



***In situ* електронносондово датиране на монацити от Игралещенския и Клисурския гранити**

¹М. Тарасов, ¹Е. Тарасова, ¹И. Пейчева, ²А. фон Квадт

¹Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София; e-mail: mptarassov@clmc.bas.bg, etarassova@clmc.bas.bg, ipeytcheva@clmc.bas.bg

²Институт по изотопна геология и минерални ресурси, ETH-Цюрих, Швейцария; e-mail: quadt@erdw.ethz.ch

Теоретичните основи и техниката на Th-U-Pb датиране на монацит (Ce,La,Y,Th)[PO₄] с помощта на електронносондов микроанализ са разработени към средата на 90-те години на XX век от изследователски групи в Япония с ръководител К. Сузуки, университет в Нагоя, и Франция с ръководител Дж. Монтел, университет в Клермон-Феран. Методът представлява модерен *in situ* вариант на т.н. „химично датиране” (Фор, 1989) и включва измерване на концентрациите на Th, U и Pb и решаване на уравнение, свързващо съдържанието на радиогенното олово с концентрациите на Th и U, коефициентите на радиоактивния разпад на техните изотопи и времето (Montel *et al.*, 1996). Електронносондовото датиране се характеризира с: (1) висока локалност (2-3 μm), недостижима за други методи; (2) експресност; (3) методът е сравнително евтин и може да бъде приложен при използване на конвенционални електронномикроскопски апарати, снабдени с WDS-спектрометри. Той може да бъде приложен за всеки минерал, съдържащ U, Th и радиогенно олово в количества, надвишаващи съответните за всеки елемент предели на откриваемостта чрез електронносондов микроанализ. Монацитът е най-подходящият обект за изследване поради: (1) широкото си разпространение като акцесорен минерал в магматични и метаморфни скали; (2) повишените съдържания в него на актиноидни елементи и особено на Th – до 15 wt.%; (3) пренебрежимо ниските (почти нулеви) съдържания на нерадиогенно олово; (4) почти пълното отсъствие на дифузионни процеси при температури <700°C; (5) относително голямата устойчивост на минерала при постмагматичните процеси.

Съществуват принципни положения при прилагането на метода на електронносондовото датиране, които са общи за всякакъв тип електронномикроскопска техника. Към тях се отнасят напр. препоръките на

Scherrer *et al.* (2000), които обхващат широк диапазон от проблеми – от пробоподготовката и определянето на редкоземни елементи (REE) до микросондовото датиране, или оценките на точността и правилността на метода според Hanchbar, Donovan (2004). Но всяка апаратура се нуждае от разработване на специфични подходи и методики (аналитичен протокол), отчитащи техническите ѝ особености.

Настоящата работа обобщава първите резултати от адаптацията на наличната в ЦЛМК-БАН електронномикроскопска апаратура за целите на електронносондовото датиране, апробирано върху монацити от Игралещенския (Огражден планина) и Клисурския (Западна Стара планина) гранитоиди (Tarassov *et al.*, 2004). Проблемът се разработва в рамките на съществуващия в плана на ЦЛМК проект „Кристалохимия, дефектна структура и микросондово датиране на аланити и монацити от магмени и метаморфни скали” с частично финансиране от НС „Научни изследвания” към МОН (Договор № НЗ-1304/03). Получените датировки са съпоставени с данни от изотопни изследвания, извършени в Института по изотопна геология и минерални ресурси в Цюрих, Швейцария. Използвани са два метода: (1) прецизен „конвенционален” U-Pb метод ID-TIMS, и (2) локален *in situ* LA-ICPMS. Образци за LA-ICPMS и електронносондовото датиране са подготвени чрез включване в епоксидна смола и по-нататъшно полиране на зърна от монацит, извлечени от изкуствен шлик на два образеца - № А7 (Игралещенски гранит) и № А135 (Клисурски гранит).

Методичен подход

ЦЛМК разполага със сканиращ електронен микроскоп Philips 515 SEM, снабден с аналитична система WEDAX-3A, която включва два спектрометра – EDAX (енергийнодисперсионен, EDS) и WDX-2A

(вълноводисперсионен, WDS). Спектрометърът WDX-2A съдържа 4 кристала, разположени в револверна глава: (1) LiF, (2) PET, (3) TAP и (4) LOD, от които за целите на изследването се използват LiF и PET. Особено на апаратурата е, че по едно и също време WDS-спектрометърът позволява измерване само на една рентгенова линия. Това означава, че стабилността на прибора, както и коректната поправка на дрейфа му, имат критично значение за правилната оценка на абсолютната възраст.

Аналитични условия

Избор на рентгенови линии. Качествените EDS и WDS-анализи на монацити от Игралищенските граници показват, че в състава им присъстват следните елементи: Si, Y, P, Th, U, Pb, Ca, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb. С отчитане на стойността на λ (Å) и вида на използвания кристал-анализатор са избрани следните аналитични рентгенови линии, разделени в три групи: (1) PK α , SiK α , CaK α и YL α_1 ; (2) ThM α_1 , UM β_1 и PbM α_1 ; (3) LaL α_1 , CeL α_1 , PrL β_1 , NdL β_1 , SmL β_1 , GdL β_1 , TbL α_1 , DyL α_1 , HoL β_1 , ErL β_1 и YbL α_1 .

Стандарти. Използвани са стандарти на швейцарската фирма Astimex, както следва: минерали – диопсид (за Si, Ca), апатит (за P), галенит (за Pb); метали – Th, U, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb; флуориди на REE – LaF₃, CeF₃, PrF₃, NdF₃.

Ускоряващо напрежение и ток. С цел повишаване предела на откриваемостта на Th, U и Pb (т.е. увеличаване на съотношението пик/фон) и подобряване статистиката на броене на рентгенови фотони бяха избрани повишени стойности на напрежението ($U_0 = 25$ kV) и тока ($i = 150$ nA).

Време на набиране на сигнала. Изборът на този параметър за всяка рентгенова линия е съобразен със следните предварителни предпоставки: (1) разумно време на набиране за всички елементи от матрицата на монацита (без Th, U, Pb) със сумарна относителна статистическа грешка $2\sigma < 2\%$; (2) статистически обосновано време на набиране на сигнали от Pb и U, позволяващо достоверно определяне на съдържанието

на Pb и U до 0,02 wt.% (200 ppm) при относителна статистическа грешка $2\sigma < 10\%$.

Аналитични протоколи и стратегия на измерване

Реалното време за един анализ на всички компоненти на монацита е около 3,0-3,5 часа. Това налага търсенето на по-кратки и едновременно приемливи по точност подходи в анализа, както и задължителното отчитане на дрейфа на прибора. Изхождайки от тези предпоставки са разработени и използвани 2 аналитични протокола: (1) „пълен химичен анализ”, и (2) „непълен химичен анализ” (определяне само на Th, U и Pb). Във втория протокол матричните ефекти върху интензитетите на линиите ThM α_1 , UM β_1 и PbM α_1 се отчитат чрез използване на състава на „среден монацит” от дадено интрузивно тяло или на хипотетичен такъв от дадения тип скали. Направените изследвания показват, че дрейфът на PET-кристала, използван за измерване на ThM α_1 , UM β_1 и PbM α_1 , има особено критично значение и при двата протокола. За отчитането му се прилага подходът, предполагащ извършване на редуващи се измервания на референтен образец, неизвестен образец и стандарт, при което и стандартът, и референтният образец представляват един и същ минерал/метал. Напр. при измерване на ThM α_1 в монацит е използван метален Th и като стандарт, и като референтна проба, при което дрейфът на прибора се проследява по интензитета на ThM α_1 в последната. За всички рентгенови линии, измервани с LiF кристал, поправките на дрейфа на прибора се изчисляват на базата на получените интензитети на FeK α в референтната проба – хематит.

В табл. 1 са представени резултатите, получени след обработка на данните от един и същ експеримент с прилагане на различни аналитични протоколи. Добре се вижда, че възрастовите определения при „пълен анализ” и „непълен анализ” (при използване на матрични ефекти от „среден монацит”) не се различават в рамките на посочената статистическа грешка. Това дава основание да се приеме, че за наличната в ЦЛМК апаратура, позволяваща измерване само на

Таблица 1. Сравнение на електронносондови датировки на монацит от Игралищенски гранит, получени при различни аналитични протоколи

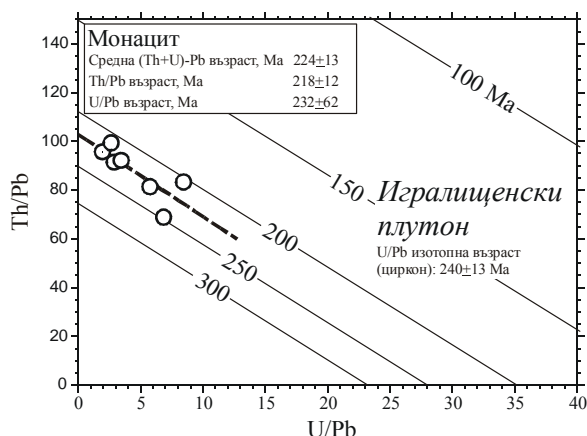
Елемент (възраст)	„Пълен анализ”	„Th, U, Pb анализ” (матрица – „среден монацит” от Игралище)	„Th, U, Pb анализ” (матрица - CePO ₄)
U, wt. %	0,158±0,004	0,159±0,004	0,173±0,004
Th, wt. %	5,032±0,031	5,071±0,031	5,583±0,034
Pb, wt. %	0,055±0,003	0,055±0,003	0,065±0,003
U/Pb	2,87	2,89	2,66
Th/Pb	91,49	92,20	85,89
Възраст, Ma	223±12	221±12	238±12

една рентгенова линия по едно и също време, по-целесъобразно е използването на съкратения протокол – т.е. определяне само на Th, U и Pb.

Апробирание на метода за електронносондова датировка върху монацити от Игралещенския и Клисурския гранити

Монацити от Игралещенския гранит

Изотопните ID-TIMS изследвания показват, че монацитите от проба А-7 са дискордантни с привидни Pb/U възрасти от 170 до 223 Ма, което е свързано със загуби на олово при наложени по-късни хидротермални процеси. Възрастта на кристализация, получена по горно пресичане с конкордията е $\cong 240$ Ма. Получените Th-U-Pb електронносондови датировки на монацитите показват вариации в диапазона 210-247 Ма (табл. 2), което може да се приеме, добро съответствие с изотопната възраст. По-високите стойности на възрастите, получени с помощта на електронносондова датировка, могат да се свържат с това, че в сумарното радиогенно олово максималния принос има торогенното олово (вж. в табл. 2, че Th \gg U), което вероятно е слабо засегнато от по-късните събития. Графичното представяне на данните от електронносондовите определения на Th, U и Pb в монацити от Игралещенския гранити в координатната система (Th/Pb) vs. (U/Pb) (подходът на Cocherie, Albarede, 2001) показва много добро групиране на точките успоредно на изохрони 200 и 250 Ма (фиг. 1). Това позволява да се определят „чистите” Th/Pb и U/Pb възрасти, равни съответно на 218 ± 12 и 232 ± 62 Ма.

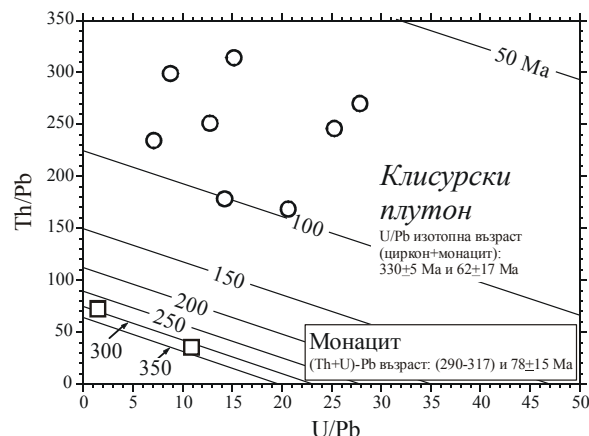


Фиг. 1. Th/Pb vs. U/Pb разпределение на монацити от Игралещенския плутон. С числа са маркирани съответните изохрони.

Монацити от Клисурския гранит

Те са изследвани с помощта на методите ID-TIMS и LA-ICPMS. Данните от ID-TIMS показват, че монацитите от проба А135 са също дискордантни, като възрастта по горното пресичане (с включване на точките и на дискордантния циркон) с конкордията е

330 ± 5 Ма (интерпретирана като възраст на магматична кристализация), а долното пресичане маркира алпийско събитие (62 ± 17 Ма). Възрастите, определени с LA-ICPMS, варират в малки граници (60-66 Ма) и съответстват на ID-TIMS-данните за възрастта по долно пресичане, информативна за времето на наложения процес. Резултатите от електронносондовите датировки, приведени в табл. 3, също показват две групи възрасти: 290-317 Ма (само 2 определения) и 63-101 Ма (8 определения), което може да се смята за добро съответствие с изотопните данни. Наличието на два типа монацитови състави и възрасти добре се вижда и на фиг. 2. Трябва да се отбележи, че високите съдържания на Th (до ~ 14 wt.%) и U (до ~ 1 wt.%) в изследваните монацити позволиха да бъдат датирани и „по-младите” възрасти (< 100 Ма), без да се използват специални методични разработки в електронносондовото датиране.



Фиг. 2. Th/Pb vs. U/Pb разпределение на монацити от Клисурския плутон.

Заклучение

В резултат на проведеното изследване са получени следните резултати:

(1) Направена е успешна адаптация на наличната електронномикроскопска техника в ЦЛМК (сканиращ електронен микроскоп Philips 515 SEM, снабден с аналитична система WEDAX-3A, която включва EDAX-9100 енергийнодисперсионен и WDX-2A вълноводисперсионен спектрометри) за целите на електронносондовото датиране. Показано е, че апаратурата е по-целесъобразно да се използва в режими на съкратени аналитични протоколи.

(2) Успешно са проведени първите датировки на монацити от Игралещенския и Клисурския гранити, контролирани от изотопните методи (ID-TIMS и LA-ICPMS).

(3) Показано е, че независимо от дискордантността на изследваните монацити, приложената методика на електронносондово датиране дава напълно приемливи резултати.

Таблица 2. Електронносондово датиране на монацити от Игралещенски гранит

Проба/зърно	Th \pm 2 σ , wt.%	U \pm 2 σ , wt.%	Pb \pm 2 σ , wt.%	Age \pm 2 σ , Ma
A7"А"периф.1	5,086 \pm 0,031	0,160 \pm 0,004	0,056 \pm 0,003	225 \pm 12
A7"А"център"	5,668 \pm 0,033	0,166 \pm 0,005	0,059 \pm 0,003	219 \pm 12
A7"А"периф. 2"	5,607 \pm 0,032	0,149 \pm 0,004	0,057 \pm 0,003	210 \pm 11
A7"С"периф. 1"	3,383 \pm 0,025	0,128 \pm 0,003	0,037 \pm 0,002	219 \pm 14
A7"С"център"	6,209 \pm 0,035	0,441 \pm 0,006	0,076 \pm 0,003	224 \pm 10
A7"С"периф. 2"	3,941 \pm 0,027	0,393 \pm 0,006	0,057 \pm 0,003	247 \pm 12
				Средно: 224 \pm 13

Таблица 3. Електронносондово датиране на монацити от Клисурски гранити

Проба/зърно	Th \pm 2 σ , wt.%	U \pm 2 σ , wt.%	Pb \pm 2 σ , wt.%	Age \pm 2 σ , Ma
A135-1"център"	8,204 \pm 0,044	0,654 \pm 0,008	0,046 \pm 0,002	101 \pm 5
A135-1"периф"	10,311 \pm 0,050	0,312 \pm 0,005	0,044 \pm 0,002	87 \pm 5
A135-2	5,399 \pm 0,035	0,557 \pm 0,007	0,020 \pm 0,002	63 \pm 5
A135-3	10,046 \pm 0,049	0,510 \pm 0,007	0,040 \pm 0,002	77 \pm 5
A135-4	8,165 \pm 0,044	0,393 \pm 0,006	0,026 \pm 0,002	63 \pm 5
A135-5	13,754 \pm 0,059	0,403 \pm 0,006	0,046 \pm 0,003	69 \pm 4
A135-7"център"	7,077 \pm 0,040	0,867 \pm 0,009	0,042 \pm 0,002	96 \pm 5
A135-7"периф"	9,839 \pm 0,049	1,011 \pm 0,009	0,040 \pm 0,002	69 \pm 4
				Средно: 78 \pm 15
135-8	3,195 \pm 0,026	0,064 \pm 0,002	0,044 \pm 0,002	290 \pm 19
135-9	2,344 \pm 0,022	0,719 \pm 0,009	0,066 \pm 0,003	317 \pm 14

В заключение следва да се отбележи, че са налице големи перспективи за прилагането и понататъшното развитие в България на методиката на електронносондово датирането с включване в изследванията и на други аксесорни минерали, като аланита и циркона.

Литература

- Фор, Г. 1989. *Основы изотопной геологии*. - Москва, Мир, 590 с.
- Cocherie, A., F. Albarede. 2001. An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 24, 4509-4522.
- Hanchar, J. M., J. J. Donovan. 2004. An assessment of precision and accuracy of electron microprobe dating of monazite. - *Microsc. Microanal.* 10 (Suppl. 2), 900-901.
- Montel, J.-M., S. Foret, M. Veschambre, Ch. Nicollet, A. Provost. 1996. Electron microprobe dating of monazite. - *Chemical Geology*, 131, 37-53.
- Scherrer, N. C., M. Engi, E. Gnos, V. Jakob, A. Liechti. 2000. Monazite analysis: from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. - *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 80, 93-105.
- Tarassov, M., E. Tarassova, I. Peytcheva, A. von Quadt. 2004. Th-U-Pb electron microprobe age dating of monazite from Igralishte and Klissure granites: preliminary data. - In: Proc. *Annual Scientific Conference of the BGS „Geology 2004”*, December 16-17, Sofia, 86-88.