагалов Е. С., Ерохин Ю. В., Сустанов С. Г. Монацит-(Ce) из гранитных пегматитов жилы Южная (Адуйское пегматитовое поле) // Вестник Уральского отделения Минералогического Общества РАН. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2003. № 3. С. 5–9.

Ерохин Ю. В., Прибавкин С. В., Шагалов Е. С. Монацит-(Ce) из Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня (Средний Урал) // Уральская минералогическая школа–2004. Материалы Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2004. С. 80–81.

Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts // Journal of Petrology. 1996. V. 37. №. 3. P. 521–552.

Nage G., Draganits E., Demeny A., Panto G., Arkai P. Genesis and transformation of monazite and rhabdophanite during medium grade metamorphism: examples from the Sopron Hills, Eastern Alps // Chemical Geology, 2002. № 191. P. 25–46.