
**МИНЕРАЛЫ-КОНЦЕНТРАТОРЫ
d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ:
ЛОКАЛЬНЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
И ЛА-ИСП-МС ИССЛЕДОВАНИЯ
СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ,
ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**



ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ИМ. АКАДЕМИКА А. Н. ЗАВАРИЦКОГО
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Серия «Аналитика – наукам о Земле»



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2020

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ИМ. АКАДЕМИКА А. Н. ЗАВАРИЦКОГО
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Серия «Аналитика – наукам о Земле»

**Минералы-концентраты d- и f-элементов:
локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС
исследования состава, структуры и свойств,
геохронологические приложения**

Монография

Под редакцией академика РАН Вотякова С.Л.



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2020

УДК 550.4+543.4
ББК 26.301+24.4
М61

Серия «Аналитика – наукам о Земле»
Серия основана в 2011 г.

Минералы-концентраты d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения : монография / Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, | Д.А. Замятин, М.В. Червяковская, Е.А. Панкрушина; под ред. Вотякова С.Л.; Ин-т геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2020. — 424 с. – (Аналитика – наукам о Земле)

В монографии представлен ряд развитых авторами локальных спектроскопических и ЛА-ИСП-МС методик исследования структуры и свойств минералов, их элементного и Lu-Hf, U-Pb, Sr, Sm-Nd изотопного состава, перспективных при решении задач фундаментальной и прикладной физики и химии минерального вещества. Описаны метрологические параметры, рассмотрена процедура выбора и аттестации внутрилабораторных образцов сравнения, проанализированы вопросы применения методик для исследования минералов-концентратов переходных, редкоземельных и радиоактивных d- и f-элементов и включений в них с пространственным разрешением 1-10 микрометров – электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской эмиссионной спектроскопии с электронным возбуждением, дифракции обратно-рассеянных электронов, рентгеновской фотоэлектронной, конфокальной рамановской, в том числе температурно-зависимой, инфракрасной, люминесцентной и радиоспектроскопии, а также ЛА-ИСП-МС. Описаны алгоритмы комплексного исследования, в том числе на основе совместного анализа изображений зерен минералов и данных их гиперкартирования разными спектроскопическими методами; отработаны приемы статистического анализа больших массивов данных, получаемых при варьировании температуры наблюдения или координат аналитической точки на зерне. Для U, Th-содержащих циркона, титаниита, монацита, апатита получены новые данные о закономерностях радиационного разупорядочения и вторичного преобразования структуры; с привлечением неэмпирических расчетов проанализирована роль Si-, P- и катионной подрешеток в формировании отклика структуры на радиационное воздействие; определена последовательность преобразований ближнего порядка и электронного строения с ростом накопленной радиационной дозы в масштабе геологических времен. Для минералов шпинели, лизардита и гипса проанализированы эффекты разупорядочения при варьировании химического состава и дегидратации. Намечены перспективы использования локальных спектроскопических и ЛА-ИСП-МС методик для решения минералогических и геохронологических задач.

Монография предназначена для минералогов, кристаллохимиков, геохронологов, специалистов в области материаловедения минерального вещества.

Рекомендовано к изданию решением
Ученого совета Института геологии и геохимии УрО РАН

Рецензенты:
чл.-к. РАН, д.х.н. Еремин Н.Н., МГУ
проф. РАН, д.г.-м.н. Зедгенизов Д.А., ИГМ СО РАН

Авторы: Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А.

*Работа выполнена и публикация монографии осуществлена в рамках гранта
Российского научного фонда (проект №16-17-10283)*

«Analytics to Earth Sciences» series
The series was founded in 2011

Mineral concentrators of d- and f-elements: local spectroscopic and LA-ICP-MS studies of the composition, structure and properties, geochronological applications : monograph / Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Chervyakovskaya M.V., Pankrushina E.A.; edited by Votyakov S.L., RAS Academician; A. N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. – Novosibirsk: SB RAS Publishing House, 2020. — 424 p. (Analytics to Earth Sciences)

The monograph presents a number of original local spectroscopic and LA-ICP-MS techniques to study the structure and properties of minerals, their elemental and Lu-Hf, U-Pb, Sr, Sm-Nd isotopic composition, which are promising in solving problems of fundamental and applied physics and chemistry of mineral matter. The metrological parameters are described, the procedure for the selection and certification of intralaboratory reference samples is reviewed. The application of methods for the study of mineral concentrators of transition, rare-earth and radioactive d- and f-elements and their inclusions with a spatial resolution of 1-10 micrometers are analyzed. The methods include electron probe X-ray spectral microanalysis, X-ray emission spectroscopy with electronic excitation, diffraction of back-scattered electrons, X-ray photoelectron and confocal Raman spectroscopy, i.e. temperature-dependent, infrared, luminescence spectroscopy and ESR, as well as LA-ICP-MS. Algorithms for integrated research are described, including those based on joint analysis of mineral grain images and their hypermapping by different spectroscopic techniques. Methods for statistical analysis of large data sets obtained by varying the observation temperature or the coordinates of the analytical point on the grain have been mastered. For U, Th-containing zircon, titanite, monazite, and apatite, new data have been obtained on the regularities of radiation disordering and secondary structural transformation. Using ab initio calculations, the role of Si-, P- and cationic sublattices in the formation of the structure response to radiation exposure is analyzed. The sequence of short-range order and electronic structure transformations with an increase in the accumulated radiation dose in the geological time scale is determined. For spinel, lizardite, and gypsum minerals, the disordering effects with varying chemical composition and dehydration are analyzed. The prospects of using local spectroscopic and LA-ICP-MS techniques to solve mineralogical and geochronological problems are outlined.

The monograph is intended for mineralogists, crystal chemists, specialists in materials science and geochronology.

Recommended for publication by decision
of the Scientific Council of A. N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences

Reviewers:

Eremin N.N., RAS Corresponding Member, D. Sc., Moscow State University
Zedgenizov D.A., RAS prof., D. Sc., IGM SB RAS

Authors: Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Chervyakovskaya M.V., Pankrushina E.A.

*The work was completed and the publication of the monograph was carried out within the framework of the Russian Science
Foundation grant No. 16-17-10283*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых сокращений	12
Введение	13
Глава 1. Микроаналитические методики исследования состава, структуры и свойств минералов: усовершенствование, развитие, апробация.	19
1.1. Электронно-зондовый микроанализ циркона и монацита	20
1.1.1. Микроанализ легких элементов F, O, воды и примесей переходных d- и f-элементов в цирконе	24
1.1.2. Определение следовых содержаний РЗЭ в цирконе.	33
1.1.3. Учет нелинейности фона при микронзондовом анализе следовых содержаний Pb в монаците	35
1.2. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия с электронным возбуждением в исследовании валентного состояния Fe в хромшпинели и радиационных повреждений в цирконе	38
1.2.1. Определение валентного состояния Fe в хромшпинели по данным анализа рентгеновских эмиссионных спектров Fe $L_{\alpha, \beta}$	40
1.2.2. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия Si K_{β} -линии в исследовании радиационных повреждений циркона	52
1.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) высокого разрешения для исследования структуры кислородной подрешетки силикатных минералов.	58
1.4. Дифракция обратно-рассеянных электронов для определения фазового состава и пространственной ориентации микровключений в минералах	64
1.5. Конфокальная рамановская спектроскопия для исследования структуры и свойств минералов-концентраторов d- и f-элементов: современное состояние, методические приемы, метрологические параметры	72
1.5.1. Основные тренды применения РС в минералогии, параметры рамановских спектров и их физическая интерпретация	72
1.5.2. Методика измерения рамановских спектров и оценка их метрологических параметров	75
1.6. Температурно-зависимая рамановская спектроскопия в исследовании динамики решетки минералов.	82
1.7. Статистические методы обработки и анализа больших массивов спектроскопических данных для минералов	90
1.8. Рамановская спектроскопия для анализа состава флюидных включений в минералах.	101
1.9. ИК-спектроскопия для количественного определения содержания ОН-групп в номинально безводных минералах	112
1.10. JPD-анализ BSE- и CL-изображений зерен циркона как основа для исследования их текстуры с высоким пространственным разрешением	119
1.11. Алгоритм комплексного применения локальных методик спектроскопии твердого тела для решения минералогических и геохронологических задач.	126
1.12. Квантово-химический кластерный ab initio метод X_{α} -дискретного варьирования для расчета электронной структуры и спектроскопических параметров минералов.	130

Глава 2. ЛА-ИСП-МС методики анализа химического и изотопного состава минералов:

усовершенствование, развитие, апробация	133
2.1. Анализ изотопного состава U-Pb в цирконе	135
2.1.1. Анализ изотопного состава U-Pb на ИСП-МС Neptune с ЛА приставкой NWR 213	135
2.1.2. Анализ изотопного состава U-Pb на ИСП-МС NexION с ЛА приставкой NWR 213	148
2.2. Анализ изотопного состава Lu-Hf в цирконе	158
2.3. Анализ изотопного состава Sm-Nd и Sr в ряде фосфатов и силикатов	165
2.3.1. Анализ изотопного состава Sr	165
2.3.2. Анализ изотопной Sm-Nd-системы	166
2.4. Анализ микроэлементного состава минералов	171
2.4.1. Анализ микроэлементного состава минералов на ИСП-МС NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213	172
2.4.2. Анализ микроэлементного состава минералов на ИСП-МС ELAN 9000 с ЛА приставкой LSX-500	175
2.5. Апробация ЛА-ИСП-МС методик для решения изотопно-геохимических и геохронологических задач	183
2.5.1. Циркон из кимберлитов (Якутия)	183
2.5.2. Циркон алмазоносных россыпей рек Молодо и Эбелях (Якутия).	189
2.5.3. Циркон гранодиоритов Таловской интрузии (Воронцовский террейн, Восточная Сарматия)	193
2.5.4. Циркон неогаргейских риолитов и гранитов Курского блока (Восточная Сарматия)	194
2.5.5. Цирконы из метапелитовых гранулитов Курско-Бесединского домена Курского блока	195
2.5.6. Циркон из высокомагнезиального диорита Челябинского массива (Южный Урал).	198

Глава 3. Циркон: состав, зональность, динамика решетки, радиационные повреждения

и вторичные преобразования	205
3.1. Циркон: современное состояние исследований	205
3.2. Структура, дефектность, электронное строение, динамика решетки и люминесцентные свойства радиационно-поврежденного циркона.	213
3.2.1. Химический состав, структурно-химическая однородность, оценки степени радиационного повреждения по данным ЭЗМА и рамановской спектроскопии	213
3.2.2. Ближний порядок и электронная структура радиационно-поврежденного циркона по данным РФЭС.	218
3.2.3. Эволюция типа и структуры парамагнитных центров с ростом степени радиационного повреждения циркона	228
3.3. Структура, свойства и химическое датирование вторично-преобразованных цирконов	230
3.4. Внутрилабораторные образцы сравнения циркона из кимберлитов и карбонатитов для микроаналитических методик: состав, структурно-химическая однородность, спектроскопические свойства	245
3.4.1. Циркон кимберлитов (Якутия)	245
3.4.2. Циркон карбонатитов (Северная Австралия)	246
3.4.3. Синтетический керамический золь-гель циркон	253
3.5. Титанит: состав, спектроскопические свойства, химическое и радиационное разупорядочение, фазовые переходы.	263
3.6. Апробация локальных спектроскопических методик для решения минералогических и геохронологических задач	273
3.6.1. Циркон гранитных пегматитов Шарташской рудогенерирующей интрузии (Средний Урал): текстура, состав, свойства, неизотопное микрозондовое датирование	273
3.6.2. Циркон лептинитов Талдыкского блока Мугоджар (Казахстан): текстура, состав, свойства, изотопное U-Pb-датирование	280

Глава 4. Монацит, апатит: состав, зональность, радиационное и химическое разупорядочение структуры	299
4.1. Физико-химические свойства монацита: современное состояние исследований	299
4.2. Эффекты химического и радиационного разупорядочения в атомной и электронной структуре монацита по данным РФЭС и неэмпирических расчетов	304
4.2.1. Структура радиационно-поврежденного монацита по данным рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии	305
4.2.2. Ближний порядок и электронная структура монацита по данным РФЭС	307
4.2.3. Электронное строение и относительная радиационная стойкость ортофосфатов LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$)	308
4.3. Монацит Адуйского массива (Средний Урал): текстура, состав, свойства, неизотопное микронзондовое датирование	312
4.4. Структура, состав, свойства апатита: современное состояние исследований	317
4.5. F-, Cl-, OH-апатит: колебательные свойства и электронная структура PO_4 -тетраэдров, люминесценция примесных катионов	326
4.5.1. Рамановские спектры и ангармонизм колебаний PO_4 тетраэдров в апатите: влияние замещений $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{OH}$	327
4.5.2. Электронное строение PO_4 тетраэдров во фторапатите	331
4.5.3. Люминесценция Mn^{2+} в апатите: изоморфизм, механизмы свечения, индикаторное значение.	335
4.5.4. Степень вторичных преобразований, кристалличность и свойства биогенного карбонат-апатита по данным рамановской спектроскопии	340
Глава 5. Эффекты разупорядочения структуры при варьировании химического состава и дегидратации: оксиды, слоистые силикаты, кристаллогидраты (на примере шпинели, лизардита, гипса)	345
5.1. Катионное разупорядочение $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ шпинели: рамановская спектроскопия и фотолюминесценция как локальный структурный зонд	345
5.2. Минералы серпентиновой группы: особенности электронного строения по квантово-химическим расчетам	359
5.3. Фазовые переходы при дегидратации в кристаллогидратах (на примере гипса).	367
5.3.1. Физико-химические свойства гипса: современное состояние исследований.	367
5.3.2. Дегидратация и фазовые превращения в гипсе по данным терморамановской <i>in situ</i> спектроскопии	369
Заключение	379
Литература	386

CONTENTS

Introduction	13
Chapter 1. Microanalytical methods for studying the composition, structure and properties of minerals: improvement, development, testing	17
1.1. Microprobe analysis of zircon and monazite	18
1.1.1. Microprobe analysis of the light elements (F, O, water) and transition d- and f-elements in zircon	24
1.1.2. Microprobe analysis of REE in zircon	33
1.1.3. Microprobe analysis of Pb in monazite: background nonlinearity analysis	35
1.2. X-ray emission spectroscopy with electron excitation in the study of the valence state of Fe in Cr-spinel and radiation damage in zircon	36
1.2.1. Determination of Fe valent state in Cr-spinel	40
1.2.2. Analysis of the radiation damage degree in zircon	52
1.3. High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for studying the structure of the oxygen sublattice of silicate minerals using the example of zircon: methodological aspects	56
1.4. EBSD for the determining of the phase composition and spatial orientation of microinclusions in minerals.	62
1.5. Confocal Raman spectroscopy for studying the structure and properties of minerals concentrating d- and f-elements: current state, methodological techniques, metrological parameters	70
1.5.1. Main trends in the application of Raman spectroscopy in mineralogy, parameters of Raman spectra and their physical interpretation	72
1.5.2. Technics for measuring Raman spectra and evaluating their metrological parameters	75
1.6. Temperature-dependent Raman spectroscopy in the study of mineral lattice dynamics.	80
1.7. Statistical methods for processing and analyzing large spectroscopic data for minerals.	88
1.9. IR spectroscopy for the quantitative determination of OH group content in nominally anhydrous minerals	110
1.10. JPD analysis of BSE and CL images of zircon grains as a basis for studying their texture with high spatial resolution	117
1.11. Algorithm for complex application of local methods of solid state spectroscopy for solving mineralogical and geochronological problems	124
1.12. Quantum-chemical cluster ab initio method of X_α -discrete variation for calculating the electronic structure and spectroscopic parameters of minerals.	128
Chapter 2. LA-ICP-MS analysis of the chemical and isotopic composition of the minerals: improvement, development, testing	133
2.1. Analysis of U-Pb isotopic composition in zircon	135
2.1.1. Analysis of the U-Pb isotopic composition by ICP-MS Neptune and NWR 213 attachment for laser ablation.	135
2.1.2. Analysis of the isotopic composition of U-Pb by ICP-MS NexION and NWR 213 attachment for laser ablation	148
2.2. Analysis of Lu-Hf isotopic composition in zircon	158
2.3. Analysis of the isotopic composition of Sm-Nd and Sr in a number of phosphates and silicates	165
2.3.1. Analysis of the Sr isotopic composition.	165
2.3.2. Analysis of the Sm-Nd isotopic system.	166
2.4. LA-ICP-MS analysis of trace elements in minerals.	171

2.5. Approbation of LA-ICP-MS techniques for solving isotope-geochemical and geochronological problems	183
2.5.1. Zircon from kimberlites (Yakutia)	183
2.5.2. Zircon from diamond-bearing placers of the Molodo and Ebelyakh rivers (Yakutia)	189
2.5.3. Zircon from the Talovskaya intrusion granodiorites (Vorontsov terrane, Eastern Sarmatia)	193
2.5.4. Zircon from Neoproterozoic rhyolites and granites of the Kursk block (Eastern Sarmatia)	194
2.5.5. Zircons from metapelite granulites of the Kursk-Besedinsky domain of the Kursk block	195
2.5.6. Zircon from high-Mg diorite of the Chelyabinsk massif (South Urals)	198
Chapter 3. Zircon: composition, zoning, lattice dynamics, radiation damage and secondary transformations	205
3.1. Zircon: review	205
3.2. Atomic and electronic structure, defects, lattice dynamics and luminescent properties of radiation-damaged zircon.	213
3.2.1. Chemical composition, structural and chemical homogeneity, assessment of the degree of radiation damage according to EPMA and Raman spectroscopy	213
3.2.2. Short-range order and electronic structure of radiation-damaged zircon according to XPS data	218
3.2.3. Evolution of the type and structure of paramagnetic centers with an increase of radiation damage degree in zircon	228
3.3. The structure, properties and chemical dating of secondary-converted zircons	230
3.4. Intralaboratory zircon samples for microanalytical methods: composition, structural and chemical homogeneity, spectroscopic properties	245
3.4.1. Zircon of kimberlite (Yakutia).	245
3.4.2. Zircon of carbonatite (Northern Australia)	246
3.4.3. Synthetic sol-gel ceramic zircon	253
3.5. Titanite: composition, spectroscopy, chemical and radiation disordering, phase transitions.	263
3.6. Approbation of local spectroscopic techniques for solving mineralogical and geochronological problems	273
3.6.1. Zircon of granite pegmatites from the Shartash ore-generating intrusion (Middle Urals): texture, composition, properties, non-isotopic microprobe dating	273
3.6.2. Zircon of leptinites from the Taldyk block of Mugodzhar (Kazakhstan): texture, composition, properties, isotopic U-Pb-dating	280
Chapter 4. Monazite, apatite: composition, zoning, radiation and chemical disordering of the structure	299
4.1. Physico-chemical properties of monazite.	299
4.2. Effects of chemical and radiation disordering of the atomic and electronic structure of monazite according to XPS data and ab initio calculations	304
4.2.1. Structure of radiation-damaged monazite according to Raman spectroscopy and transmission electron microscopy.	305
4.2.2. Short-range order and electronic structure of monazite according to XPS data	307
4.2.3. Electronic structure and relative radiation resistance of LnPO ₄ orthophosphates (Ln = Ce, Nd, Sm)	308
4.3. Monazite of the Aduy massif (Middle Urals): texture, composition, properties and non-isotopic microprobe dating	312
4.4. Structure, composition, properties of apatite: current state of research	317
4.5. F-, Cl- and OH-apatite: vibrational properties and electronic structure of PO ₄ tetrahedra, luminescence of impurity cations	326
4.5.1. Raman spectra and anharmonicity of vibrations of PO ₄ tetrahedra in apatite: the effect of substitutions F→Cl→OH	327

4.5.2. Electronic structure of PO ₄ tetrahedra in fluorapatite	331
4.5.3. Luminescence of Mn ²⁺ in apatite: isomorphism, luminescence mechanism, indicator value	335
4.5.4. Secondary transformations, crystallinity and properties of biogenic carbonate apatite according to Raman spectroscopy data	340

Chapter 5. The effects of the structure disordering the structure with varying chemical composition and dehydration: oxides, layered silicates, crystalline hydrates

(for example, spinel, lizardite, gypsum).	345
5.1. Cationic disordering in MgAl ₂ O ₄ :Cr spinel: Raman spectroscopy and photoluminescence as a local structural probe	345
5.2. Serpentine group minerals: electronic structure according to quantum-chemical calculations . .	359
5.3. Phase transitions during dehydration in crystalline hydrates (for example, gypsum)	367
5.3.1. Gypsum: current state of research (review).	367
5.3.2. Dehydration and phase transformations in gypsum according to the data of thermoraman in situ spectroscopy	369
Conclusion	379
References	386